

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 LES OBJECTIFS ET L'ORIGINALITÉ DE LA RECHERCHE	17
1.1 Objectif 1 : Le développement d'une méthode de mesure	17
1.2 Objectif 2 : Influence des paramètres expérimentaux.....	18
1.3 Objectif 3 : Mesure de la pénétration des nTiO ₂ à travers les matériaux de gants	18
1.4 L'originalité des travaux	18
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTERATURE	21
2.1 Les matériaux	21
2.1.1 Le dioxyde de titane macroscopique et nanoscopique.....	21
2.1.2 Les liquides porteurs des nanoparticules	26
2.1.3 Les matériaux de gants de protection.....	27
2.1.3.1 Le nitrile.....	30
2.1.3.2 Le butyle	31
2.1.3.3 Le latex.....	32
2.2 La toxicité des nanoparticules de dioxyde de titane	33
2.3 Le dernier rempart contre les nanoparticules : la peau ?	36
2.4 Les travaux réalisés sur les gants de protection	39
2.5 La déformation biaxiale hors-plan	42
2.6 Le gonflement	45
2.6.1 La solubilité	45
2.6.2 Rappel sur les lois de la diffusion	46
2.6.3 Détermination des coefficients de diffusion	48
CHAPITRE 3 LA MÉTHODOLOGIE	51
3.1 Les matériaux	51
3.1.1 Les nanoparticules de dioxyde de titane	51
3.1.2 Les gants de protection	52
3.1.3 Les liquides porteurs des nanoparticules	53
3.2 Le montage expérimental	53
3.3 Le protocole expérimental et préparation des solutions d'échantillonnage pour l'analyse par ICP-MS ou AFM	55
3.3.1 Le protocole expérimental et d'échantillonnage	56
3.3.2 Préparation des solutions d'échantillonnage pour l'analyse par ICP-MS	58
3.3.3 Préparation des solutions d'échantillonnage pour l'analyse par AFM	60
3.4 Les techniques de caractérisation des matériaux de gants et de détection des nanoparticules	60
3.4.1 Les techniques de caractérisation.....	60

3.4.1.1	La microscopie électronique en transmission	60
3.4.1.2	La microscopie électronique à balayage	61
3.4.1.3	La spectroscopie par corrélation de fluorescence	63
3.4.2	Les techniques de détection	64
3.4.2.1	La spectrométrie de masse couplée à un plasma induit	64
3.4.2.2	La microscopie à force atomique	65
3.4.2.3	La spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X	66
3.5	Les techniques d'analyses complémentaires	68
3.5.1	Mesure de l'allongement	68
3.5.2	La déformation uniaxiale	68
3.5.3	La déformation biaxiale hors plan	69
3.5.4	La diffraction des rayons X	69
3.5.5	La thermogravimétrie	72
3.5.6	La microscopie infrarouge par transformée de Fourier	72
CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX		75
4.1	Caractérisation des nanoparticules	75
4.2	Caractérisation des matériaux de gants	82
4.2.1	L'état de surface	82
4.2.2	L'analyse chimique	85
4.2.3	Le comportement mécanique	87
4.2.3.1	En déformation uniaxiale	88
4.2.3.2	En déformation biaxiale hors plan	89
CHAPITRE 5 MESURE DE LA PÉNÉTRATION DES NANOPARTICULES À TRAVERS LES MATÉRIAUX DE GANTS		91
5.1	Analyses préliminaires	91
5.1.1	Calibration et contrôle de qualité	91
5.1.2	Stabilité des solutions d'échantillonnage	94
5.2	Résultats obtenus avec les solutions de nTiO ₂	95
5.3	Résultats obtenus avec les nTiO ₂ en poudre	99
5.3.1	Analyses par ICP-MS	99
5.3.2	Analyses par AFM	103
CHAPITRE 6 PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES FACILITANT LA PÉNÉTRATION DES NANOPARTICULES		105
6.1	Effet des solutions de nTiO ₂ sur les matériaux de gants	105
6.1.1	Mesures d'allongement	105
6.1.2	Calcul des coefficients de diffusion	109
6.2	Effet des déformations mécaniques sur les matériaux de gants	110
6.2.1	État de surface des matériaux de gants	111
6.2.2	Comportement mécanique des matériaux de gants	114
6.2.2.1	Énergie de déformation	114
6.2.2.2	Taux de cristallinité	117
6.3	Effet des déformations mécaniques sur l'état d'agglomération des nanoparticules	120

CONCLUSION, RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES.....	123
ANNEXE I ARTICLES DE REVUE / CONFÉRENCE ET PARTICIPATION À DES CONFÉRENCES INTERNATIONALES	129
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	131

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3-1.	Nombre de déformations appliquées, à une fréquence d'une déformation par minute, pour les échantillons en nitrile et en latex.....57
Tableau 3-2.	Nombre de déformations appliquées, à une fréquence d'une déformation par minute, pour les échantillons en butyle.....57
Tableau 4-1.	Fraction massique de nTiO ₂ mesurée par TGA.....77
Tableau 4-2.	Concentrations massiques (%) des éléments chimiques présents sur les faces externe et interne du nitrile NBR-100 et du nitrile NBR-200 (N/D : Non détectable).87
Tableau 4-3.	Concentrations massiques (%) des éléments chimiques présents sur les faces externe et interne du butyle et du latex (N/D : Non détectable).87
Tableau 4-4.	Valeurs déformation et de force à la rupture pour les gants en nitrile, le latex et le butyle en déformation uniaxiale.89
Tableau 4-5.	Valeurs déformation et de force à la rupture pour les gants en nitrile, le latex et le butyle en déformation biaxiale hors plan.90
Tableau 6-1.	Allongement après 3 heures d'immersion et allongement maximal pour les quatre matériaux de gants et les deux solutions colloïdales.....109

LISTE DES FIGURES

	Page	
Figure 0-1.	Répartition en % de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010 (tirée de (Berger de Gallardo, Bonsergent et Phister, 2012)).....	1
Figure 0-2.	Représentation de l'échelle nanométrique (tirée de (Anonyme, 2009)).....	2
Figure 0-3.	Procédés de fabrication des NP (tirée de (INRS, 2013)).....	3
Figure 0-4.	Nanoparticules a) d'oxyde de silicium b) d'or c) nanotubes de carbone et d) nanoargiles.....	4
Figure 0-5.	Effet potentiel des NP sur la santé (tirée (Ostiguy et al., 2008b)).....	7
Figure 0-6.	Représentation schématique des différentes couches a) de la peau et b) de l'épiderme (tirée de (Urgomédical, 2010)).....	12
Figure 0-7.	Taux de perméation d'une solution de NP d'argent à travers de la peau humaine intacte (en pointillés) et endommagée (tirée de (Larese et al., 2009)).....	13
Figure 0-8.	Image MET de NP d'argent dans la couche inférieure du stratum corneum – échelle 500 et 100 nm (tirée de (Larese et al., 2009)).....	14
Figure 2-1.	Structure cristallographique de l'anatase (tirée de (Wikipedia, 2013a)).....	22
Figure 2-2.	Cliché MEB-HR de nanoparticules d'anatase (tirée de (Desplechin, Donat-Bouillud et Delattre, 2009))	23
Figure 2-3.	Cliché MET d'un agrégat de nTiO ₂	25
Figure 2-4.	Cliché MET d'un agglomérat de nTiO ₂	26
Figure 2-5.	Molécule de propylène glycol (tirée de (Wikipedia, 2013b)).....	27
Figure 2-6.	Procédé de trempage (tirée de (Dolez, 2010))	29
Figure 2-7.	Procédé de moulage par injection (tirée de (Dolez, 2010))	29
Figure 2-8.	Structure chimique du nitrile (tirée de (Triki, 2012))	30
Figure 2-9.	Gants en nitrile	31

Figure 2-10.	Structure chimique du butyle (tirée de (Nohilé, 2010)).....	31
Figure 2-11.	Gants en butyle	32
Figure 2-12.	Structure chimique du latex (tirée de (Chemistrylearning, 2010))	32
Figure 2-13.	Gant en latex	33
Figure 2-14.	Images MEB a) de NP d'argile sur la surface d'un gant en latex et b) de NP d'alumine sur une surface d'un gant en nitrile (tirée (Ahn et Ellenbecker, 2006)).....	39
Figure 2-15.	Coefficient de diffusion de NP de graphite à travers des gants de protection (tirée de (Golanski, Guiot et Tardif, 2008)).....	40
Figure 2-16.	Taux de porosité à l'hélium des gants de protection (tirée de (Golanski et al., 2009)).....	41
Figure 2-17.	Représentation schématique d'une membrane élastomère soumise à une déformation biaxiale hors-plan (tirée de (Ben Salah, 2012)).....	42
Figure 2-18.	Concentration en particules de talc ayant pénétrées un échantillon de nitrile percé soumis à aucune déformation (tirée de (Jambou, 2009)).....	43
Figure 2-19.	Concentration en particules de talc ayant pénétrées un échantillon de nitrile percé soumis à des déformations répétitives (tirée de (Jambou, 2009)).....	44
Figure 3-1.	Modèles de gants de protection a) 3005PF en nitrile b) Conform XT 69-318 en latex et c) Best Butyl 874 en butyle.....	52
Figure 3-2.	Vue isométrique du BancNano II	54
Figure 3-3.	Différentes têtes utilisées pour les déformations mécaniques	55
Figure 3-4.	Représentation schématique du protocole de déformation appliqué à l'échantillon.....	58
Figure 3-5.	Molécule de Triton X-100 (tirée de (Wikipedia, 2013c)).....	59
Figure 3-6.	Microscope électronique en transmission (modèle JEOL JEM-2100)	61
Figure 3-7.	Microscope électronique à balayage (modèle Hitachi S-3600N)	62
Figure 3-8.	Poire d'interaction électrons-matière (tirée de (Duval et Bouquillon, 2008)).....	63
Figure 3-9.	Spectromètre par corrélation de fluorescence (modèle Leica TCS SP5)...	64

Figure 3-10.	Spectromètre de masse (PerkinElmer NexION 300X)	65
Figure 3-11.	Microscope à force atomique (modèle diNanoscope Veeco)	66
Figure 3-12.	Impact électronique et émission de rayons X	67
Figure 3-13.	Démonstration de la loi de Bragg	70
Figure 3-14.	Diffractogramme caractéristique des rayons X permettant la détermination du taux de cristallinité (tirée de (Marchal, 2006))	71
Figure 4-1.	Perte de masse en fonction de la température de la solution de nTiO ₂ dans le PG et dans le PG ultra pur	76
Figure 4-2.	Perte de masse en fonction de la température de la solution de nTiO ₂ dans l'eau et dans l'eau ultra pure.....	77
Figure 4-3.	Spectres FT-IR de la solution de nTiO ₂ dans l'eau et de l'eau ultra pure.....	78
Figure 4-4.	Spectre EDS du nTiO ₂ en poudre.	79
Figure 4-5.	Clichés MET du nTiO ₂ en poudre : a) agglomérats de nanoparticules b) nanoparticule individuelle	80
Figure 4-6.	Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nTiO ₂	81
Figure 4-7.	Diamètre circulaire.....	81
Figure 4-8.	Distribution en taille des particules de nTiO ₂ en poudre basée sur le diamètre circulaire (Noël et al., 2013)	82
Figure 4-9.	Images MEB de la surface externes des gants (× 1000) a) NBR-100, b) NBR-200, c) Latex et d) butyle.	83
Figure 4-10.	Images MEB de la surface internes des gants (× 1000) a) NBR-100, b) NBR-200, c) Latex et d) butyle.	84
Figure 4-11.	Images MEB de la tranche des gants (× 300) a) NBR-100, b) NBR-200, c) Latex et d) butyle.	85
Figure 4-12.	Spectre EDS de la surface externe du NBR-100.	86
Figure 4-13.	Courbes force-déplacement en déformation uniaxiale pour les deux modèles de nitrile, le latex et le butyle.	88
Figure 4-14.	Courbes force-déplacement en déformation biaxiale hors plan pour les deux modèles de nitrile, le latex et le butyle.....	89

Figure 5-1.	Calibration de l'ICP-MS à l'aide de solutions standards.....	93
Figure 5-2.	Contrôles de qualité	94
Figure 5-3.	Mesure de la concentration en Ti^{4+} pour la même série d'échantillons à 11 semaines d'intervalle	95
Figure 5-4.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations appliquées à un échantillon en NBR-100 en contact ou pas avec des nTiO ₂ en solution	96
Figure 5-5.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en NBR-200 en contact ou pas avec des nTiO ₂ en solution	97
Figure 5-6.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en latex en contact ou pas avec des nTiO ₂ en solution.....	98
Figure 5-7.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en butyle en contact ou pas avec des nTiO ₂ en solution.....	99
Figure 5-8.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en NBR-100 en contact ou pas avec des nTiO ₂ en poudre	100
Figure 5-9.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en NBR-200 en contact ou pas avec des nTiO ₂ en poudre	101
Figure 5-10.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en latex en contact ou pas avec des nTiO ₂ en poudre.....	102
Figure 5-11.	Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en butyle en contact ou pas avec des nTiO ₂ en poudre.....	103
Figure 5-12.	Images AFM a) d'un substrat de mica natif et b) c) et d) d'une solution d'échantillonnage centrifugée sur un substrat de mica correspondant un échantillon de NBR-100 soumis 120 DB en présence de nTiO ₂ en poudre.....	104
Figure 6-1.	Variation de l'allongement relatif du nitrile NBR-100 en fonction du temps d'immersion et de l'orientation dans l'eau ultra pure	106

Figure 6-2.	Variation de l'allongement relatif du nitrile NBR-100 en fonction du temps d'immersion dans du propylène glycol	107
Figure 6-3.	Variation de l'allongement relatif des quatre modèles de gants en fonction du temps d'immersion dans la solution de nTiO ₂ dans l'eau	108
Figure 6-4.	Coefficients de diffusion des solvants et des solutions de nTiO ₂ pour les modèles de gants en nitrile et en latex	110
Figure 6-5.	Variation de l'aire des imperfections sur la surface externe et interne d'un gant en nitrile NBR-100 en fonction du nombre des déformations appliquées	112
Figure 6-6.	Comparaison de l'aire des imperfections sur la surface externe des quatre modèles de gant soumis ou pas à des déformations et en contact ou non avec des solutions de nTiO ₂	113
Figure 6-7.	Comparaison de l'aire des imperfections sur la surface interne des quatre modèles de gant soumis ou pas à des déformations et en contact ou non avec des solutions de nTiO ₂	114
Figure 6-8.	Variation de l'énergie de déformation relative en fonction du nombre de déformation pour le NBR-200	116
Figure 6-9.	Profils de diffraction X d'un échantillon de NBR-100 natif ou soumis à 180 déformations en présence de nTiO ₂ dans l'eau.....	118
Figure 6-10.	Variation du taux de cristallinité des échantillons en nitrile et en latex en fonction des conditions expérimentales	119
Figure 6-11.	Variation du taux de cristallinité des échantillons en butyle en fonction des conditions expérimentales	120
Figure 6-12.	Clichés MEB-HR de la surface d'un échantillon en latex en présence de nTiO ₂ en poudre après a) 30 déformations et b) 180 déformations	122

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
AFSSAPS	Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance)
CCHST	Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
LETI	Laboratoire d'électronique des technologies de l'information
CIRC	Centre International de Recherche contre le Cancer
CMC	Concentration micellaire critique
DB	Déformation biaxiale
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive Spectroscopy)
FCS	Spectroscopie par corrélation de fluorescence (Fluorescence Correlation Spectroscopy)
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform - Infra Red spectroscopy)
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICP-MS	Spectroscopie de masse couplée à un plasma induit (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

IIR	Caoutchouc butyle (Isobutylene Isoprene Rubber)
ISO	Organisation internationale de normalisation (International Organization for Standardization)
LAMSI	Laboratoire sur les alliages à mémoire et les systèmes intelligents
MA	Macrophage alvéolaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEB-HR	Microscopie électronique à balayage – Haute résolution
MET	Microscopie électronique en transmission
NR	Caoutchouc naturel (Natural Rubber)
NBR	Caoutchouc nitrile (Nitrile Butadiene Rubber)
NBR-100	Gants en nitrile de 100 µm d'épaisseur
NBR-200	Gants en nitrile de 200 µm d'épaisseur
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
N/D	Non disponible
NP	Nanoparticule
nTiO ₂	Nanoparticule de dioxyde de titane
OECD	Organisation de coopération et de développement économiques (Organisation for Economic Co-operation and Development)
PG	1,2-propanediol ou propylène glycol
pH	Potentiel hydrogène
PMN	Polymorphonucléaire neutrophile
SMPS	Spectromètre d'analyse de particules par balayage de la mobilité (Scanning Mobility Particle Sizer)
TC	Taux de cristallisation

TGA	Analyse thermogravimétrique (Thermo-Gravimetric Analysis)
TiO ₂	Dioxyde de titane
TOC	Taux de carbone organique (Total Organic Carbon)
UHMWPE	polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene)
UIPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
UP	Ultra pur(e)
UV	Ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Unités de base du système international (SI)

m	mètre	(longueur)
kg	kilogramme	(masse)
s	seconde	(temps)
A	ampère	(intensité de courant électrique)
K	Kelvin	(température)
mol	mole	(quantité de matière)

Longueur

m	mètre
mm	millimètre
cm	centimètre
μm	micromètre
nm	nanomètre
pm	picomètre
\AA	Angstrom

Aire

m^2	mètre carré
cm^2	centimètre carré

Volume

m^3	mètre cubique
cm^3	centimètre cubique
L	litre
mL	millilitre
μL	microlitre

masse

mg	milligramme
μg	microgramme
ng	nanogramme

Temps

h	heure
min	minute
s	seconde

Vitesse

mm/min	millimètre par minute
tr/min	tour par minute

Température

°C degré Celsius

Angle

° degré

Force

N Newton

Nombre d'onde

cm⁻¹ centimètre moins un

Tension électrique

kV kilovolt

Énergie

keV kiloélectron-volt

Concentration

g/mol gramme par mole

mg/m³ milligramme par mètre cube

mg/L milligramme par litre

µg/L microgramme par litre

ng/L nanogramme par litre

ppm partie par million (= mg/L)

ppb partie par milliard (part per billion = µg/L)

ppt partie par billion (part per trillion = ng/L)

Masse molaire

g/mol gramme par mol

Coefficient de diffusion

m²/s mètre carré par seconde

Viscosité

Pa.s Pascal seconde

u.a. unité arbitraire

INTRODUCTION

Le développement des nanotechnologies est souvent cité comme l'une des évolutions clés du 21ème siècle. Elles permettent de vivre dans un cadre plus agréable, d'avoir accès à des traitements médicaux plus efficaces et de disposer de moyens de communication plus performants. Leurs applications et leur potentiel de développement sont considérables (Figure 0-1).

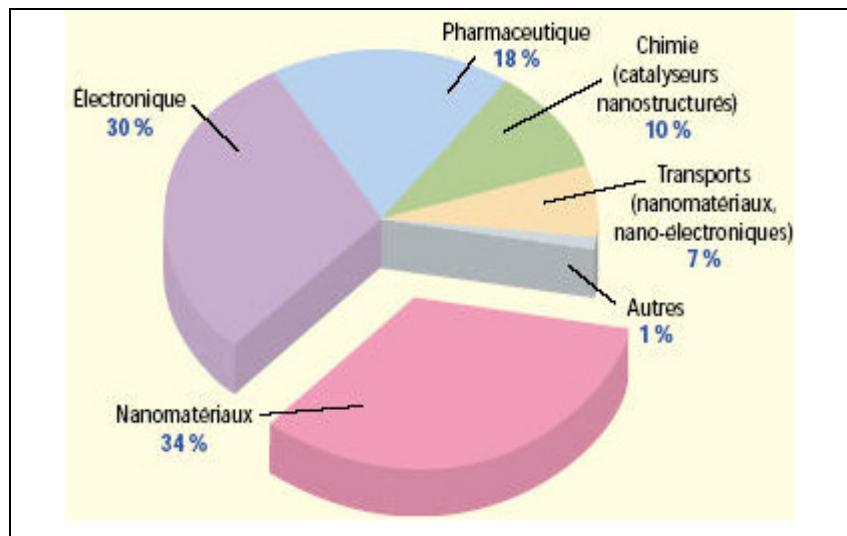


Figure 0-1 Répartition en % de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010 (tirée de (Berger de Gallardo, Bonsergent et Phister, 2012))

Contrairement aux particules ultrafines qui sont d'origine naturelle ou produites involontairement par l'Homme, les NP sont manufacturées. Elles se retrouvent dans de nombreux domaines tels que les technologies de l'information, les biotechnologies, les matériaux, la santé ou encore l'agroalimentaire. De nombreux pays industrialisés (États-Unis, Europe, Japon, Corée, Chine, Inde) soutiennent leur développement. Le marché mondial des NP a explosé entre 2005 et 2010 et devrait atteindre 2400 milliards de dollars en 2015 (Maynard, 2005). De plus, la *National Science Foundation* (E.U.) estime que le nombre de nanoproduits fabriqués dans le monde entier, va doubler tous les trois ans jusqu'en 2020 (Roco, Mirkin et Hersam, 2010).

Qu'est-ce qu'une nanoparticule?

Les NP sont des objets dont une des dimensions est comprise entre 0 et 100 nm selon la norme ISO TS/27687 (ISO 2008 : Nanotechnologies – Terminologie et définitions relatives aux nano-objets – nanoparticule, nanofibre et nanoplat). Le domaine nanométrique correspond au monde des virus ou encore des brins d'ADN (Figure 0-2). Les dimensions des nano-objets sont de 100 à 1000 fois inférieures à la celles des bactéries ce qui peut favoriser une interaction accrue.

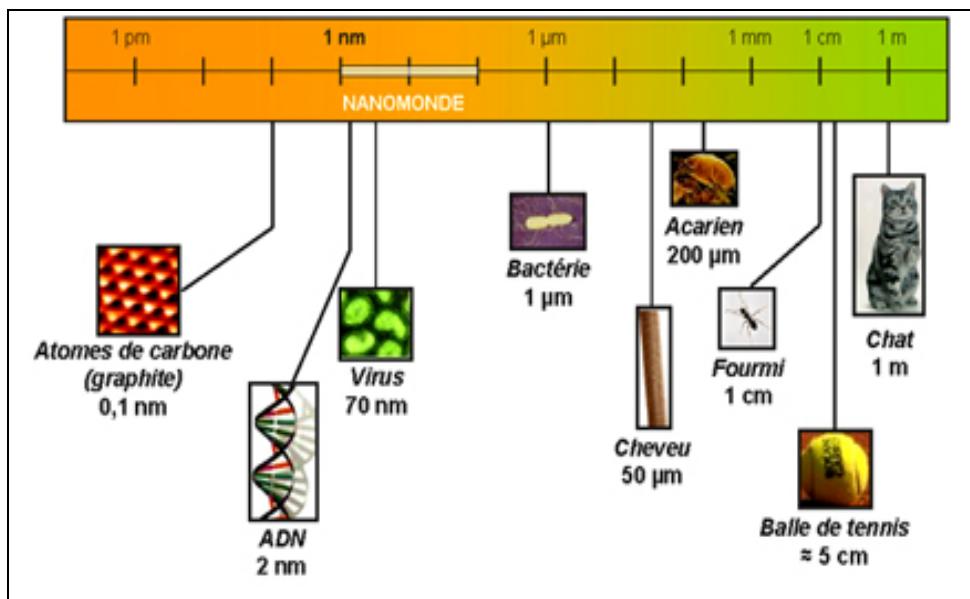


Figure 0-2 Représentation de l'échelle nanométrique
(tirée de (Anonyme, 2009))

La Figure 0-3 représente les deux voies possibles de fabrication des NP, la voie descendante (en anglais *top-down*) et la voie ascendante (en anglais *bottom-up*). La voie descendante consiste à diminuer la taille d'objets macrométriques ou micrométriques par broyage. Pour les NP métalliques et les nanomatériaux en céramiques, la méthode physique traditionnelle est le concassage des microparticules des matériaux correspondants. En ce qui concerne les oxydes métalliques (comme le dioxyde de titane), les matériaux sont pulvérisés sur des broyeurs à boulets en carbure de tungstène (Raab C. et al., 2011). La voie ascendante est basée sur l'assemblage de composants élémentaires comme les atomes ou les molécules pour

aboutir à une structure plus complexe. Dans ce cas, il est possible de contrôler la taille de la NP en ajustant plusieurs paramètres expérimentaux comme la quantité de réactifs, l'ajout de composés bloquant la réaction ou encore en limitant le volume de croissance de la particule. Les procédés sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation par plasma et la pyrolyse laser sont parmi les techniques les plus employées pour la voie ascendante. Cependant, cette voie est encore au stade expérimental alors que la voie descendante a déjà fait ses preuves dans l'industrie.

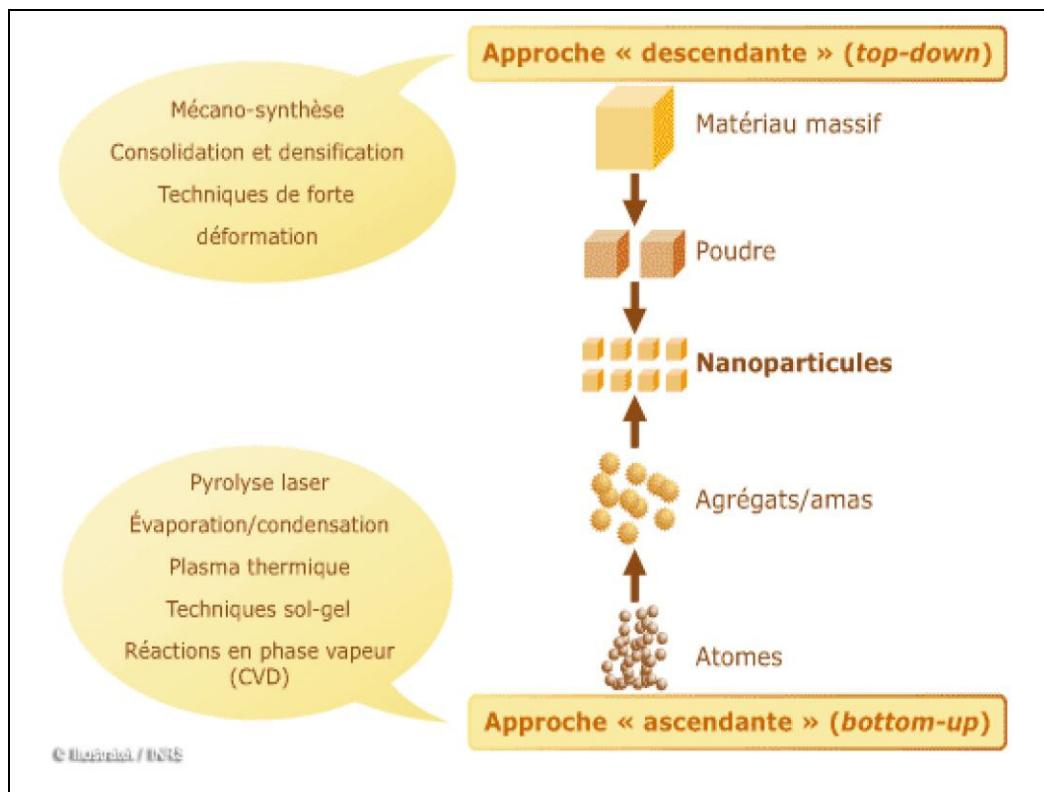


Figure 0-3 Procédés de fabrication des NP (tirée de (INRS, 2013))

Les NP se présentent sous différentes formes géométriques (Figure 0-4). Elles peuvent être, entre autre, sphériques (ex. : silice, or), en bâtonnets (ex. : or), en tubes (ex. : nanotubes de carbone) ou encore en feuillets (ex. : nanoargiles). La forme est un facteur déterminant dans les propriétés physico-chimiques des NP. Par exemple, les NP d'or sphériques diffusent la lumière visible entre le carmin et le violet alors que celles en bâtonnets diffusent entre le bleu et le vert (Jolivet, 2009).

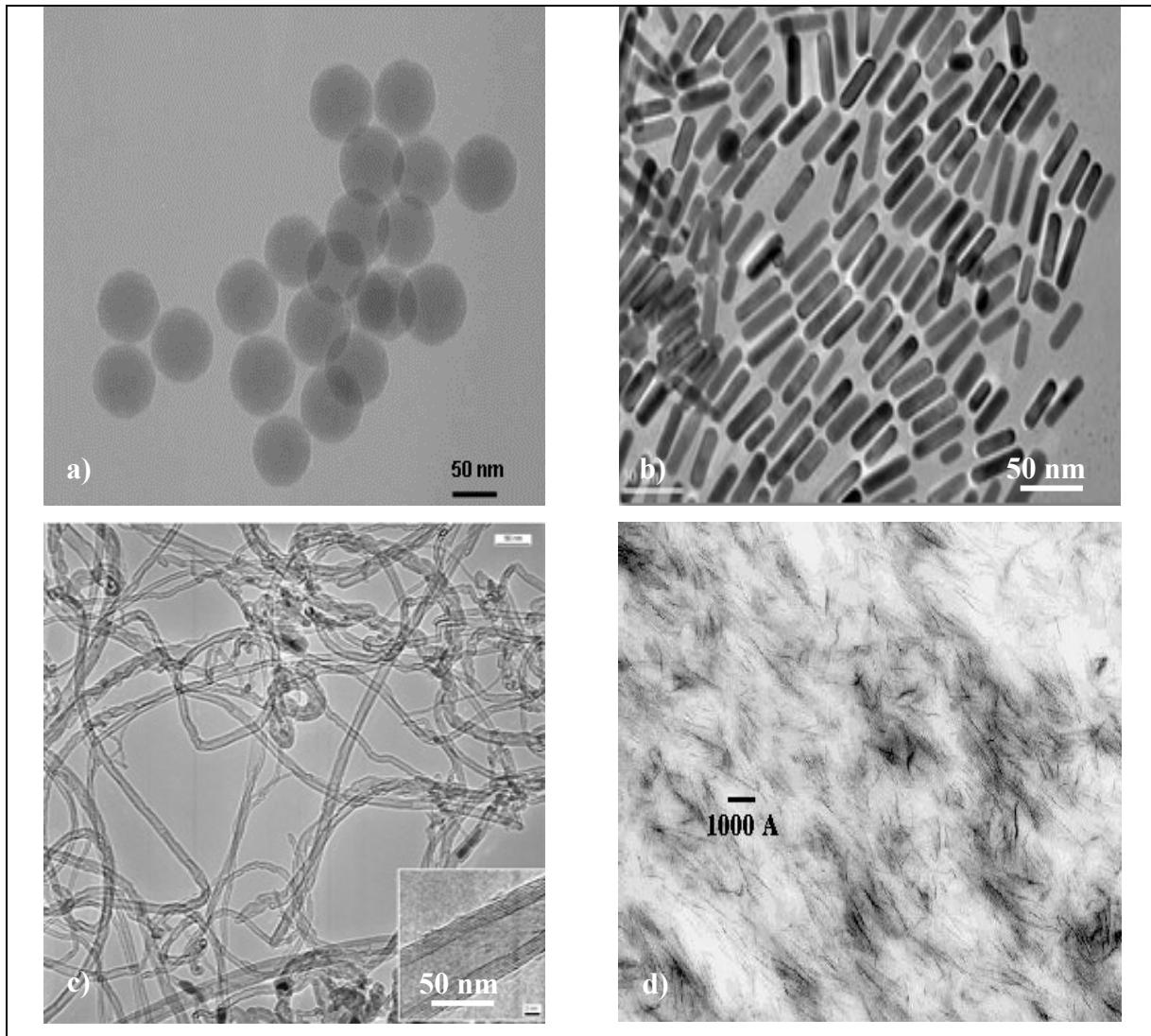


Figure 0-4 NP a) d'oxyde de silicium b) d'or c) nanotubes de carbone et d) nanoargiles

Pourquoi les nanoparticules succitent-elles un tel engouement ?

L'engouement pour les NP vient du fait même des propriétés uniques qu'elles possèdent. Alors que les matériaux macroscopiques ont des propriétés physiques constantes indépendantes de leur taille, il en est tout autrement pour les NP. En effet, dans leur cas, les dimensions jouent un rôle clé puisque pour une particule macroscopique, le pourcentage des atomes de surface est non significatif par rapport au nombre total d'atomes alors que pour une NP, le pourcentage des atomes de surface est prépondérant. Cela permet d'obtenir des

surfaces spécifiques beaucoup plus importantes ainsi qu'une diminution de l'énergie libre de Gibbs et donc une augmentation rapide de la réactivité chimique avec la diminution de la taille des particules. Il a été montré par Zhao et Nalwa (2007) que l'énergie de surface de l'eau augmente d'un facteur un million en diminuant la taille de 10^{-6} à 10^{-9} m (Zhao Y. et Nalwa HS, 2007). Il existe de nombreuses autres propriétés spécifiques à la taille nanométrique dont une liste non-exhaustive est présentée ci-dessous :

- Les oxydes métalliques (zinc et titane) bloquent le rayonnement ultraviolet;
- Les NP d'or ont une température de fusion beaucoup plus basse ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) que l'or macroscopique (1064°C);
- Les NP peuvent former des suspensions colloïdales. L'interaction entre la surface de la particule et le solvant réduit la sédimentation;
- Des NP d'argile peuvent renforcer les matrices en polymère où elles sont ajoutées;
- etc.

La production et l'utilisation accrue des NP impliquent une exposition grandissante des individus et en particulier pour ceux qui les étudient dans les laboratoires de recherche et pour ceux qui les manipulent dans l'industrie. Le nombre de travailleurs et de chercheurs dans ce secteur atteindra 6 millions de personnes en 2020 (Roco, Mirkin et Hersam, 2010). Actuellement, 60000 chercheurs dans le monde travaillent dans le domaines des nanotechnologies. Ils publient plus de 15000 publications par an et déposent plus que 2500 brevets (Berger de Gallardo, Bonsergent et Phister, 2012). Sur la scène québécoise, un rapport de NanoQuébec indique qu'une cinquantaine d'entreprises québécoises utilisent des NP (NanoQuébec, 2010). À cela s'ajoutent 200 professeurs-chercheurs et environ 1000 étudiants en recherche et développement (Ostiguy et al., 2008a). Les NP sont donc très présentes dans notre industrie et dans notre société. Pourtant, ce développement rapide tant au niveau de la recherche que de l'industrie, génère des inquiétudes.

En effet, il existe un problème majeur lié à leurs effets nocifs potentiels sur la santé et l'environnement. Comme le résume Daniel Bloch – médecin du travail au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA – France) – « *Plus la matière est coupée en petits morceaux, plus elle est réactive et donc dangereuse* ». Du fait de l'utilisation

grandissante des NP en milieu du travail, les risques d'exposition sont déjà présents et devraient augmenter de manière exponentielle. Elles constituent un risque sanitaire pour les personnes qui subissent une exposition trop longue et trop intense pouvant produire éventuellement des effets néfastes. Ces derniers peuvent se manifester à la suite d'une absorption de NP dans le corps par voie respiratoire, par exemple, ou par un contact avec la peau ou les muqueuses (Hervé-Bazin, 2007). Les NP peuvent se déposer dans les voies pulmonaires et s'accumuler dans les ganglions lymphatiques dans une proportion plus importante que les particules de grande taille (Figure 0-5). Elles peuvent aussi être distribuées à travers tout le corps par l'intermédiaire de la circulation sanguine et se retrouver dans différents organes vitaux (foie, cœur, rein, cerveau, organes reproducteurs).

La peau est une voie d'absorption à considérer puisque lorsque celle-ci entre en contact avec des vêtements souillés ou des fluides porteurs de NP, elle ne va pas se comporter en barrière totalement imperméable. Dans ce cas, les NP peuvent se retrouver dans le sang, par l'intermédiaire de la lymphé, ou encore dans le système nerveux périphérique (Ostiguy et al., 2008b). Dans le même sens, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), dans son Bulletin de veille scientifique de décembre 2009, a résumé une étude menée en 2008 par des chercheurs américains. Cette étude montre que les NP sont capables de passer la barrière cutanée, dans le cas de peaux lésées suite à des expositions aux rayons U.V, et peuvent s'accumuler dans le derme et être toxiques (Carrière, 2009). Conclusion de l'Anses : « ces résultats incitent à prendre des précautions lors de l'utilisation de cosmétiques contenant des NP, en particulier sur des peaux endommagées ».

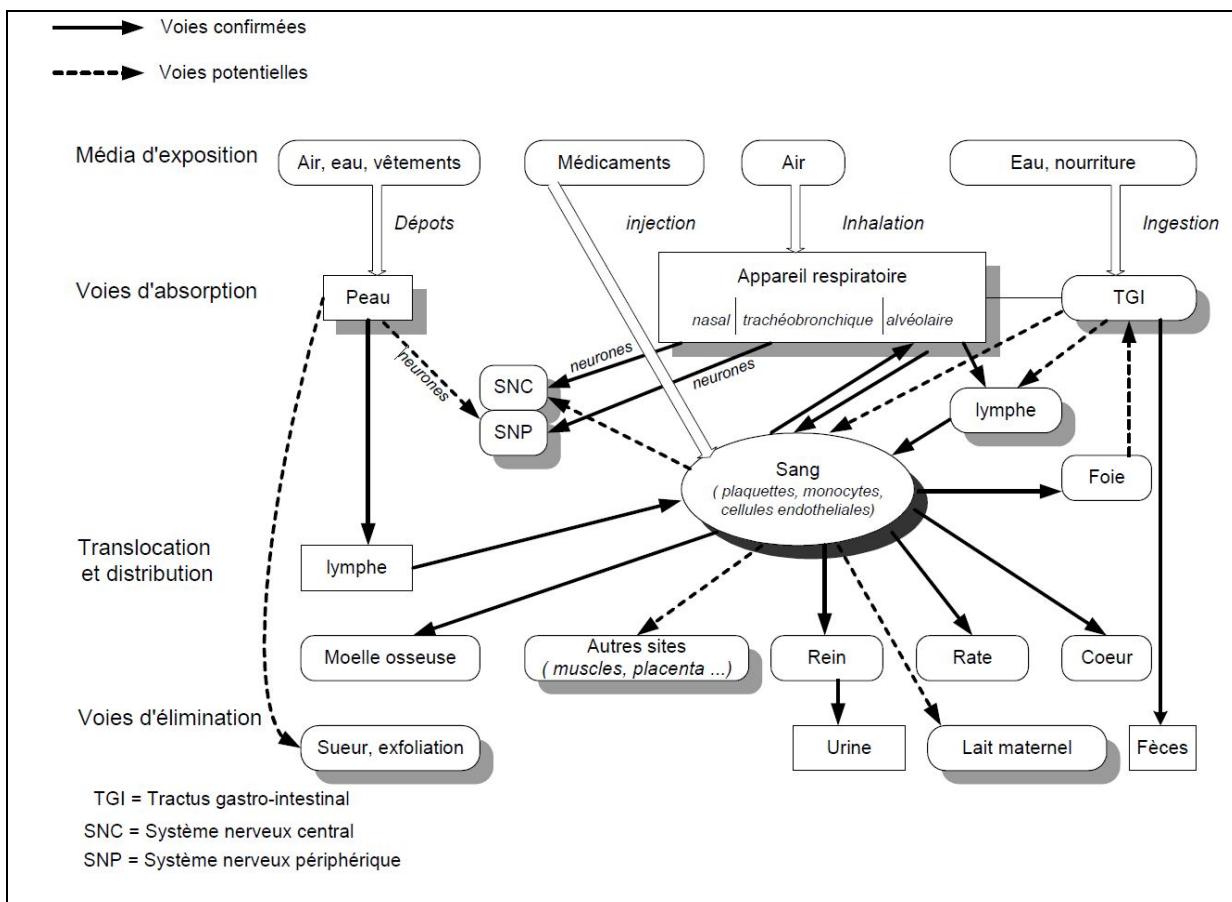


Figure 0-5 Effet potentiel des NP sur la santé (tirée (Ostiguy et al., 2008b))

À propos des nanoparticules de dioxyde de titane ($n\text{TiO}_2$), elles sont de plus en plus présentes dans les produits commerciaux tels que les peintures, les vernis et les filtres solaires (Hervé-Bazin, 2006; Hervé-Bazin, 2007; Robichaud et al., 2009). Par exemple, le dioxyde de titane (TiO_2) est utilisé, dans le domaine de la cosmétique, comme filtre anti-rayonnement ultraviolet. Il se présente sous forme nano ou microcristalline. Les estimations indiquent que 70% du TiO_2 présent dans les crèmes solaires est nanométrique (AFSSAPS, 2011a). En effet, les formulations contenant des particules micrométriques sont difficiles à appliquer sur la peau et présentent un caractère peu esthétique en raison de la pigmentation blanche visible sur la peau. Les $n\text{TiO}_2$ présentent l'avantage d'améliorer le spectre d'absorption ultraviolet mais aussi il en résulte la transparence des crèmes solaires après application sur la peau. En parallèle aux différentes applications des $n\text{TiO}_2$, de plus en plus d'études nanotoxicologiques mettent en garde sur leurs probables effets néfastes sur la santé. Par exemple, une légère

augmentation du nombre de cancers chez les travailleurs en contact avec des nTiO₂ a été rapportée (CCHST, 2007). Par ailleurs, des études menées sur des rats et des souris, exposés à des particules pigmentaires de 250 nm et des nTiO₂ de 20 nm, instillés par voie intratrachéale, ont montré la survenue d'effets pulmonaires. La réponse inflammatoire observée était plus élevée avec des nTiO₂ (Höhr et al., 2002; Warheit et al., 2007; Warheit et al., 2006). Suite, à ces résultats et d'autres, le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) a classé le dioxyde de titane nanométrique dans le 2B-groupe, c'est-à-dire possiblement cancérogène pour l'Homme (IARC, 2010).

En réponse à cette classification, plusieurs organismes gouvernementaux ont recommandé l'application du principe de précaution (OECD, 2009; 2010; Ostiguy et al., 2009) qui se résume à l'utilisation de gants et de vêtements de protection contre les produits chimiques, même si aucune validation scientifique de leur efficacité contre les NP n'a été faite pour le moment. À cela s'ajoute, comme mentionné plus haut, une remise en cause de l'imperméabilité des couches épidermiques aux NP. En effet, si de nombreux travaux existent sur la pénétration des NP dans l'organisme par voie aérienne, peu ont été réalisés sur la pénétration cutanée. Cependant, certaines études ont montré la pénétration de NP à travers la peau, dans le cas de légères lésions mais aussi lorsqu'elle est intacte (Lahmani, Marano et Houdy, 2010).

Malgré la mise en évidence de la toxicité des nTiO₂ et la non-imperméabilité de la peau aux agresseurs nanométriques, peu de travaux ont été réalisés sur les équipements de protection cutanées et en particulier sur les gants. En effet, au meilleur de ma connaissance, seulement quatre équipes à travers le monde ont rapporté des travaux sur ce sujet (Dolez et al., 2010). Les résultats obtenus restent cependant peu pertinents pour les gants du fait des conditions d'application. L'équipe d'Ellenbecker (Université du Massachusetts) a regardé par MEB-HR un dépôt de diverses NP sur des échantillons de gants de protection (Ahn et Ellenbecker, 2006). Au Commissariat à l'énergie atomique, en France, l'équipe de Golanski a appliqué des nanoaérosols de graphite et de TiO₂ sur des gants de protection (Golanski, Guiot et Tardif, 2008; Golanski, Guiot et Tardif, 2009) alors que Park (Université nationale de Séoul)

a utilisé un aérosol de NP d'argent (Park et al., 2011). Il existe donc des besoins pressants d'accroître nos connaissances, actuellement inexistantes, sur l'interaction des NP avec les membranes polymères qui sont utilisées dans la fabrication des gants de protection.

Ces travaux de recherche ont donc pour but de mettre en place les outils nécessaires à la compréhension de ces interactions. La première étape pour y parvenir et qui fait l'objet de cette thèse, va être de développer une méthode de mesure de la pénétration des NP à travers les matériaux de gants de protection. Cette méthode sera élaborée en tenant compte de plusieurs paramètres comme par exemple les conditions d'application des NP (en poudre ou en solutions) mais aussi les conditions d'utilisation des gants en milieu du travail telles que, par exemple, les déformations mécaniques provoquées par les articulations. L'étude de l'influence de ces paramètres conduira à répertorier et étudier les différents phénomènes physico-chimiques et mécaniques facilitant la pénétration des NP à travers les membranes élastomères. Cette méthode permettra *in fine* de mesurer l'efficacité des gants en fonction des conditions rencontrées en milieu de travail. Il est évident que d'autres étapes seront nécessaires pour arriver à une compréhension complète des interactions (mécanismes et cinétique de pénétration) des NP avec les membranes élastomères mais elles ne seront pas présentées dans ce rapport de thèse.

Le plan de ce rapport s'articule sur six chapitres principaux. Après avoir présenté **les objectifs et l'originalité** de ces travaux (chapitre 1), **une revue de la littérature** est exposée au chapitre 2. Elle présente les différents matériaux de cette étude (NP et matériaux de gants) ainsi que de la toxicité spécifique des nTiO₂. Ensuite, des travaux sur la pénétration des NP à travers la peau et les gants de protection sont discutés. Pour terminer cette revue de la littérature, ce sont les conditions d'application des nTiO₂ et les conditions mécaniques de déformation qui sont étudiées. Le chapitre 3 est consacré à **la méthologie** et aux différents protocoles expérimentaux, aux techniques de détection et de caractérisation ou encore les techniques d'analyse complémentaires. Le montage expérimental simulant des conditions rencontrées en milieu de travail ainsi que la procédure d'échantillonnage sont décrites en détail. Les chapitres 4, 5 et 6 sont exclusivement réservés aux différents résultats obtenus au

cours de cette thèse. Après **les caractérisations** d'usage (mécaniques, physico-chimiques) **des matériaux utilisés** (chapitre 4), **les résultats de pénétration** des nTiO₂ à travers les matériaux de gants sont abordés au chapitre 5. Il contient les résultats obtenus avec les solutions colloïdales et la poudre. Le chapitre 6, quant à lui, expose **les phénomènes mécaniques et physico-chimiques pouvant faciliter la pénétration des nanoparticules** à travers les membranes élastomères. Tous les résultats sont discutés à la suite de leur présentation. Le mémoire se termine sur une conclusion et des recommandations quant à l'efficacité des certains gants de protection contre les nTiO₂. La conclusion présente aussi les difficultés et les limites de cette étude ainsi que les futures investigations à réaliser dans ce domaine de recherche. En Annexe I, les articles de revue publiés et de conférence sont présentées, ainsi que les participations en tant que conférencier dans des conférences internationales.

La problématique

L'utilisation des NP dans la conception de produits manufacturiers croît de façon spectaculaire depuis ces vingt dernières années. En effet, l'ajout de NP spécifiques dans ces produits leur donne des propriétés incomparables et des caractéristiques uniques. Alors que les procédés industriels de fabrication sont déjà bien établis, les recherches en nanotoxicologie et l'évaluation des risques en santé et sécurité du travail sont encore à leur balbutiement. Bien que des études épidémiologiques sur les risques sanitaires liés à l'exposition de différents matériaux comme TiO₂, le noir de carbone ou encore les silices amorphes existent, elles portent uniquement sur la forme macroscopique de l'élément et non pas sur sa forme nanométrique. L'évaluation de l'impact des NP sur la santé humaine est donc basée sur les résultats d'études toxicologiques.

i. La toxicité des nanoparticules

La difficulté principale dans l'étude toxicologique des NP vient des nombreux paramètres qui doivent être pris en compte pour arriver à une bonne évaluation de la dangerosité des

substances étudiées. Par exemple, Fatisson (2012) (Fatisson J., 2012) a répertorié trente-huit paramètres qui devraient être quantifiés afin de bien évaluer la toxicité des NP. En effet, en toxicologie «classique», les paramètres principaux, qui sont la quantité de produit et le temps d'exposition, sont corrélés aux effets. Dans le cas des NP, un très grand nombre de facteurs doivent être pris en compte comme la taille et la distribution granulométrique, le nombre de particules, la porosité, l'état d'agrégation et d'agglomération, la phase cristalline ou encore la méthode de synthèse des NP (Ostiguy et al., 2008b). Par exemple, la géométrie des NP (taille et forme) joue un rôle prépondérant dans leur réactivité et leur capacité de translocation (i.e. l'aptitude à pénétrer dans les tissus) (Oberdorster et al., 1992). Plus la taille diminue, plus le rapport surface/volume devient grand et plus les propriétés de surface finissent par devenir prépondérantes versus celles de la masse. Par ailleurs, lors d'une comparaison entre la forme des nanotubes de carbone et des poussières fibreuses comme par exemple l'amiante, il a été montré que ces particules de géométrie semblable semblaient avoir des effets similaires sur la santé (Jost, 2009).

Malgré ce nombre importants de paramètres à prendre en considération, les études en nanotoxicologie se multiplient mais restent encore marginales. En effet, une recherche réalisée sur le site «PubMed» au 30 mai 2013 montre que 73577 articles ont été publiés sur les NP alors que seulement 6309 sont reliés à la nanotoxicologie (moins de 10 % des publications; pour des revues de la littérature, voir (Aschberger et al., 2011; Grieger, Hansen et Baun, 2009; Oberdorster, Stone et Donaldson, 2007; Ostiguy et al., 2008b; Schulte et al., 2008; Singh et Nalwa, 2007). La plupart des expérimentations sont sur des courts termes et portent sur des effets aigus. De plus, elles privilégient l'inhalation comme voie d'exposition et principalement l'instillation intratrachéale (Oberdorster et al., 1992; Sager et Castranova, 2009; Warheit et al., 2006). Cependant, l'interprétation et l'extrapolation de ces résultats sont limitées. En effet, les particules ont tendance à former des agrégats et des agglomérats qui modifient leur réactivité et de ce fait leur toxicité. La plupart de ces études, étant réalisées sur des animaux de laboratoire, il est très difficile d'extrapoler les résultats à l'Homme du fait des particularités anatomiques et physiologiques. Il est à noter qu'un premier rapport de

maladie professionnelle liée éventuellement aux NP a été publié en 2009 (Song, Li et Du, 2009).

ii. La peau, une barrière infranchissable ?

Un des principaux rôles physiologiques de la peau est celui de barrière physique contre les agresseurs extérieurs, comme par exemple les micro-organismes ou encore les liquides. Cela est rendu possible grâce à ses caractéristiques de semi-perméabilité. En effet, si la peau permet de protéger l'organisme contre les agents pathogènes extérieurs, elle permet aussi de réguler la température du corps en partie par la sudation. La peau est composée de la superposition de trois strates : l'épiderme, le derme et l'hypoderme (Figure 0-6a) (Fouillat B., 2008). L'épiderme est la couche superficielle de la peau qui constitue la barrière extérieure. Elle a une fonction de protection et d'étanchéité. Son épaisseur est en moyenne de 500 µm. Elle est elle-même composée de trois couches : la couche cornée ou stratum corneum, la couche germinative et la couche basale (Figure 0-6b).

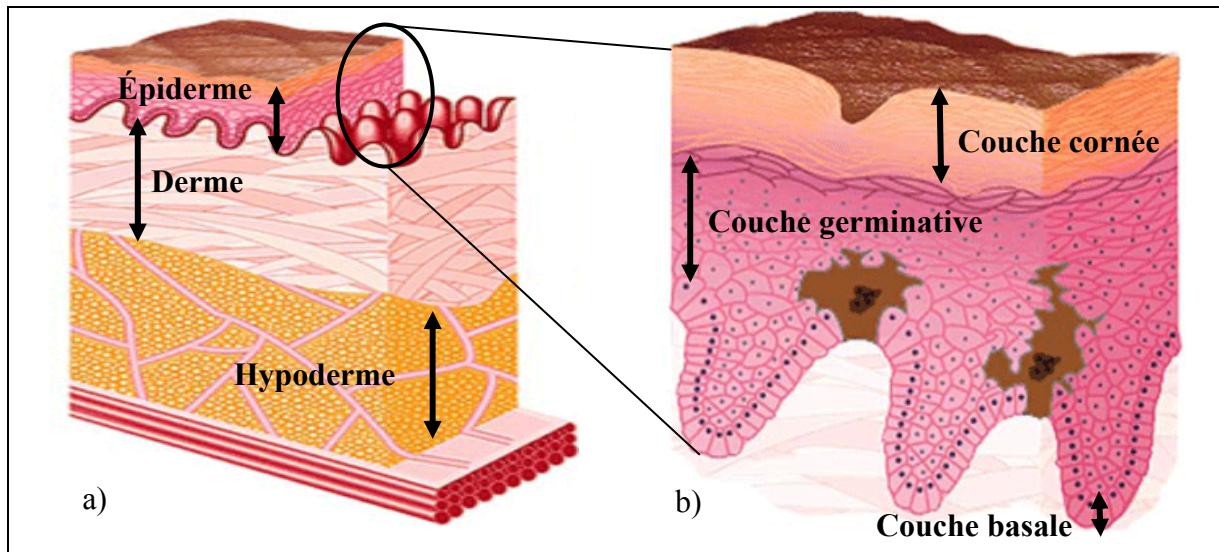


Figure 0-6 Représentation schématique des différentes couches a) de la peau et b) de l'épiderme (tirée de (Urgomedical, 2010))

Bien que les NP soient principalement absorbées dans l'organisme par les voies respiratoires, il convient d'admettre aujourd'hui que la couche épidermique peut-être perméable aux nano-objets. En effet, si la peau maintient le milieu corporel intérieur isolé de son environnement externe, elle n'est pas une barrière infranchissable. Étant semi-perméable face aux liquides, elle peut éventuellement ne pas arrêter les NP, en particulier en présence de lésions, mais même intacte. Par exemple, Larese et al. ont déposé une solution de NP d'argent, enrobées dans du polyvinylpirrolidone, pendant 24 heures sur de la peau humaine saine et endommagée (Larese et al., 2009). Le passage des NP d'argent était lent mais détectable (Figure 0-7).

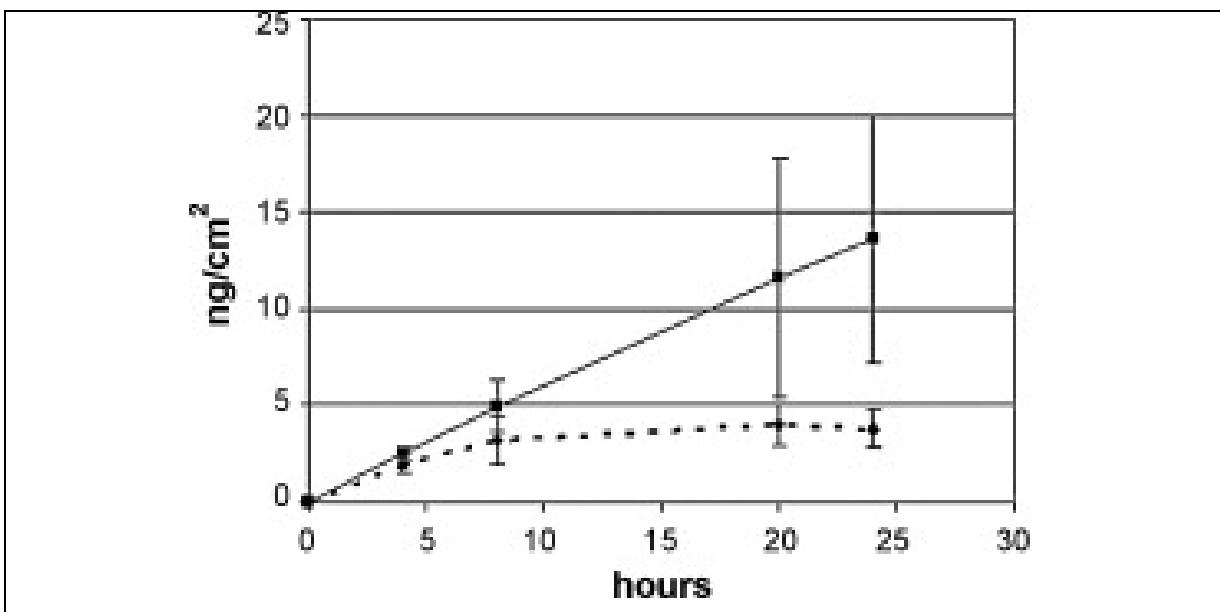


Figure 0-7 Taux de perméation d'une solution de NP d'argent à travers de la peau humaine intacte (en pointillés) et endommagée (tirée de (Larese et al., 2009))

De plus, des analyses au microscope électronique à transmission ont permis de visualiser ces NP sur la couche inférieure du stratum corneum (Figure 0-8).

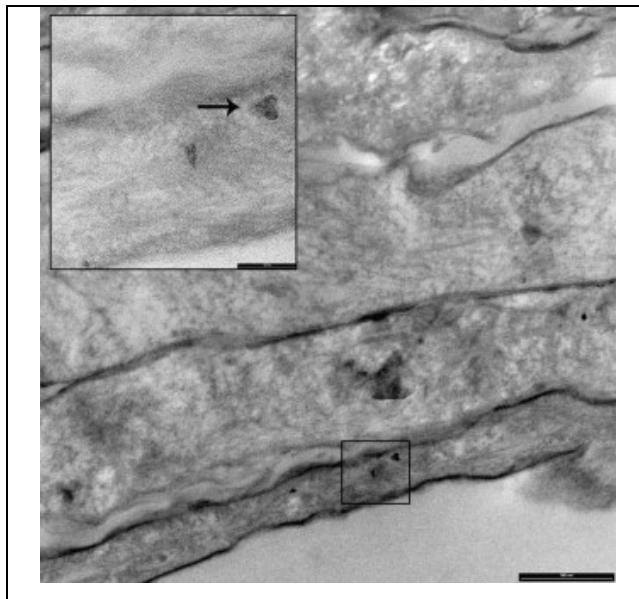


Figure 0-8 Image MET de NP d'argent dans la couche inférieure du stratum corneum – échelle 500 et 100 nm (tirée de (Larese et al., 2009))

Alors que les travaux de Larese ont été conduits dans des conditions statiques, il se pourrait que des mouvements répétés de la peau, au niveau des articulations, facilitent la pénétration des NP.

L'origine de la problématique en santé et sécurité du travail.

L'utilisation des nTiO₂ dans l'industrie du papier, des cosmétiques, des plastiques ou encore des peintures, croît de façon importante. En effet, la production mondiale de nTiO₂ était de 50400 tonnes en 2010 et atteindra 201 500 tonnes en 2015 (Anonyme, 2011).

De nombreux gouvernements ont pris des dispositions en appliquant le principe de précaution face aux NP. Étant donnée leur toxicité potentielle, il est donc indispensable que des équipements de protection cutanée soient disponibles (Boutou-Kempf, 2011; Ostiguy et al., 2008a; Schulte et Salamanca-Buentello, 2006). Des rapports d'experts recommandent l'utilisation de gants de protection contre les produits chimiques. Cependant leur efficacité face aux NP n'a pas été démontrée.

Il est donc indispensable d'étudier de manière approfondie l'efficacité des gants de protection contre les NP et particulièrement les nTiO₂. Cette étude doit prendre en compte les conditions rencontrées en milieu de travail telles que les sollicitations mécaniques et les modes d'application des nTiO₂ (en poudre ou en solutions).

CHAPITRE 1

LES OBJECTIFS ET L'ORIGINALITÉ DE LA RECHERCHE

L'objectif principal de ce projet est de mesurer l'efficacité des gants de protection contre les nTiO₂ dans des conditions d'utilisation en milieu de travail. De là, des recommandations pourront être émises quant aux types de gants de protection à utiliser en cas d'exposition aux nTiO₂. Pour y répondre, trois objectifs secondaires ont été identifiés.

1.1 Objectif 1 : Le développement d'une méthode de mesure

Les premiers travaux portent sur le développement d'une méthode de mesure de la pénétration des NP à travers les matériaux de gants de protection. En effet, aucune méthode de mesure n'est disponible pour décrire qualitativement et quantitativement le passage des NP à travers des matériaux de gants. Les méthodes utilisées jusqu'à présent, ne tiennent ni compte des différentes conditions d'application des NP ni des conditions d'utilisation en milieu de travail telles que les déformations mécaniques provoquées par les articulations. Cette méthode de mesure présente deux volets distincts. Premièrement, il faut développer un montage expérimental permettant de simuler les déformations mécaniques subies par les gants de protection dans des conditions d'utilisation. Dans un autre temps, il faut identifier les techniques de détection et de caractérisation appropriées des nTiO₂. Elles doivent permettre de détecter les NP mais aussi caractériser leur structure fine. En ce qui concerne les NP en solution, plusieurs techniques sont à disposition. Deux techniques spectroscopiques sont retenues : la spectroscopie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS) et la spectroscopie par corrélation de fluorescence (FCS) (Domingos et al., 2009; Wilkinson KJ. et Lead JR., 2007). À cela s'ajoute la microscopie à force atomique (AFM) qui permettra de caractériser la structure fine des NP. Pour les nTiO₂ en poudre, le choix s'est porté sur deux techniques de microscopie : la microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-HR) et la microscopie électronique à transmission (MET) (Hinds, 1998; Maynard et Aitken, 2007). Ces techniques renseignent sur la distribution en taille et en forme des NP. La

composition chimique et la phase cristalline de la poudre sont déterminées par diffraction des rayons X.

1.2 Objectif 2 : Influence des paramètres expérimentaux

L'objectif 2 est de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux comme les sollicitations mécaniques ou le mode d'application des NP. Cette étude conduira à répertorier et étudier les différents phénomènes physico-chimiques et mécaniques facilitant la pénétration des NP à travers les membranes élastomères.

1.3 Objectif 3 : Mesure de la pénétration des nTiO₂ à travers les matériaux de gants

Le dernier objectif est de mesurer les quantités de nTiO₂ ayant traversé les échantillons de matériaux de gants. Pour cela, un protocole d'échantillonnage devra être mis en place en tenant compte des particularités des techniques de détection et de caractérisation des NP (Dolez et al., 2011; Vinches et al., 2013a; Vinches et al., 2013b).

1.4 L'originalité des travaux

Comme mentionné précédemment, il existe très peu de littérature sur l'efficacité des gants de protection contre les NP. Les seules données quantitatives disponibles proviennent de travaux réalisés en appliquant des NP en aérosol sur des gants et des vêtements de protection (Golanski, Guiot et Tardif, 2008). Ces études ont démontré la pénétration de plusieurs types de NP. Cependant, le même auteur, dans des travaux postérieurs, concluent par la non-pénétration de ces mêmes NP (Golanski et al., 2010). Il est évident que le développement d'une méthode rigoureuse de mesure de la pénétration des NP à travers les membranes élastomères, utilisées dans la confection des gants de protection, revêt un caractère innovant dans ce domaine de recherche. Contrairement aux travaux publiés antérieurement, cette méthode devra prendre en compte les conditions d'utilisation réelles. En effet, aucune étude ne s'est attardée sur les conditions typiques d'utilisation des gants (sollicitations mécaniques)

qui peuvent faciliter le passage des NP et jouer un rôle déterminant dans leur pénétration et dans leur cinétique de transport.

Ce projet s'articule sur plusieurs axes de recherche originaux. Tout d'abord, il est fondamental de prendre en compte le mode d'application des NP. Si la majorité des références bibliographiques utilisent une application en aérosol, ce projet applique des NP en poudre et en solutions ce qui constitue les conditions typiques de contact entre les NP et les gants. Ensuite, les tests sont réalisés en appliquant aux échantillons des sollicitations mécaniques subies par les gants en milieu du travail. En effet, il est important de vérifier l'impact de la flexion répétée subi par les matériaux de gants sur leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Bien qu'il présente un caractère exclusivement expérimental, ce travail, à travers la collecte de nombreuses données quantitatives, permettra d'une part de mesurer l'efficacité des gants de protection contre les NP mais aussi d'identifier les phénomènes pouvant faciliter leur pénétration. Cela aboutira *a posteriori* à la compréhension des mécanismes et de la cinétique de pénétration des NP à travers les gants de protection.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTERATURE

Ce chapitre a trois objectifs principaux. Tout d'abord, il va présenter, d'une façon générale, les différents matériaux qui sont utilisés au cours de cette thèse : les gants de protection et les nTiO₂. Le deuxième objectif est de faire une synthèse des travaux ayant conduit à ce sujet de recherche. Il sera abordé la toxicité des nTiO₂, l'imperméabilité de la peau et bien sûr les recherches réalisées sur la protection cutanée contre les NP. Pour terminer, un rapide tour d'horizon de la littérature permettra une meilleure compréhension de la méthodologie expérimentale.

2.1 Les matériaux

Ces travaux de recherche ont été menés avec des NP commerciales de TiO₂ sous forme de poudre ou de solutions. En effet, comme indiqué précédemment (voir Introduction), le choix des nTiO₂ a été guidé par différents critères dont l'importance de leur utilisation dans l'industrie et les laboratoires de recherche mais aussi pour leur toxicité avérée (CCHST, 2007; Höhr et al., 2002; Warheit et al., 2007). Elles sont appliquées sur quatre modèles gants représentant trois des principaux élastomères utilisés dans la fabrication de ces équipements de protection individuelle.

2.1.1 Le dioxyde de titane macroscopique et nanoscopique

Le TiO₂ (masse moléculaire de 79,890 g·mol⁻¹), se présente sous plusieurs formes cristallines (rutile, anatase, brookite). En raison de leur capacité d'absorption pour des longueurs d'onde situées aux alentours de 400 nm, seules les formes anatase et rutile sont utilisés comme inhibiteur des UV-A et UV-B dans les crèmes de protection solaire (Buchalska et al., 2010). Ces deux formes allotropiques entrent aussi dans la formulation des nettoyants et des désinfectants en raison de leurs propriétés photocatalytiques (AFSSAPS, 2011a). La forme

anatase a des propriétés photocatalytiques supérieures à celles de la forme rutile ce qui peut conduire à des phénomènes de cytotoxicité, d'apoptose et de nécrose (AFSSAPS, 2011a; Buchalska et al., 2010). Pour éviter ces inconvénients, les nTiO₂ sont enrobées de silice, d'alumine mais aussi de substances organiques.

La forme cristalline anatase a été choisie pour cette étude. Elle a un système cristallin quadratique (Figure 2-1) dont les paramètres de maille sont : $a = 0,379 \text{ nm}$, $c = 0,951 \text{ nm}$ (Zayed et al., 2009).

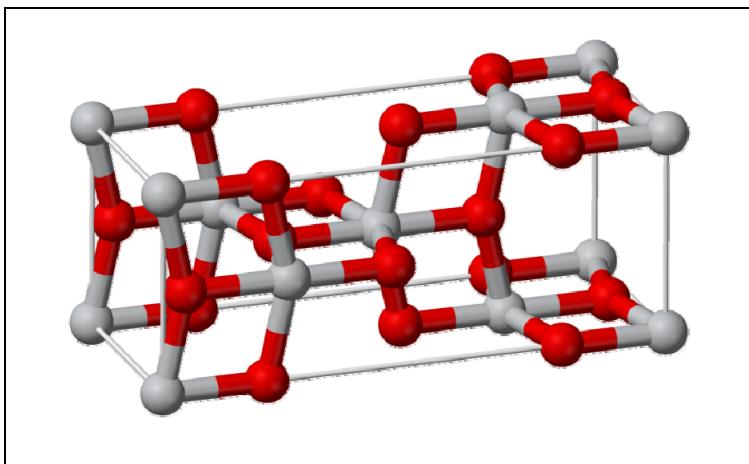


Figure 2-1. Structure cristallographique de l'anatase :
titane = atomes blancs et oxygène = atomes rouges
(tirée de (Wikipedia, 2013a))

Cette forme allotropique a fait l'objet de notre choix car, bien qu'elle soit plus sensible à manipuler, elle est actuellement la forme cristalline du TiO₂ la plus produite (Naicker et al., 2005; Zhang et Banfield, 1998). Sa géométrie sphérique (Figure 2-2).

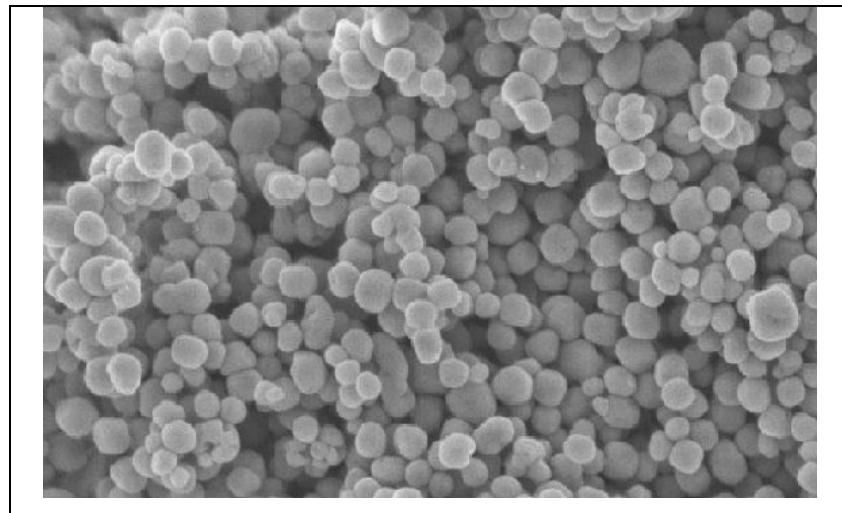


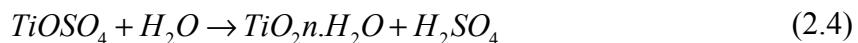
Figure 2-2. Cliché MEB-HR de nanoparticules d'anatase (tirée de (Desplechin, Donat-Bouillud et Delattre, 2009))

Il existe différentes méthodes de synthèse des nTiO₂. Industriellement, les plus employées sont celles adoptant une approche descendante (« bottom-up »). Deux procédés sont couramment utilisés (Ahmad, Awan et Aziz, 2007; McNulty, 2008). Le premier procédé consiste à purifier du TiO₂ par chloration en suivant les mécanismes présentés dans les équations (2.1) et (2.2) :



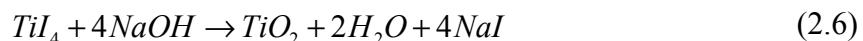
La chloration est réalisée à 1000°C en présence de carbone (équation 2.1). Cette étape a pour objectif de faire réagir uniquement le titane avec le chlore et ainsi le libérer des impuretés. Le tétrachlorure de titane ainsi obtenu est mis en présence de dioxygène afin de recomposer le TiO₂. Cette opération est réalisée à l'intérieur d'un réacteur à plasma.

Le second procédé est basé sur l'action de l'acide sulfurique sur de l'ilménite, un oxyde minéral de fer et de titane, comme le montre les équations (2.3), (2.4) et (2.5) :



Comme le montre l'équation (2.3), l'ilménite est digérée dans de l'acide sulfurique concentré pour donner un oxysulfate de titane et un sulfate de fer. L'oxysulfate de titane est mis en présence d'eau (équation 2.4) afin de produire du TiO_2 hydraté. Le composé ainsi obtenu est placé dans un four rotatif pour produire du TiO_2 anhydre (équation 2.5). Ce procédé, bien que très utilisé, apparaît plus compliqué que le procédé de chloration en termes de nombre d'opération à réaliser. La production passe par un contrôle strict des paramètres expérimentaux (réactifs, catalyseurs, température, etc.).

Il existe de très nombreux autres procédés de synthèse des $nTiO_2$: par coprécipitation, par des méthodes hydrothermales, par une oxydation directe du $TiCl_4$ ou encore par méthode sol-gel (Ahmad, Awan et Aziz, 2007). Bien que la synthèse des $nTiO_2$ soit désormais industrielle, il existe de nouvelles méthodes spécifiques aux activités de laboratoire (Tang et al., 2005; Verhovsek et al., 2012; Wang, Deng et Li, 2001). Par exemple, Zumeta (2010) a développé une méthode synthèse des $nTiO_2$ à partir d'un mélange d'iodure de titane IV (TiI_4), d'hydroxyde de sodium et de diméthylsulfoxyde (DMSO) soumis à une agitation constante et à température ambiante (Zumeta, Díaz et Santiago, 2010). La réaction chimique est la suivante :



Après centrifugation, lavage et séchage, la poudre de $nTiO_2$ est constituée de particules ayant un diamètre contrôlé de $2,1 \pm 0,3$ nm. Il indique aussi, qu'après un processus de recuit à $500^{\circ}C$, la poudre ne contient que des $nTiO_2$ anatase alors qu'après le même processus à $1000^{\circ}C$, la poudre est composée de rutile.

Comme le montre la Figure 2-3 et la Figure 2-4, les nTiO₂ ont une forte tendance à l'agrégation et à l'agglomération (Allouni et al., 2009; Heine et Pratsinis, 2007; Hervé-Bazin, 2007; Thio, Zhou et Keller, 2011). Un agrégat est constitué de particules individuelles fortement liées les unes aux autres et de ce fait forment une entité très stable. Sa surface spécifique est inférieure à la somme des surfaces des particules qui le composent (Hervé-Bazin, 2007). Au contraire, un agglomérat est un ensemble de particules reliées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals ou électrostatiques (Hervé-Bazin, 2007). Les agglomérats peuvent être facilement dissociés par sonication. En plus de modifier la toxicité de ces NP (Jiang, Oberdörster et Biswas, 2009; Ostiguy et al., 2008b), l'agrégation et l'agglomération des nTiO₂, sont susceptibles de modifier leurs mécanismes et leur cinétique de pénétration à travers les gants de protection.

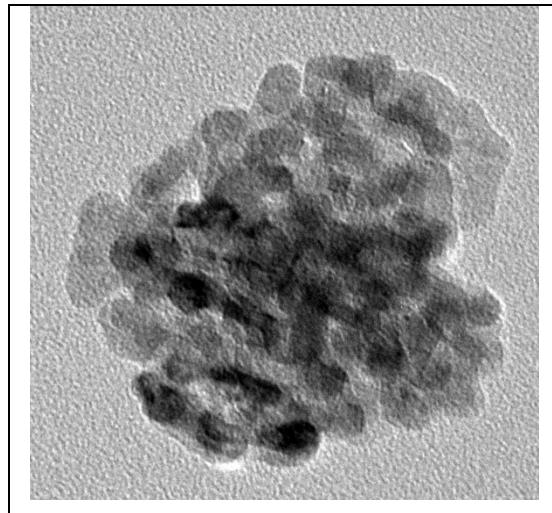


Figure 2-3. Cliché MET d'un agrégat de nTiO₂

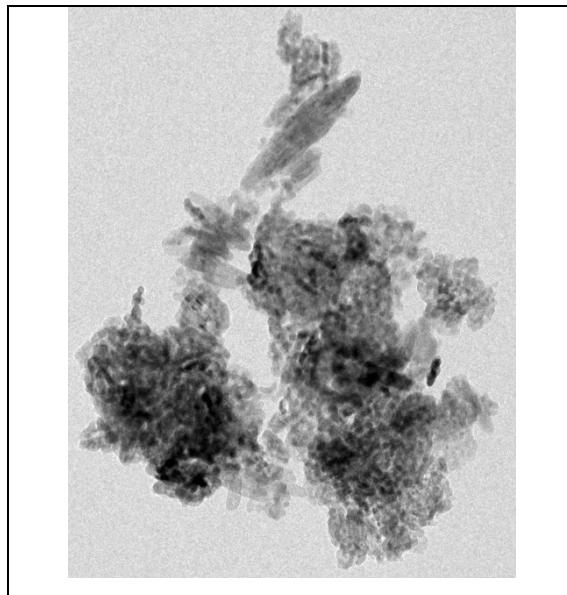


Figure 2-4. Cliché MET d'un agglomérat de nTiO₂

Lors de l'application de déformations mécaniques, en présence de nTiO₂ en poudre, il se pourrait que des phénomènes d'abrasion apparaissent. En effet, sur l'échelle de Mohs, le TiO₂ se situe à 6,5 ce qui le classe dans les matériaux relativement durs (Desplechin, Donat-Bouillud et Delattre, 2009).

2.1.2 Les liquides porteurs des nanoparticules

Si les nTiO₂ peuvent exister sous forme de poudre, elles peuvent aussi être employées sous forme de dispersion dans un milieu liquide. Cette forme, principalement utilisée dans la fabrication des produits cosmétiques, permet de réduire le phénomène d'aérolisation et ainsi réduire les risques d'ingestion par voie respiratoire. De plus, elle minimise l'agrégation et l'agglomération des NP et assure une bonne répartition des particules dans la formulation (AFSSAPS, 2011a). Il existe de nombreux milieux de dispersion selon l'utilisation souhaitée. Il peut être aqueux, huileux ou à base de silicone. Dans le cas d'une dispersion, le rôle du pH est très important. En effet, au pH correspondant au point isoélectrique, la charge électrique de surface des particules est nulle ce qui entraîne l'agglomération conduisant à la

sédimentation des particules. Cette instabilité est donc combattue en maintenant le pH de la solution colloïdale loin de son point isoélectrique qui peut être déterminé par zétamétrie (Vinches et Le Boiteux, 2003; 2004).

Pour cette étude, les liquides porteurs des nTiO₂ sont de l'eau et du propylène glycol (nomenclature UIPAC : propane-1,2-diol). Le propylène glycol (PG) est un solvant considéré comme non toxique (Figure 2-5). Il est utilisé de multiples façons dont par exemple, comme émulsifiant alimentaire, anti-moisissure dans l'industrie des cosmétiques ou encore comme antigel non-corrosif.

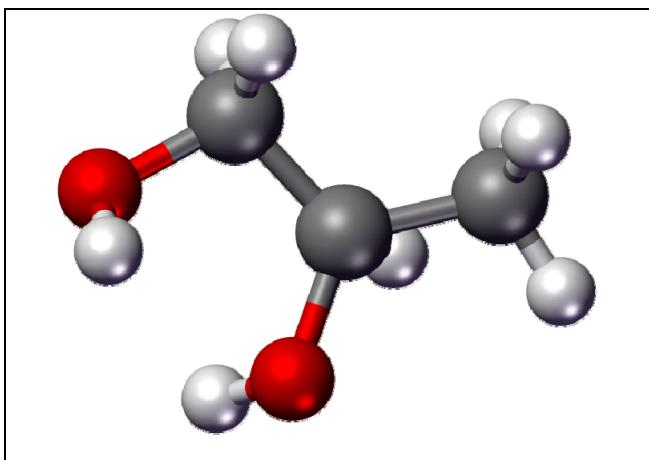


Figure 2-5. Molécule de propylène glycol
(tirée de (Wikipedia, 2013b))

2.1.3 Les matériaux de gants de protection

Les gants de protection sont fabriqués avec différents matériaux afin de correspondre aux exigences particulières des tâches à effectuer. Il est possible de classer les gants selon différents critères comme leur usage, leur épaisseur ou encore leur mode de fabrication (Mellstrom et Bowan, 2005). En considérant leur structure, les gants de protection peuvent être classés en quatre catégories : les gants non supportés en élastomères, les gants tricotés, les gants enduits et les gants cousus. Ils possèdent tous des propriétés physico-chimiques et

mécaniques différentes. Cette étude se penche uniquement sur le cas des gants de protection non supportés en élastomère.

Les élastomères sont des composés organiques, de la famille des polymères. Ils sont formés de longues chaînes moléculaires enchevêtrées et possèdent l'impressionnante faculté de supporter de grandes déformations avant rupture (Furuta, Kimura et Iwama, 2005; Marchal, 2006). Ils se caractérisent par un retour quasi-total de leurs propriétés initiales quand la déformation cesse. Ceci est rendu possible par la vulcanisation qui un procédé chimique permettant de créer des liaisons entre les chaînes macromoléculaires permettant la formation de réseaux tridimensionnels stables (Marchal, 2006). L'amélioration des performances d'un élastomère requiert l'ajout de charges de renfort. Elles permettent, entre autre, d'accroître les propriétés mécaniques comme le module élastique, mais aussi de permettre une meilleure dissipation de l'énergie fournie lors d'une sollicitation mécanique. Les charges de renfort incorporées sont choisies selon le degré renforçant souhaité. Par exemple, la craie et le talc sont de très faibles renforçants (Kozak et al., 2004) alors que l'argile ou le carbonate de calcium permettent d'obtenir un renforcement plus important (Helaly, Elsawy et Elghaffar, 1994; Zuiderduin et al., 2003). Afin d'obtenir un degré renforçant optimal, le noir de carbone et la silice sont employés (Berriot et al., 2002). D'autres additifs peuvent être ajoutés à la formulation du gant comme des plastifiants, des stabilisants ou encore des antioxydants. Ces additifs permettent d'augmenter la résistance aux gaz, de modifier la couleur par l'emploi de pigments ou encore de d'améliorer les propriétés d'élasticité par l'ajout de plastifiants (Dolez, 2010).

Dans le cas de cette étude, trois matériaux de gants ont été sélectionnés : le nitrile, le butyle et le latex. Le nitrile et le latex sont fabriqués par trempage. Le procédé de trempage consiste à immerger doucement des gabarits, en porcelaine ou en acier, dans une cuve contenant une solution contenant l'élastomère, des solvants et des additifs (Figure 2-6). Cette opération est répétée le nombre de fois nécessaire pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Entre chaque trempage, la couche d'élastomère est séchée afin d'évaporer l'excès de solvant.

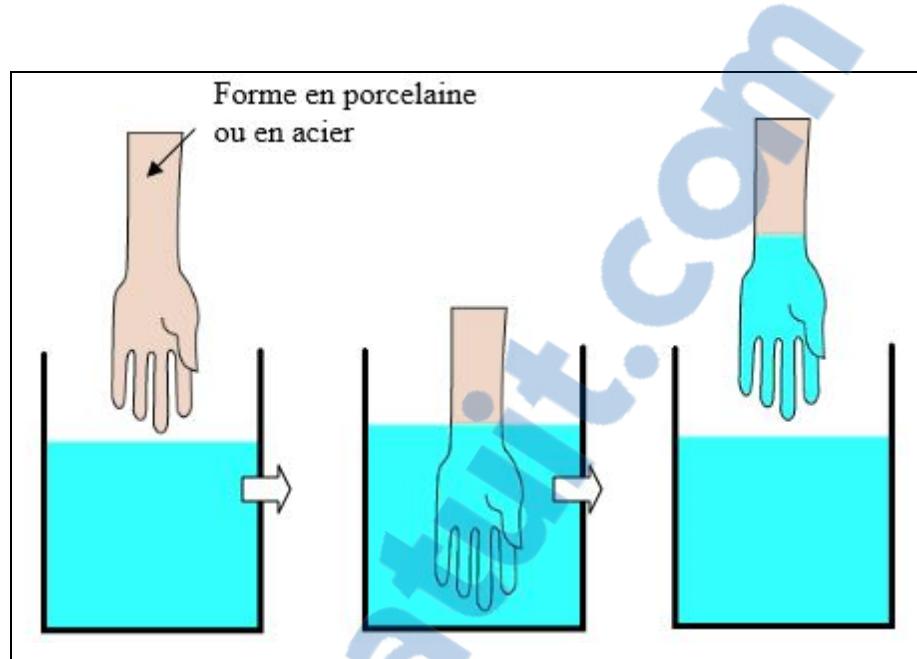


Figure 2-6. Procédé de trempage (tirée de (Dolez, 2010))

Pour la fabrication des gants en butyle, qui sont plus épais, c'est une technique de moulage par extrusion-soufflage qui est employée (Figure 2-7). Bien que cette technique soit peu coûteuse, elle ne s'applique qu'à des configurations très simples et avec un seul matériau de base.

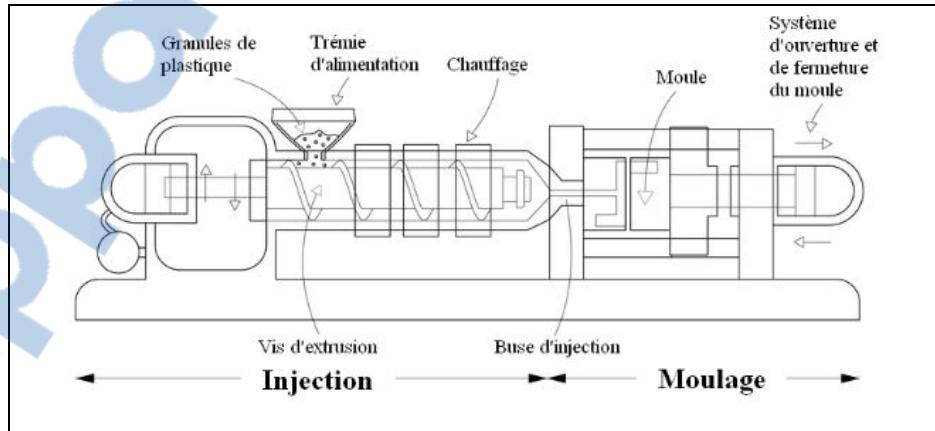


Figure 2-7. Procédé de moulage par injection (tirée de (Dolez, 2010))

2.1.3.1 Le nitrile

Le nitrile, appelé aussi caoutchouc acrylonitrile butadiène, est un copolymère synthétique d'acrylonitrile et de butadiène (Arlie, 1980; IISRP, 2012; Ward et Hadley, 1993) (Figure 2-8). La fonction chimique acrylonitrile permet de renforcer la résistance aux produits chimiques alors que la fonction butadiène permet d'obtenir une souplesse accrue. Dans la littérature, il est souvent identifié par l'acronyme anglais NBR pour *Nitrile Butadiene Rubber*.

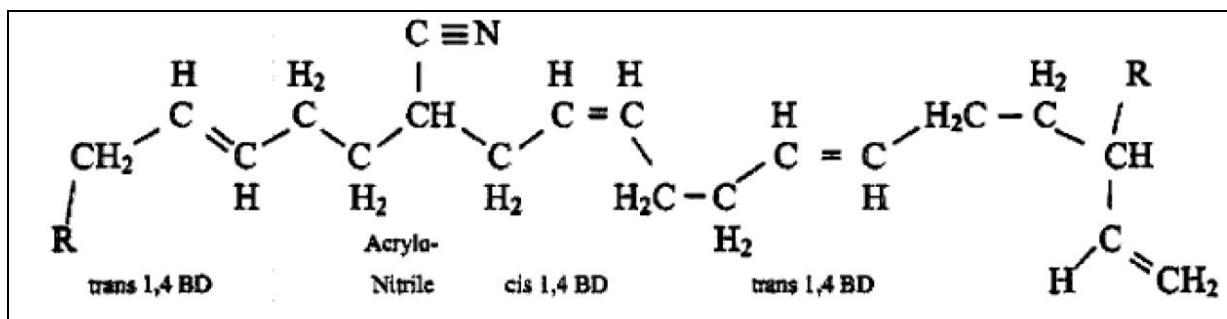


Figure 2-8. Structure chimique du nitrile (tirée de (Triki, 2012))

Le nitrile est principalement utilisé dans la confection des gants de protection jetables (Figure 2-9). Il est employé surtout dans l'industrie pharmaceutique et dans les laboratoires. Il offre un excellent niveau de protection contre les produits pétroliers, les huiles et certains solvants organiques (Dolez, 2010). D'un point de vue mécanique, il présente une résistance mécanique très élevée tant au niveau de la perforation, de la déchirure ou encore de la coupure. Cependant, il est caractérisé par une faible résistance à la flamme et une adhérence réduite lorsqu'il est mouillé (Dolez, 2010).



Figure 2-9. Gants en nitrile

2.1.3.2 Le butyle

Le butyle, appelé aussi polyisobutylène, est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (Figure 2-10). Il est produit par la polymérisation d'isobutylène avec environ 0,3% à 4,5% d'isoprène. Cette faible quantité d'isoprène permet d'introduire des insaturations (doubles liaisons) dans le réseau polymérique afin de faciliter le processus de vulcanisation. Les propriétés du butyle dépendent grandement du taux d'insaturation initial. Il est souvent identifié par l'acronyme anglais IIR pour *Isobutylene Isoprene Rubber*.

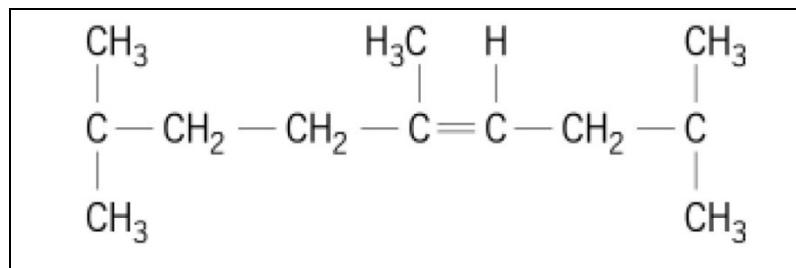


Figure 2-10. Structure chimique du butyle
(tirée de (Nohilé, 2010))

Le butyle se retrouve principalement dans les laboratoires et en particulier dans les gants des boîtes à gants (Figure 2-11). Il possède une grande résistance aux agents chimiques polaires de forme liquide, gaz et aérosols. Mécaniquement, il présente une bonne flexibilité et une bonne résistance à la déchirure. Il résiste bien à la chaleur (Dolez, 2010). Une des propriétés les plus recherchées du butyle est son excellente imperméabilité aux gaz (Nohilé, 2010).

C'est pour cette propriété qu'il a été sélectionné dans cette étude. En effet, la taille des nTiO₂ en poudre (15 nm) est comparable à la taille de grosses molécules de gaz. Si les molécules de gaz sont arrêtées, il devrait en être de même pour les nTiO₂. Il est à noter que le butyle est difficile à vulcaniser et le procédé de vulcanisation est très toxique. Son utilisation est déconseillée avec les hydrocarbures car il leur offre une faible résistance.



Figure 2-11. Gants en butyle

2.1.3.3 Le latex

Le latex ou caoutchouc naturel contient plus de 99 % de polyisoprène (Figure 2-12). Il est tiré de l'hévéa, un arbre originaire d'Amérique du Sud.

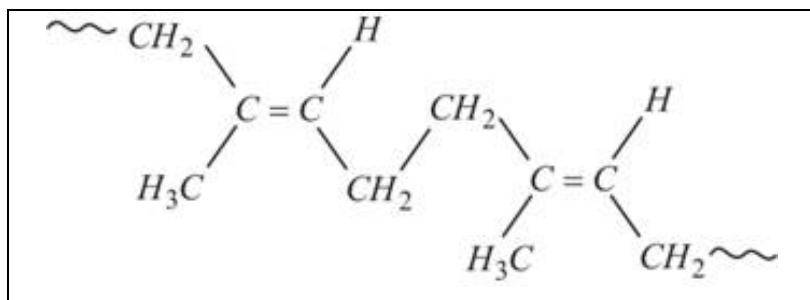


Figure 2-12. Structure chimique du latex
(tirée de (Chemistrylearning, 2010))

Dans la littérature, il apparaît sous son acronyme anglais NR pour *Natural Rubber*. Les gants en latex se retrouvent principalement dans l'industrie agro-alimentaire et dans les laboratoires de recherche (Figure 2-13). Ils présentent une excellente résistance aux produits chimiques comme les bases, les acides ainsi que les alcools, les huiles et les graisses. D'un

point de vue mécanique, il possède une élasticité élevée qui donne aux gants dextérité et confort. Il est aussi résistant à la coupure et à la perforation. Le latex présente cependant un inconvénient majeur. Contenant des protéines, ce matériau de gants peut entraîner des réactions allergiques chez certaines personnes. De plus, il est peu résistant à la flamme, aux hydrocarbures et aux solvants organiques (Dolez, 2010).

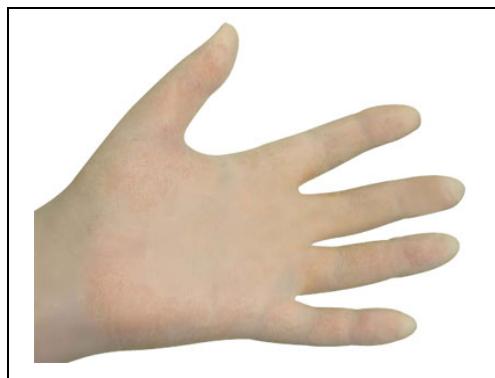


Figure 2-13. Gant en latex

2.2 La toxicité des nanoparticules de dioxyde de titane

Alors que le TiO_2 , de taille micrométrique, est considéré biologiquement inerte pour l'homme (Hart et Hesterberg, 1998; Lindenschmidt et al., 1990), de nombreuses études ont montré son caractère toxique à l'échelle nanométrique. En effet, une grande quantité de travaux ont été menés sur différents types d'être vivants (microalgues, bactéries, rongeurs) (Adams, Lyon et Alvarez, 2006; Aruoja et al., 2009; Fang et al., 2010; Heinlaan et al., 2008; Magrez et al., 2009; Oberdorster, Stone et Donaldson, 2007; Wang et al., 2008; Zhu et al., 2010) et aussi sur des cellules humaines. Alors que la communauté scientifique s'entendait sur le caractère prépondérant de la surface spécifique dans les effets toxicologiques, il apparaît que de nombreux autres facteurs doivent être pris en considération comme la distribution granulométrique, la charge de surface, la forme, la méthode de synthèse de particules, la structure cristalline, etc. (Ostiguy et al., 2008b; Sharma, 2009). Chez l'animal, les effets toxiques des $nTiO_2$ ont été mis en évidence au niveau de plusieurs organes comme les poumons, le foie, le cœur, etc. mais aussi au niveau des cellules (cytotoxicité (Lai et al., 2008)) et de l'ADN (Ostiguy et al., 2008b; Shimizu et al., 2009; Singh et al., 2009; Trouiller

et al., 2009). Les paragraphes suivants présentent quelques résultats de recherche pertinents mettant en évidence la toxicité du nTiO₂.

Oberdörster (1992) publie une des premières études sur la toxicité nTiO₂ en la reliant à l'effet de la taille des particules (Oberdörster et al., 1992). Pour cela, il réalise une instillation intratrachéale sur des rats, de 500 µg de nTiO₂ (20 nm) ou de 500 µg de particules fines de TiO₂ (200 nm) pendant 24 heures. Après plusieurs rinçages à l'eau saline, il compare ensuite l'implication des macrophages alvéolaires (MA) et des neutrophiles polymorphonucléaires (PMN) dans les lésions pulmonaires provoquées par les deux types de particules. Cette implication représente $(1,15 \pm 0,14) \times 10^7$ cellules (AM + PMN) dans le cas des échantillons témoins (aucune exposition aux particules), $(1,48 \pm 0,13) \times 10^7$ cellules avec les particules fines et $(4,68 \pm 0,73) \times 10^7$ cellules avec les nTiO₂. Les résultats montrent que les nTiO₂ entraînent une réponse inflammatoire pulmonaire beaucoup plus importante.

Dans une autre étude menée en 1994, Oberdörster a mesuré le temps de rétention pulmonaire de particules administrées à des rats par inhalation (Oberdörster, Ferin et Lehnert, 1994). Les particules inhalées sont du nTiO₂ (20 nm) et ou du TiO₂ (250 nm) et dans les deux cas, les concentrations administrées sont identiques (≈ 23 mg/m³). Trois mois après l'inhalation, les nTiO₂ étaient présents dans les ganglions lymphatiques en plus grand nombre ce qui suppose une pénétration des espaces interstitiels. Le temps de clairance pulmonaire des nTiO₂ est beaucoup plus élevé que pour les particules fines. Dans cette étude, il apparaît que la surface spécifique est le paramètre le mieux corrélé avec les effets observés. D'autres études, basées sur les travaux d'Oberdörster, viennent confirmer les résultats de ce dernier (Höhr et al., 2002; Warheit et al., 2007; Warheit et al., 2006). Elles ont été conduites sur des rats exposés à du TiO₂ pigmentaire de 250 nm et des nTiO₂ (20 nm) instillé par voie intra-trachéale. La réponse inflammatoire (augmentation de la concentration en polynucléaires neutrophiles dans le liquide de lavage broncho-alvéolaire) est toujours plus importante en présence de nTiO₂.

Sager et Castranova (2009) ont mené une étude afin de comparer le potentiel inflammatoire et cytotoxique, sur des cellules épithéliales bronchiques, pour chaque NP utilisées : noir de

carbone (14 nm) et nTiO₂ (21 nm – 80% anatase et 20 % rutile) (Sager et Castranova, 2009). Des rats ont été exposés par instillation intratrachéale à différentes doses de NP. Un jour après l'exposition, les deux sortes de NP présentent une réponse inflammatoire similaire. Par contre, 42 jours après instillation, la réaction pulmonaire aux NP de noir de carbone était terminée alors qu'elle persistait dans les cas du nTiO₂. Il semble donc que les nTiO₂ soient plus bioactives que celles de noir de carbone.

D'après Gurr (2005), les nTiO₂ présentent une forte cytotoxicité lorsqu'elles sont exposées aux rayons UV-A mais considérées biocompatibles en l'absence de photoactivation (Gurr et al., 2005). Cependant, ces travaux ont mis en évidence une augmentation du stress oxydatif de l'ADN au niveau de cellules épithéliales bronchiques humaines lorsqu'elles sont soumises à des nTiO₂ anatase (10 et 20 nm) sans photoactivation. La même étude a été réalisée avec particules fines de TiO₂ (> 200 nm). Dans ce cas, aucun stress oxydatif n'a été induit. De plus, il a comparé les résultats avec les nTiO₂ anatase et ceux obtenus avec du nTiO₂ rutile. Dans les deux cas, il apparaît une augmentation du stress oxydatif de l'ADN mais qui est plus importante avec la forme anatase. Celle-ci a une surface réactive beaucoup plus importante que la forme rutile ce qui induit une toxicité plus élevée (Jin et al., 2011).

En 2005, le NIOSH a publié un rapport évaluant les risques pour la santé, d'une exposition aux nTiO₂ en milieu de travail (NIOSH, 2005). Cette exposition est limitée à 10 heures par jour et pour une semaine de travail (40 heures). La limite d'exposition, qui est de 1,5 mg/m³ pour des particules fines de TiO₂, est abaissée à 0,1 mg/m³ dans le cas des nTiO₂. Le respect de cette limite d'exposition pourrait diminuer le risque de cancers des poumons à 1 sur 1000 travailleurs en contact avec des nTiO₂ (NIOSH, 2005).

Au vu des nombreuses études concluant à la toxicité des nTiO₂, le centre international de recherche contre le cancer (CIRC) a classé les nTiO₂ comme possiblement cancérogène en les intégrant dans le groupe 2B (IARC, 2010).

Des études épidémiologiques ont été réalisées sur l'exposition des travailleurs au TiO₂. La première a été réalisée en Europe (15017 travailleurs sur 11 sites industriels) (Boffetta et al., 2004), la deuxième aux États-Unis (4241 travailleurs sur 4 sites industriels) (Fryzek et al., 2003) et enfin la troisième, aussi américaine, et portant sur 1576 travailleurs répartis sur 2 sites industriels (Chen et Fayerweather, 1988). Les deux premières études ne rapportent aucune augmentation de décès par cancer des poumons ou de problèmes cardiaques. Par contre, dans la troisième étude, il est important de noter que le taux de mortalité par maladies cardiovasculaires, respiratoires et digestives est en augmentation. Cependant, rien n'indique dans ces études que le TiO₂ utilisé soit nanométrique. L'Institut de veille sanitaire (France) met en place, actuellement, un dispositif de surveillance épidémiologique (Boutou-Kempf, 2011). Sans entrer dans les détails, ce plan se divise en deux volets. Premièrement, il faudra enregistrer les travailleurs et les chercheurs en contact avec des nanomatériaux et ensuite faire un suivi de santé actif de ces personnes. Quatre types de NP ont été retenus pour cette étude : les nanotubes de carbone, le noir de carbone, les silices amorphes et les nTiO₂ (Boutou-Kempf, 2011).

D'après Borm (2005), 90% des nTiO₂ subissent un traitement post-production. Elles peuvent être encapsulées (recouverte de substances organiques ou minérales) ou encore greffées (Borm, 2005). Ces nouveaux paramètres pourraient considérablement modifier leurs propriétés toxicologiques.

Dans la grande majorité des études toxicologiques menée sur les NP et en particulier sur les nTiO₂, c'est l'exposition respiratoire qui est pris en compte. Cependant, l'exposition cutanée reste une voie potentiellement importante pour les travailleurs. La section 2.3 présente quelques travaux réalisés sur la pénétration des NP à travers la peau.

2.3 Le dernier rempart contre les nanoparticules : la peau ?

Comme présenté dans la problématique, un des principaux rôles de la peau est celui de barrière physique contre les agresseurs extérieurs. L'utilisation quasi systématique des nTiO₂

dans les produits cosmétiques comme les crèmes solaires ((AFSSAPS, 2011a; 2011b; Smijs et Pavel, 2011) ou encore de NP d'argent comme agent antimicrobien dans certains onguents, ont conduit plusieurs équipes de recherche à travailler sur la pénétration des NP à travers les différentes couches de la peau. Certains résultats rapportés indiquent une pénétration limitée des nTiO₂ aux couches supérieures de la peau (AFSSAPS, 2011a; Wu et al., 2009). Cependant ses études ont été conduites sur des temps courts (72 heures maximum) en utilisant des NP non caractérisées (taille, forme, etc.).

Récemment, des travaux ont été menés sur de la peau de porcin par Sadrieh (2010) (Sadrieh et al., 2010). Cette étude apparaît aujourd'hui comme la plus pertinente quant à l'analyse de la pénétration des nTiO₂ à travers la peau. L'utilisation de la peau de porcins constitue un excellent modèle pour une extrapolation à la peau humaine. En effet, elle présente beaucoup de similarités en termes de perméabilité et de structure cutanées. Ces recherches ont été conduites *in vivo* avec des nTiO₂ manufacturées pour les produits cosmétiques. Elles ont été réalisées sur une durée relativement longue avec des applications répétées (application de produits 4 fois par jour, 5 jours par semaine durant 22 jours). Sadrieh (2010) a mesuré de fortes quantités de nTiO₂ et de TiO₂ submicroniques (300-500 nm) dans le stratum corneum. De plus, quelques nTiO₂ isolées ont été détectées dans le derme de l'animal. Cette étude révèle aussi la présence de TiO₂ dans les ganglions inguinaux ce qui indique une infection.

En 2006, Monteiro-Rivière et Inman, dans une revue de la littérature, ont montré que des NP liposolubles peuvent se déplacer dans l'espace intercellulaire de la couche cornée, dans les canaux sudoripares et dans les follicules pilleux (Monteiro-Rivière et Inman, 2006; Ostiguy et al., 2008b). Ces NP pourraient se retrouver dans la circulation systémique (Monteiro-Rivière et Inman, 2006). Ils ont aussi observé que les NP qui ne pénétraient que faiblement la couche dermique, pouvaient provoquer des réactions allergiques ou des dermatites.

Dans une étude menée en 2011, Labouta a mesuré la pénétration de NP d'or enrobées à travers la peau humaine (peau provenant de la ceinture abdominale de patient ayant subi une chirurgie plastique) (Labouta et al., 2011). Les NP d'or – 6 ou 15 nm de diamètre – sont mis

en solution dans de l'eau ou dans du toluène. 500 µL de solution, de concentration 90 µg/mL, sont déposés sur la face externe de la peau pendant des durées allant de 30 minutes à 24 heures. Les expériences sont maintenues à une température de 32°C. Après analyses par MET et en spectrométrie UV-visible, plusieurs constatations ont été révélées : premièrement, il apparaît que les NP d'or dans le toluène pénètrent beaucoup plus facilement que celles en solution aqueuse. En effet, il en déduit que cela est dû au caractère hydrophobe de la peau. De plus, il a montré que le comportement de pénétration dépend principalement de leur caractéristiques physico-chimiques, dont la taille est la plus importante. Une mesure de pénétration est plus importante avec les NP de 6 nm. Il a aussi déterminé que le temps d'exposition joue un rôle crucial. Il a déterminé qu'il fallait au moins 6 heures d'exposition de la peau aux NP pour mesurer une pénétration significative.

En plus des nTiO₂, les crèmes solaires contiennent des NP d'oxyde de zinc (inhibiteur des rayons UV) (Smijs et Pavel, 2011). En 2010, Gulson a testé deux crèmes solaires sur des sujets humains afin de mesurer le taux de pénétration de ces NP à travers la peau (Gulson et al., 2010). Pour cela, ils ont préparé les crèmes de protection en suivant le protocole de fabrication industrielle, en remplaçant cependant l'oxyde de zinc inerte par de l'oxyde de zinc radioactif (⁶⁸ZnO) afin de pouvoir le retracer. Ils ont ensuite appliqué 12 mg de crème sur une surface d'environ 6 cm² de peau abdominale. Les sujets ont été exposés 1 heure au rayonnement solaire. Le test a été reconduit pendant cinq jours consécutifs. Des prises de sang et des prélèvements d'urine ont été faits six jours avant le début des premiers tests, pendant les cinq jours de tests et huit jours après la fin des tests. Après analyses, une quantité non négligeable de NP d'oxyde de zinc se retrouve dans le sang et l'urine des sujets testés.

L'étude de la pénétration des NP à travers la peau demande encore beaucoup d'investigations. En attendant, une protection cutanée doit être mise en place rapidement. L'utilisation de gants de protection conventionnels (utilisés contre les agents chimiques) semble être la solution la plus fiable à court terme. Pour confirmer cette hypothèse, la pénétration des NP à travers les gants a déjà fait l'objet de quelques études.

2.4 Les travaux réalisés sur les gants de protection

Le nombre de travaux sur la protection cutanée contre les NP, et en particulier sur les gants, est marginal (Dolez et al., 2010). En effet, les groupes de recherche travaillant sur les vêtements de protection cutanée contre les NP sont relativement limités. Au meilleur de notre connaissance, seulement quatre équipes au niveau international ont étudié la pénétration de NP à travers des gants de protection.

En 2006, Ahn et Ellenbecker ont mis en contact des échantillons de gants en nitrile et en latex avec des nanoparticules d'alumine et des nanoargiles pendant une heure (Ahn et Ellenbecker, 2006). Aucune déformation mécanique n'a été appliquée aux échantillons. Il a ensuite observé la surface des échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Comme le montrent respectivement la Figure 2-14a et la Figure 2-14b, la présence de crevasses (pour les gants en latex) et de pores (pour les gants en nitrile) à la surface de l'échantillon les amènent à s'interroger la pénétration des NP à travers ces matériaux surtout si ceux-ci sont soumis à des sollicitations mécaniques ou physico-chimiques.

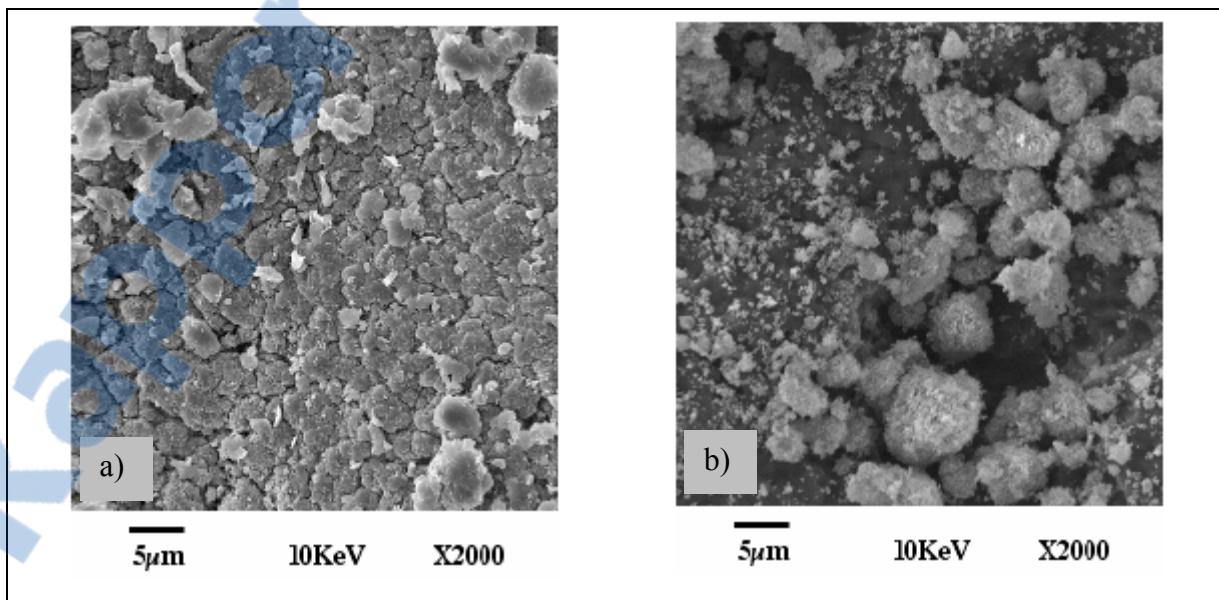


Figure 2-14. Images MEB a) de NP d'argile sur la surface d'un gant en latex et b) de NP d'alumine sur une surface d'un gant en nitrile (tirée (Ahn et Ellenbecker, 2006))

Une équipe du commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives de Grenoble (CEA – France), menée par Luana Golanski (2008), a réalisé des tests sur des gants de protection en nitrile, en latex, en néoprène et en vinyle (Golanski, Guiot et Tardif, 2008). Des NP de graphite de 30 à 80 nm ont été appliquées sous forme d'aérosol dans un système à flux d'air nul. Seuls des coefficients de diffusion ont été mesurés pour des nanoparticules de 80 nm de diamètre. Selon la nature et l'épaisseur de la membrane polymère, les coefficients de diffusion variaient entre $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ et $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ce qui reste faible mais tout de même non négligeable (Figure 2-15). Ces résultats ont conduit les auteurs à recommander le double gantage lors de la manipulation de NP.

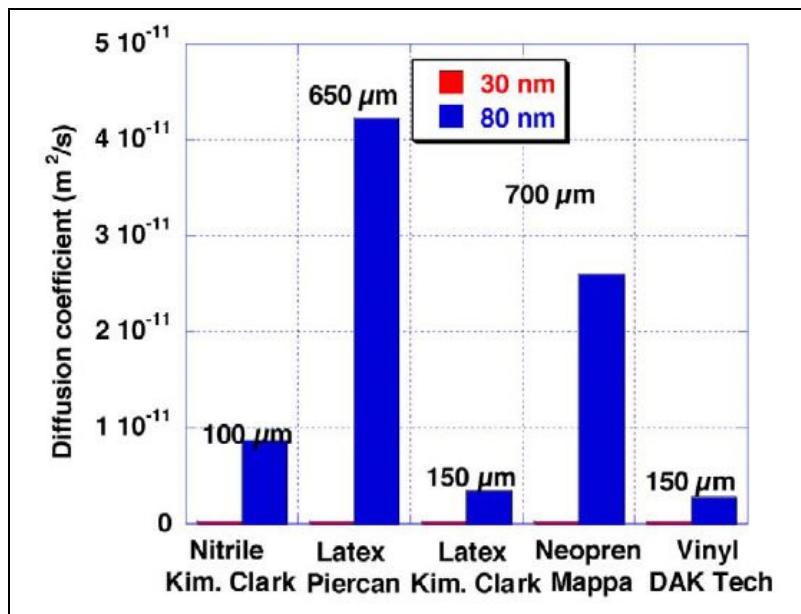


Figure 2-15. Coefficient de diffusion de NP de graphite à travers des gants de protection
(tirée de (Golanski, Guiot et Tardif, 2008))

Cependant, les mêmes auteurs ont rapporté en 2009, une absence de pénétration de NP de graphite de 40 nm à travers les mêmes modèles de gants et dans les mêmes conditions expérimentales (Golanski et al., 2009). Ils observent néanmoins, des valeurs de porosité à l'hélium variant de 0,3 à 1 % (Figure 2-16).

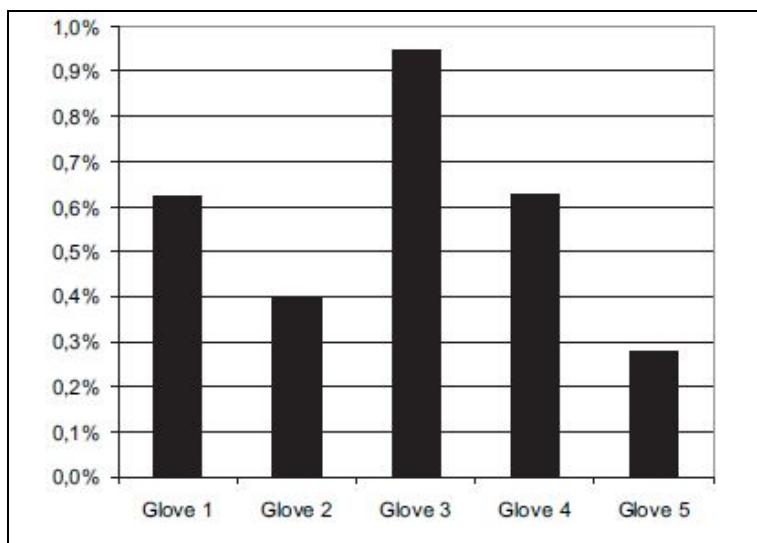


Figure 2-16. Taux de porosité à l'hélium des gants de protection (tirée de (Golanski et al., 2009)).

Dans une dernière étude, les auteurs n'observent aucune pénétration de NP de platine et de nTiO₂ (10 nm) en aérosol à travers les mêmes gants de protection (Golanski, Guiot et Tardif, 2009).

En 2010, Park a étudié la pénétration de NP d'argent, en aérosol, à travers des gants en nitrile (épaisseur = 114 µm) et des gants en latex (épaisseur = 198 µm) (Park et al., 2011). Les NP d'argent ont été fabriquées par réduction de nitrite d'argent (AgNO₃) puis mises en suspension dans de l'eau déionisée. Le rayon hydrodynamique moyen des NP a été mesuré à 56 nm. Le montage expérimental reprend celui utilisé par Golanski (Golanski, Guiot et Tardif, 2008). Les échantillons de matériaux de gants sont mis en contact avec les NP pendant des périodes allant de 1h à 8h alors que les mesures en concentration de NP d'argent sont réalisées avec un SMPS. Les auteurs concluent à un non passage des NP d'argent à travers les gants en latex et en nitrile.

Ces résultats, parfois contradictoires, ont été réalisés avec des NP sous forme d'aérosol. Or en milieu de travail, les NP sont utilisées sous forme de poudre ou de solutions, ces dernières étant de plus en plus employées pour réduire le phénomène d'aérolisation. De plus, ces études ne prennent en compte que le phénomène de diffusion (aucune sollicitation mécanique

dynamique). En milieu de travail, les conditions d'utilisation des gants de protection impliquent de nombreuses contraintes mécaniques répétitives. Dans la section suivante, ces contraintes sont présentées.

2.5 La déformation biaxiale hors-plan

Les effets de contraintes mécaniques sur des élastomères ont été largement étudiés (Marchal, 2006; Varghese et al., 2002). Ces contraintes peuvent être, par exemple, en élongation uniaxiale, biaxiale, en compression ou encore triaxiale (biaxiale hors plan). C'est ce dernier type de déformation qui a été utilisé tout au long de cette étude.

L'étude théorique de la déformation biaxiale hors-plan est tirée des travaux de Nguyen (Nguyen, Vu-Khanh et Lara, 2004) de Harrabi et al. (Harrabi et al.). La Figure 2-17 est une vue schématique d'une membrane élastomère soumise à une déformation biaxiale hors-plan (Ben Salah, 2012).

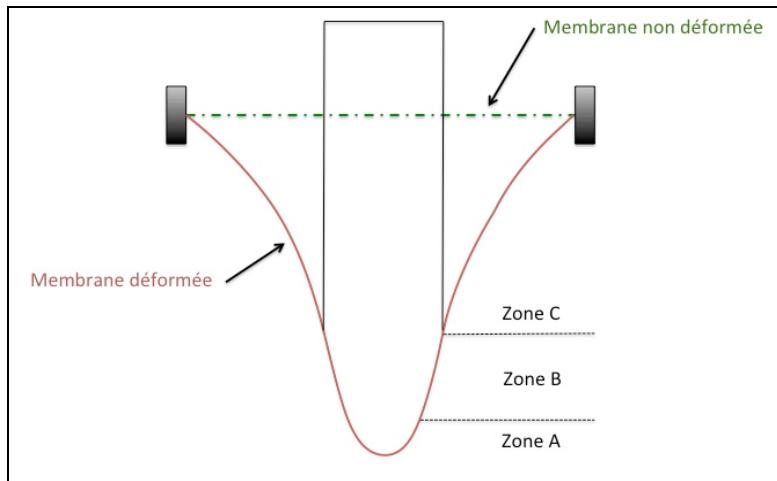


Figure 2-17. Représentation schématique d'une membrane élastomère soumise à une déformation biaxiale hors-plan (tirée de (Ben Salah, 2012))

Il faut distinguer trois zones. La zone A correspond à la membrane qui est en contact uniquement avec la partie sphérique de la tête de déformation. Dans la zone B, la membrane

est seulement en contact avec la partie conique de la tête. En ce qui concerne la zone C, il n'y a aucun contact entre la membrane et la tête de déformation.

Des travaux ont montrées que les déformations mécaniques facilitent la pénétration de particules à travers différents types de membranes. Elles peuvent influer la cinétique et le taux de pénétration des particules. Dans une étude menée par Jambou (2009), des particules de silicate de magnésium (talc) ont été déposées sur un échantillon de nitrile percé, à l'aide d'une aiguille médicale, d'un trou (Jambou, 2009). L'échantillon a été soumis ou pas à des déformations dynamiques de type biaxial (1 toutes les 5 minutes). En l'absence déformations, il n'y a aucun passage remarquable de particules de talc à travers l'échantillon en nitrile (Figure 2-18). Par contre, en présence de déformations répétitives, les particules de talc traversent plus facilement la membrane (Figure 2-19).

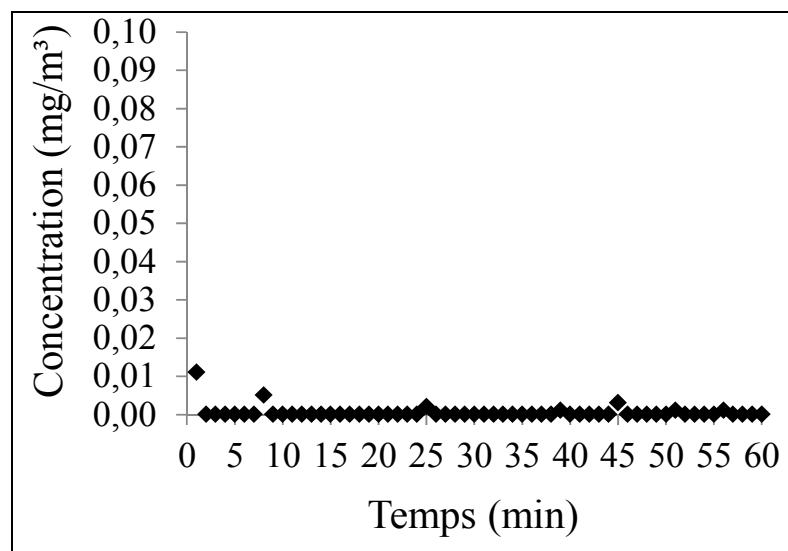


Figure 2-18. Concentration en particules de talc ayant pénétré un échantillon de nitrile percé soumis à aucune déformation (tirée de (Jambou, 2009))

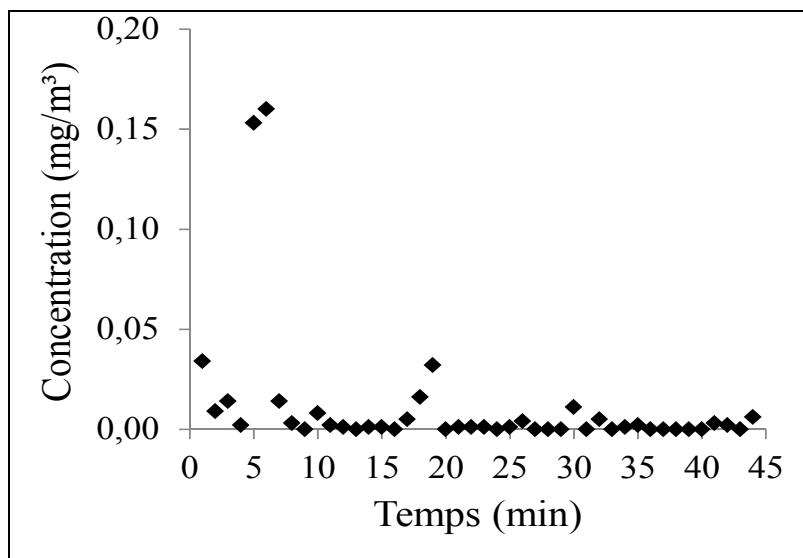


Figure 2-19. Concentration en particules de talc ayant pénétré un échantillon de nitrile percé soumis à des déformations répétitives (tirée de (Jambou, 2009))

En 2007, Rouse a mené des travaux sur la pénétration de NP peptidiques à travers de la peau de porc quand celle-ci est soumise ou pas à des sollicitations mécaniques en flexion (Rouse et al., 2007). Un dispositif expérimental permet de déformer en flexion une membrane en peau de porc (400 µm d'épaisseur) à une fréquence de 20 flexions par minute. La détection des NP est réalisée par microscopie confocale et par MET. Des tests préliminaires ont montré que pour une durée d'expérience de 15 ou 30 minutes, aucune pénétration de NP a été mise en évidence en comparaison avec de la peau non déformée. Cependant, lorsque la durée de l'expérience est portée respectivement à 60 ou 90 minutes, des NP sont retrouvées respectivement dans la couche épidermique et dans la couche dermique. En parallèle, des NP ont pénétré l'épiderme pour l'échantillon témoin (sans déformation) après 8 heures d'exposition.

Comme nous avons pu le constater, les déformations mécaniques vont accroître le passage des NP à travers les membranes en matériaux de gants. D'autres phénomènes physico-chimiques peuvent accentuer la pénétration des NP. Par exemple, dans le cas de solutions colloïdales, l'effet du liquide porteur des NP peut conduire au gonflement de la membrane élastomère. Ce phénomène va être expliqué dans la section suivante.

2.6 Le gonflement

L'utilisation de NP en solutions colloïdales, mises en contact avec des matériaux de gants, peut induire un phénomène de gonflement. Ce phénomène peut permettre au liquide porteur des NP, qui est absorbé dans la membrane par diffusion, de traverser complètement et ressortir par sa paroi interne en entraînant les NP avec lui. De plus, le phénomène de gonflement peut conduire à une modification des propriétés mécaniques (diminution de la résistance à la déformation) des matériaux de gants (Wang, Li et Chen, 1999). Ce processus peut donc potentiellement affecter la pénétration des NP en solution tant au niveau des mécanismes qu'au niveau de la cinétique de transport.

Une littérature abondante rapporte les effets des solvants sur les élastomères. En effet, la solubilité mutuelle d'un solvant et d'un élastomère se traduit par un gonflement de ce dernier (Nohilé, Dolez et Vu-Khanh, 2008; Perron, Desnoyers et Lara, 2002; Singh et Mukherjee, 2003). Le gonflement est un phénomène physique qui apparaît lors de la mise en contact d'un élastomère avec un solvant pur ou un mélange de solvant. Lorsqu'un élastomère se gonfle, le solvant pénètre par diffusion dans réseau qui se trouve ainsi fragilisé ce qui influe sur les propriétés mécaniques de la membrane (Nohilé, Dolez et Vu-Khanh, 2010). L'étude du gonflement permet de mesurer la solubilité et le coefficient de diffusion.

2.6.1 La solubilité

La solubilité représente l'affinité d'un solvant pour un matériau (Perron, Desnoyers et Lara, 2002). Elle est proportionnelle à l'énergie d'interaction entre le solvant et le matériau. En fait, plus la solubilité augmente, plus la résistance mécanique du matériau diminue. Elle est définie comme étant le rapport entre la masse de solvant dans une membrane saturée et la masse de celle-ci sans solvant (équation (2.7)). Pour la déterminer, il faut juste faire baigner l'échantillon de polymère dans le solvant jusqu'à obtenir un régime stationnaire où la masse de l'échantillon ne varie plus.

$$S = \frac{m_s}{m_p} \quad (2.7)$$

où m_s est la masse de solvant dans la membrane et m_p est la masse de la membrane avant trempage. Cette définition donne la solubilité sans unité.

Il est possible d'obtenir de l'information sur le niveau d'interaction entre le solvant et le polymère en mesurant l'évolution de la solubilité par une mesure de l'allongement de l'échantillon de polymère en fonction du temps (Izák et al., 2007; Perron, Desnoyers et Lara, 2002). Une grande solubilité se traduit par un allongement important. L'allongement est calculé en utilisant l'expression suivante (Perron, Desnoyers et Lara, 2002) :

$$\Delta X(t) = \frac{X_t - X_0}{X_0} \quad (2.8)$$

Avec X_t la longueur de l'échantillon à un instant t et X_0 la longueur initiale.

En utilisant les données d'allongement, il est aussi possible d'évaluer le coefficient de diffusion moyen du solvant dans le polymère (Antonini et Brunier, 1984; Perron, Desnoyers et Lara, 2002). Le phénomène de diffusion désigne la tendance naturelle d'un système à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques en son sein. C'est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration de matière des zones de forte concentration vers celles de faible concentration (Comyn, 1995).

2.6.2 Rappel sur les lois de la diffusion

Soient $c(x, y, z, t)$ la concentration particulaire, $\vec{j}(x, y, z, t)$ la densité de courant de particules et Φ le flux de particules à travers une surface S . Le nombre de particules dans un volume dV est égal au nombre de particules entrantes moins le nombre de particules sortantes ce qui se traduit, pour une dimension, par l'équation (2.9) (Comyn, 1995):

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} dV = j(x, t)S - j(x+dx, t)S \quad (2.9)$$

En utilisant le principe de conservation du nombre de particules et en appliquant le théorème de Green-Ostrogradski, on obtient l'équation (2.10) de conservation locale, sans perte ni création de matière :

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (2.10)$$

Il en découle la première loi de Fick sur le phénomène de diffusion où D (en $\text{m}^2 \times \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion :

$$\vec{j} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.11)$$

En combinant la première loi de Fick (équation (2.11)) et l'équation du bilan des particules (équation (2.10)), on obtient l'équation de la diffusion à une dimension (ou seconde loi de Fick) qui s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) admet une solution de la forme suivante (équation (2.13)) :

$$\frac{X_t}{X_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left\{ \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{e^2} t \right) \right\} \quad (2.13)$$

avec e l'épaisseur de la membrane, X_∞ la longueur maximale atteinte et m un entier non nul.

2.6.3 Détermination des coefficients de diffusion.

L'équation (2.13) peut être simplifié en considérant que le terme exponentiel diminue rapidement avec m . Un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est alors introduit et est défini comme étant le temps d'immersion correspondant à un rapport X_t / X_∞ égal à 0,5 comme indiqué dans l'équation (2.14) :

$$\frac{X_t}{X_\infty} \equiv 1 - \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp \left(-D \frac{\pi^2}{e^2} t_{1/2} \right) \right\} = 0,5 \quad (2.14)$$

La valeur de $t_{1/2}$ est calculée à partir de la régression linéaire de la courbe (équation (2.15)) suivante à $f(\sqrt{t}) = 0,5$:

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = f(\sqrt{t}) \quad (2.15)$$

Une approximation du coefficient de diffusion est donnée par l'équation (2.16) (Perron, Desnoyers et Lara, 2002):

$$D \approx \frac{0,04919}{t_{1/2}} e^2 \quad (2.16)$$

Bien qu'ils ne soient pas étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse, d'autres paramètres devraient être pris en compte dans l'étude de la pénétration des NP à travers les gants de protection en élastomère. En effet, aux sollicitations mécaniques et aux effets des liquides porteurs des NP, s'ajoutent des conditions environnementales (température et humidité) subies par les gants en milieu du travail. Il faut aussi prendre en considération le microclimat qui peut se former à l'intérieur des gants (Muir, Bishop et Kozusko, 2001; Sullivan, 1992). Comme a pu le démontrer Purvis (2000) la température à l'intérieur d'un gant de soccer peut

atteindre 35°C (Purvis et Cable, 2000). Il faut aussi noter les effets potentiels du pH de la peau et la sueur. Le pH de la peau a une valeur comprise entre 5,4 et 5,9 sur la surface du corps (Schmid-Wendtner et Korting, 2006) pouvant aller de 4,3 à 6,8 dans la région de la main (Kurabayashi et al., 2002). En plus de pouvoir favoriser leur pénétration, ces conditions environnementales peuvent avoir des conséquences sur l'état d'agglomération des NP.

CHAPITRE 3

LA MÉTHODOLOGIE

La méthodologie utilisée dans cette étude s'articule sur cinq grandes parties. La première correspond à une description de tous les matériaux étudiés. La seconde partie présente la conception du montage expérimental permettant de reproduire des conditions d'utilisation des gants de protection en milieu de travail. La troisième partie décrit en détails le protocole d'échantillonnage mis en place pour ces travaux. Les techniques de détection et de caractérisation des NP et les techniques de caractérisation des matériaux de gants sont présentées dans les parties 3.4 et 3.5.

3.1 Les matériaux

Les paragraphes suivants sont axés sur une description des matériaux utilisés pour mener à bien l'ensemble des travaux. Ils comprennent une présentation des nTiO₂, des matériaux de gants de protection et des solvants utilisés comme liquides porteurs des NP. L'ensemble de ces matériaux seront caractérisés dans le chapitre 4.

3.1.1 Les nanoparticules de dioxyde de titane

Les nTiO₂ peuvent être appliquées en poudre ou en solutions. L'utilisation de solutions colloïdales permet de réduire le phénomène d'aérolisation associé aux poudres. La poudre de nTiO₂ a été obtenue de la compagnie Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. située à Houston (États-Unis). Elle est composée d'anatase pure à 99,7% sous forme de NP d'environ 15 nm de diamètre. Les solutions colloïdales commerciales sont constituées d'anatase d'environ 15 nm de diamètre en suspension dans de l'eau et dans du propylène glycol (PG). Selon le manufacturier, les fractions massiques de nTiO₂ sont 15% pour la suspension dans l'eau et 20% pour la suspension dans le PG. Elles ont été achetées respectivement à Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. et à MK Impex situé à Mississauga (Canada).

3.1.2 Les gants de protection

Quatre modèles de gants de protection sont utilisés pour la confection des échantillons. Ils correspondent à trois des matériaux les plus fréquemment employés dans les laboratoires et l'industrie : le nitrile, le latex et le butyle.

Deux modèles sont en nitrile et proviennent de la compagnie BestGlove. Ils sont jetables et non-poudrés. La Figure 3-1a présente le premier modèle (3005PF) qui a une épaisseur de $(99,4 \pm 3,5) \mu\text{m}$. Le second modèle (8005PF) a une épaisseur de $(200,4 \pm 3,8) \mu\text{m}$. Ils sont identifiés dans cette thèse respectivement NBR-100 et NBR-200. Le modèle en latex (Conform XT 69-318) a été obtenu par la compagnie Ansell et a une épaisseur de $(121,0 \pm 9,0) \mu\text{m}$. C'est un modèle non-poudré et jetable. Il est représenté sur la Figure 3-1b. Enfin, le modèle en butyle (Best Butyl 874) a été obtenu chez BestGlove (Figure 3-1c). Il a une épaisseur de $(352,8 \pm 4,7) \mu\text{m}$. La mesure des épaisseurs a été réalisée à l'aide d'un micromètre en moyennant neuf mesures (trois par gants sur trois gants pour chaque modèle).



Figure 3-1. Modèles de gants de protection a) 3005PF en nitrile b) Conform XT 69-318 en latex et c) Best Butyl 874 en butyle

3.1.3 Les liquides porteurs des nanoparticules

Des solvants correspondant aux liquides porteurs des NP ont été utilisés pour étudier leurs effets sur les membranes en élastomère.

De l'eau ultra pure (Milli Q) a été fournie par le laboratoire de biophysicochimie de l'environnement (Département de chimie – Université de Montréal). Elle a une résistivité d'au moins $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ et une quantité de carbone organique (en anglais TOC pour Total Organic Carbon) inférieure à $2 \mu\text{g C}\cdot\text{L}^{-1}$. Le PG a été obtenu chez Sigma-Aldrich. Son degré de pureté est supérieur à 99,5%.

3.2 Le montage expérimental

Cette section décrit le dispositif expérimental développé pour mener à bien l'ensemble des tests de pénétration des NP à travers les matériaux de gants. Le montage doit répondre à un cahier des charges précis. Il faut qu'il prenne en compte, entre autres, le mode d'application des NP (en poudre et en solutions), les sollicitations mécaniques appliquées aux échantillons de gants, les conditions environnementales et le microclimat présent dans les gants. Il doit bien sûr répondre aux normes de sécurité relatives à la présence d'opérateurs durant les manipulations.

Le dispositif expérimental, nommé BancNano II, est représenté en vue isométrique sur la Figure 3-2 (De Santa Barbara, 2011). Il comprend une cellule composée d'une chambre d'exposition et d'une chambre d'échantillonnage qui sert aussi de chambre physiologique. Les deux chambres sont séparées par un échantillon circulaire du matériau de gant de protection à étudier. L'étanchéité est assurée par la présence de joints toriques en butyle. La fréquence des déformations peut être ajustée mais aussi leur vitesse. Les NP sont disposées dans la chambre d'exposition directement sur la surface externe de l'échantillon. La chambre d'échantillonnage permet de recueillir les NP ayant traversé l'échantillon mais aussi de simuler le microclimat présent dans les gants (température, humidité, sueur) à l'aide d'une

solution physiologique et d'un système de chauffage. La chambre d'échantillonnage est dotée d'un système de trop-plein permettant de la maintenir à la pression atmosphérique.

Une sonde cylindrique permet d'appliquer des déformations, statiques ou dynamiques, sur les échantillons pour simuler les sollicitations mécaniques (compression, élongation et flexion) subies par les gants lors de leur utilisation. L'élongation utilise un concept développé par Harrabi (Harrabi et al., 2008). La sonde, solidaire d'un actuateur électronique, est reliée à une cellule de charge de 200 N qui permet un contrôle informatique de la déformation en force et en déplacement au cours du temps ainsi que l'acquisition des données correspondantes (De Santa Barbara, 2011). La fréquence des déformations peut être ajustée mais la vitesse est fixée à 500 mm/min. Le montage est placé et manipulé dans une boîte à gants à pression négative afin d'assurer la sécurité des opérateurs.

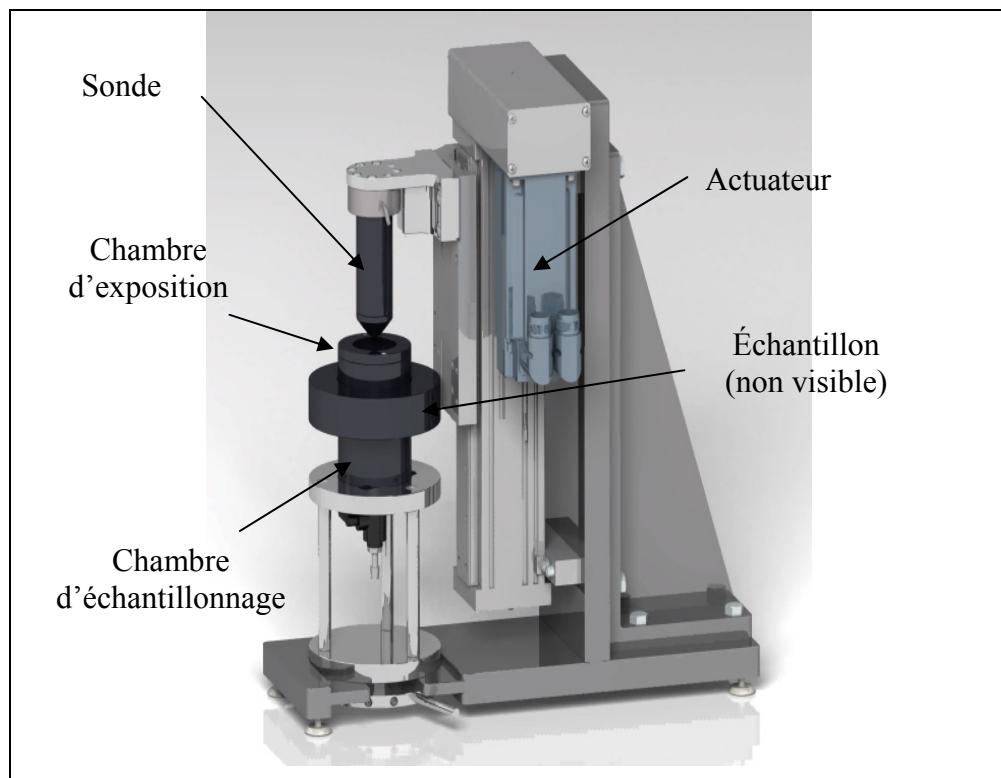


Figure 3-2. Vue isométrique du BancNano II

Différentes têtes peuvent être fixées à la sonde. Elles sont représentées sur la Figure 3-3. De gauche à droite, (a) un cylindre creux qui permet de simuler une déformation sans qu'il y ait écrasement des NP sur l'échantillon, (b) un deuxième cylindre permet l'allongement avec contact entre la tête et l'échantillon, (c) la troisième tête va permettre la compression de l'échantillon lorsqu'elle est combinée à une plateforme supportant celui-ci et enfin (d) la quatrième tête, sonde conique sphérique, permet de simuler l'articulation des doigts et ainsi la contrainte exercée lors de la fermeture de la main (Vu-Khanh, 2007). Bien que quatre têtes soient à disposition, seule la tête conique sphérique est utilisée dans ces travaux.

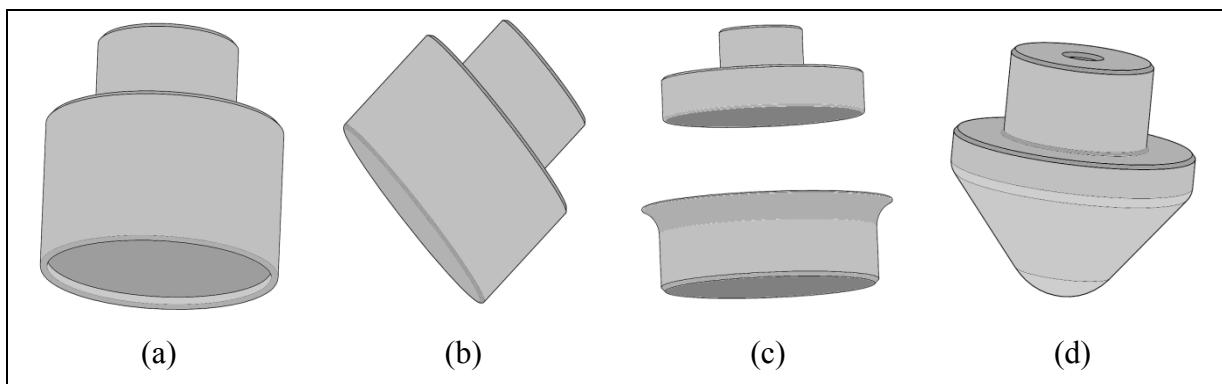


Figure 3-3. Différentes têtes utilisées pour les déformations mécaniques

Tous les éléments du montage, en contact avec des NP, sont en polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (UHMWPE acronyme anglais pour *ultra-high molecular weight polyethylene*) chargé au graphite afin de limiter les effets des forces électrostatiques sur les NP (Hervé-Bazin, 2007).

3.3 Le protocole expérimental et préparation des solutions d'échantillonnage pour l'analyse par ICP-MS ou AFM

Un protocole expérimental précis a été mis en place d'une part, pour simuler les conditions d'utilisation des gants de protection en milieu de travail et d'autre part, pour minimiser le risque de contamination et de faux positifs des solutions d'échantillonnage destinées à l'analyse par ICP-MS ou par AFM.

3.3.1 Le protocole expérimental et d'échantillonnage

Le protocole expérimental débute dans tous les cas par un nettoyage complet de la cellule (chambre d'exposition et chambre d'échantillonnage) et de la tête de déformation. Il consiste à laver les différents éléments avec de l'acide chlorhydrique à 18-19 % (v/v) et de les rincer abondamment avec de l'eau distillée. Les éléments sont ensuite rincés avec du méthanol puis séchés sous un flux d'air comprimé.

Le lancement d'une expérience commence par la découpe d'un échantillon circulaire de 54 mm de diamètre à l'aide d'un gabarit. Ensuite, 20 mL de solution d'échantillonnage (eau milli Q) sont versés dans la chambre d'échantillonnage pour rincer les parois. Cette solution est recueillie dans un flacon prévu à cet effet. L'analyse de cette solution permettra de déterminer la contamination résiduelle, par du TiO₂, de la chambre. Elle correspond à la solution « zéro » pour chaque test. 20 mL d'eau milli Q sont versés à nouveau dans la chambre d'échantillonnage. C'est la solution « test ». Ensuite, l'échantillon en matériaux de gants est installé entre deux joints, pour maximiser l'étanchéité. Le montage est fermé en fixant, par-dessus, la chambre d'exposition à l'aide d'une bague de serrage. La cellule est positionnée sous la sonde de déformation. La quantité souhaitée de NP est alors ajoutée dans la chambre d'exposition. Dans notre cas, 6 mL de solution de nTiO₂ sont ajoutés afin de recouvrir intégralement l'échantillon. En ce qui concerne le nTiO₂ solide, la quantité nTiO₂ en poudre utilisée pour chaque test est de 250 mg.

La cellule étant positionnée pour débuter le test, il reste à ajuster les paramètres de déformation. Quatre paramètres sont à déterminer. Les deux premiers concernent le nombre de déformations à réaliser et leur fréquence. Au meilleur de nos connaissances, aucune étude n'a fait l'objet d'une mesure du nombre de fermetures et ouvertures d'une main dans des conditions de travail. Pour la réalisation des tests, une fréquence arbitraire d'une déformation par minute est utilisée. Le Tableau 3-1 présente le nombre de déformations appliquées aux échantillons à une fréquence de 1 déformation par minute. En ce qui concerne la durée

maximale de ces expériences, elle a été fixée à trois heures. Cette durée a été évaluée comme étant représentative de la durée du port de gants jetables.

Tableau 3-1. Nombre de déformations appliquées, à une fréquence d'une déformation par minute, pour les échantillons en nitrile et en latex.

Nombre de déformations	30	60	120	180
Durée de l'expérience (h)	0,5	1	2	3

Le Tableau 3-2 regroupe les mêmes données que le Tableau 3-1 mais pour les gants en butyle. Dans ce cas, le nombre de déformations, à une fréquence d'une déformation par minute, et la durée de l'expérience ont été ajustés à l'utilisation particulière de ces gants. Ce sont des gants réutilisables dont la durée du port peut-être supérieure à trois heures.

Tableau 3-2. Nombre de déformations appliquées, à une fréquence d'une déformation par minute, pour les échantillons en butyle.

Nombre de déformations	90	180	300	420
Durée de l'expérience (h)	1,5	3	5	7

Le troisième paramètre est la vitesse de déformation. Elle a été fixée à 500 mm/min, valeur retenue pour la caractérisation de la souplesse des gants de protection par des méthodes mécaniques et biomécaniques (Vu-Khanh, 2007). Le quatrième et dernier paramètre est la valeur de la déformation de l'échantillon. Elle a été fixée à 50% (30 mm d'elongation). Une représentation schématique des déformations biaxiales hors plan appliquées aux échantillons au cours du temps, est représentée à la Figure 3-4.

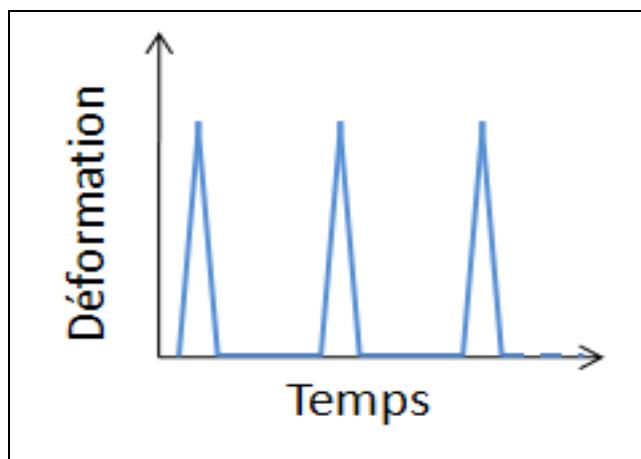


Figure 3-4. Représentation schématique du protocole de déformation appliquée à l'échantillon.

À la fin du test, la solution d'échantillonnage est récupérée dans un flacon approprié avant le démontage de la cellule. Les NP restantes dans la chambre d'exposition sont entreposées dans des contenants spécifiques à déchets. La cellule est entièrement démontée et chacune de ses pièces est lavée soigneusement en respectant le protocole de nettoyage exposé ci-dessus. Tous les flacons contenant de la solution d'échantillonnage sont scellés avec de la paraffine.

3.3.2 Préparation des solutions d'échantillonnage pour l'analyse par ICP-MS

Les analyses ICP-MS des solutions d'échantillonnage ne se font que plusieurs jours après les tests de pénétration des NP ce qui peut induire des phénomènes de sédimentation, d'agglomération, d'agrégation et d'adsorption des nTiO₂ sur les parois des flacons. De ce fait, la mesure de la concentration du titane provenant des nTiO₂ est difficile. Trois méthodes de préparation d'échantillons pour ICP-MS ont été testées et donnent des résultats plus ou moins satisfaisants (voir chapitre 5). La première méthode (méthode « agressive ») a consisté à évaporer 2 mL de solution de concentration connue avant d'ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré et de laisser agir pendant 24 heures à 80°C. La deuxième méthode (méthode « douce ») a été basée sur le protocole de digestion mis au point par Khosravi (Khosravi et al., 2012). Il s'agit de faire évaporer 5 mL d'une solution de concentration connue dans un creuset. Une quantité précise de persulfate d'ammonium est ajoutée dans le creuset puis une

fusion est amorcée à la flamme. 5 mL d'acide nitrique concentrée sont rajoutés dans le résidu de fusion et le tout est maintenu à ébullition pendant 10 minutes. La troisième méthode mise en place, suit un protocole établi par Ramsden (Ramsden et al., soumis 2012). Elle est beaucoup plus simple à mettre en place. Tout d'abord, pour minimiser les phénomènes d'adsorption, d'agrégation et d'agglomération, toutes les solutions d'échantillonnage sont agitées vigoureusement et placées dans un bain à ultrasons (modèle 5510 Branson) pendant 20 minutes. Ensuite, à l'aide d'une pipette graduée, 4 mL de solution d'échantillonnage sont prélevés pour être versés dans un tube pour ICP-MS. La solution est acidifiée à 2% avec l'ajout de 150 μ L d'acide nitrique pur (Fluka Analytical, $\text{HNO}_3 \geq 65\%$, présence de $\text{Ti} \leq 0,01 \mu\text{g/kg}$). 1 mL d'une solution de Triton X-100 à 10% est ajouté. Le Triton X-100 est un agent tensioactif non-ionique sous forme liquide. Il s'agit d'un octylphenol polyethoxyéthanol soluble en milieu aqueux et contenant en moyenne dix moles d'oxyde d'éthylène (Figure 3-5). Il est utilisé comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent (Grosseron, 2010). Dans notre cas, la concentration de Triton X-100 est beaucoup plus élevée que la concentration micellaire critique (CMC, 150 mg/L ou environ 0,2%, (Grosseron, 2010)) qui correspond à la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément. D'après Ramsden, il se pourrait que le Triton X-100 facilite la dispersion des nTiO_2 dans la matrice (Ramsden et al., soumis 2012). Chaque échantillon ainsi préparé est agité (création d'un vortex) pendant 10 secondes avant d'être analysé à l'ICP-MS.

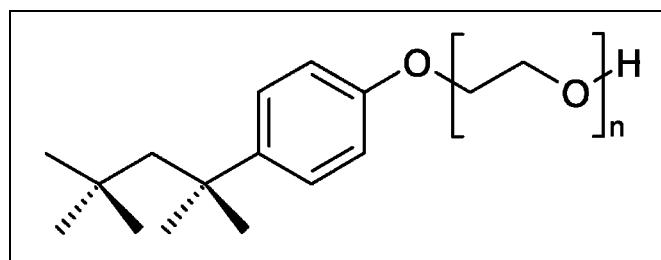


Figure 3-5. Molécule de Triton X-100
(tirée de (Wikipedia, 2013c))

3.3.3 Préparation des solutions d'échantillonnage pour l'analyse par AFM

Pour les analyses en microscopie à force atomique, aucune préparation chimique particulière n'est nécessaire. En fait, 20 mL de solution d'échantillonnage sont centrifugés une heure à 4000 tours/min directement sur des substrats de mica puis analysées.

3.4 Les techniques de caractérisation des matériaux de gants et de détection des nanoparticules.

3.4.1 Les techniques de caractérisation

Les techniques présentées dans les trois parties suivantes permettent de caractériser pour certaines les matériaux de gants et pour les autres les nTiO₂ en solution ou en poudre. Chaque technique fait l'objet d'une description succincte permettant de comprendre leur fonctionnement de base.

Les deux premières techniques sont de la microscopie électronique. La microscopie optique permet d'obtenir des résolutions de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du domaine visible ce qui est beaucoup trop grand pour l'observation d'objets nanométriques. L'utilisation de la microscopie électronique permet d'atteindre des résolutions de quelques dixièmes de nanomètres. Le faisceau de photons est remplacé par un faisceau d'électrons, de longueur d'onde beaucoup plus faible.

3.4.1.1 La microscopie électronique en transmission

Cette technique va permettre de caractériser la poudre de nTiO₂. Le principe de fonctionnement général de la microscopie électronique en transmission (MET) réside sur la focalisation d'un faisceau d'électrons sur une partie d'un échantillon très mince (de 100 à 200 nm). L'image agrandie de l'objet est obtenue à l'aide des électrons qui interagissent avec la matière.

Le modèle de microscope électronique en transmission utilisé pour ces travaux, est représenté à la Figure 3-6. Dans un MET, les électrons sont émis par effet Joule lors du chauffage d'un filament de tungstène. Ensuite, les électrons rencontrent un ensemble de lentilles électromagnétiques (bobinage autour d'un noyau de fer) permettant le contrôle de leur trajectoire. La convergence de la lentille est proportionnelle au courant dans le bobinage. Après avoir interagi avec l'échantillon, les électrons diffractés sont focalisés grâce un système de projection. Il est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques permettant de transférer l'image de l'objet sur l'écran d'observation mais aussi d'en modifier le grossissement. L'image est projetée sur un écran fluorescent émettant de la lumière sous l'impact des électrons.

Dans le cadre de ces travaux, la poudre de $n\text{TiO}_2$, telle que reçue du fabricant, a été aérolisée, à l'aide d'un faible flux d'air, et déposée sur des grilles MET en cuivre recouvert de carbone.



Figure 3-6. Microscope électronique en transmission (modèle JEOL JEM-2100)

3.4.1.2 La microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'observer la morphologie des surfaces des échantillons de gants. Un MEB identique à celui utilisé dans le

cadre de ces travaux est représenté sur la Figure 3-7. À l'instar de la MET, la MEB repose sur le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Un faisceau d'électrons, dirigé des lentilles magnétiques, est envoyé sur l'échantillon à analyser et l'interaction électron-matière provoque, entre autre, l'émission d'électrons secondaires qui sont collectés par un détecteur (Figure 3-8). Le balayage électronique de la surface de l'objet permet la reconstitution de son image.

Pour chaque observation, une couche d'or est déposée par métallisation sur les échantillons. La couche conductrice, obtenue à l'aide d'un métalliseur sous vide secondaire, a une épaisseur homogène contrôlée (15 nm) sur toute la surface de l'échantillon. La tension d'accélération des électrons est fixée à 15 kV et la distance de travail maintenue entre 13 et 15 mm.



Figure 3-7. Microscope électronique à balayage
(modèle Hitachi S-3600N)

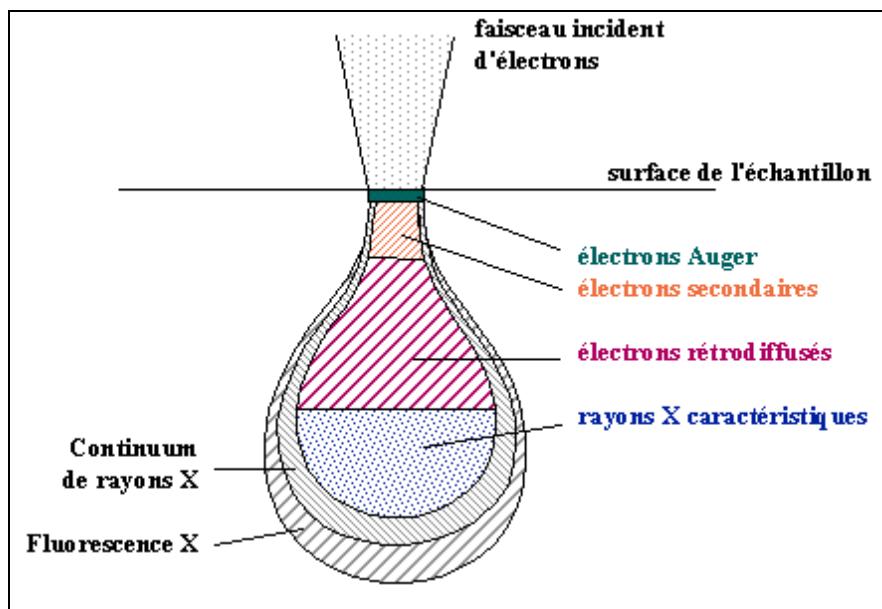


Figure 3-8. Poire d'interaction électrons-matière
(tirée de (Duval et Bouquillon, 2008))

3.4.1.3 La spectroscopie par corrélation de fluorescence

La spectroscopie par corrélation de fluorescence (FCS, acronyme anglais pour Fluorescence Correlation Spectroscopy) est une technique basée sur la mesure et l'analyse des fluctuations de l'intensité de fluorescence (Carlson, 2005). Elle va permettre de déterminer le diamètre hydrodynamique du $n\text{TiO}_2$ en solution. La FCS permet la détermination des temps de diffusion de molécules fluorescentes qui diffusent librement à travers un petit volume d'observation. L'analyse temporelle des fluctuations d'intensité de fluorescence par une fonction d'autocorrélation permet le calcul du coefficient de diffusion de la NP après estimation des paramètres géométriques du volume d'observation. La valeur du coefficient de diffusion (D) permet de remonter au rayon hydrodynamique (r_H) des particules par l'équation de Stokes-Einstein, $r_H = k_B T / 6\pi\eta D$ avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité dynamique. Un modèle identique de spectromètre par corrélation de fluorescence que utilisé pour ces travaux, est représenté sur la Figure 3-9.



Figure 3-9. Spectromètre par corrélation de fluorescence
(modèle Leica TCS SP5)

3.4.2 Les techniques de détection

Les trois techniques présentées ci-dessous ont été identifiées comme étant les plus adaptées, dans notre cas, à la détection des nTiO₂ ou à l'identification des éléments chimiques présents dans les matériaux.

3.4.2.1 La spectrométrie de masse couplée à un plasma induit

La spectroscopie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS, acronyme anglais pour Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) est la technique centrale de cette étude pour la détection et la mesure en concentration des nTiO₂ dans les solutions d'échantillonnage. Elle permet une quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma. Les ions ainsi formés sont séparés, identifiés et quantifiés en fonction de leur masse. Un ICP-MS, de même modèle que celui utilisé pour ces recherches, est présenté à la Figure 3-10

Figure 3-10.

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection. Après avoir été mis en solution,

l'échantillon est introduit dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur le transforme en aérosol liquide, composé de microgouttelettes, à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10000°C), suffisante pour dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. En appliquant une fréquence donnée, il est possible de sélectionner les ions présentant un rapport masse sur charge particulier. La quantification de l'ion ainsi obtenu (ion moléculaire) permet la détermination de la concentration d'une masse molaire donnée. L'ICP-MS permet d'analyser de façon simultanée 20 à 30 éléments dans un échantillon en quelques minutes. Son excellente sensibilité permet de déterminer des concentrations allant d'une partie par milliard (ppb ou $\mu\text{g/L}$) à une partie par billion (ppt ou ng/L). L'incertitude moyenne reliée à l'appareil est inférieure à 3 %.



Figure 3-10. Spectromètre de masse
(PerkinElmer NexION 300X)

Afin de ne pas interférer avec les composés de la matrice (Triton X-100 et acide nitrique), c'est la concentration de l'isotope ^{47}Ti qui est prise en compte dans les mesures de pénétration.

3.4.2.2 La microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM, acronyme anglais pour Atomic Force Microscopy), représenté sur la Figure 3-11, sert à visualiser la topologie de surfaces ne conduisant pas

l'électricité. Dans le cas présent, ces surfaces sont des substrats de mica sur lesquels sont centrifugées les solutions d'échantillonnage. Le fonctionnement d'un AFM repose sur le principe d'action/répulsion entre les atomes à la surface de l'échantillon et la partie pointue d'une sonde (la pointe) fixée à un levier flexible, lui-même placé sur une platine de déplacement. La mesure de la flexion du levier donne une valeur directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe. La mesure de la flexion du levier est réalisée par la réflexion d'un laser (Dusciac, 2008). Pour ces travaux, des substrats de mica, centrifugés en présence de solutions d'échantillonnage, sont analysés en mode *tapping*. Le levier vibre à sa fréquence propre de résonance avec une certaine amplitude. Lorsqu'il y a interaction avec la surface, l'amplitude diminue (la fréquence de résonance varie). La rétroaction se fait sur l'amplitude d'oscillation du levier. Le levier a une constante de raideur entre $k = 3 \text{ N/m}$ et une fréquence de résonance comprise entre 58 et 81 Hz. La pointe est en nitride de silicium Si_3N_4 . Ce mode d'analyse évite l'arrachage des nTiO_2 qui se sont déposées sur le substrat de mica.

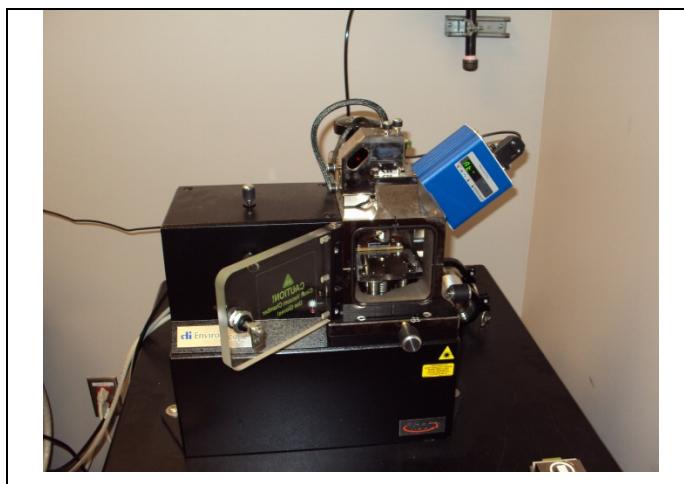


Figure 3-11. Microscope à force atomique (modèle diNanoscope Veeco)

3.4.2.3 La spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X

Les analyses des matériaux de gants par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS, acronyme anglais pour Energy Dispersive Spectroscopy) ont pour objectif la

détermination de la quantité de titane présent dans les échantillons et pouvant interférer les $n\text{TiO}_2$ présents dans les solutions d'échantillonnage.

La spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X, à l'instar de la microscopie électronique à balayage, repose sur le bombardement par un faisceau d'électrons. L'électron incident entre en collision avec un électron du cortège électronique de l'échantillon (Figure 3-12). Ce dernier est expulsé provoquant ainsi un défaut électronique sur la couche considérée. Afin de compléter cette couche et d'assurer la stabilité de l'atome, un électron d'une couche supérieure est éjecté en émettant des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

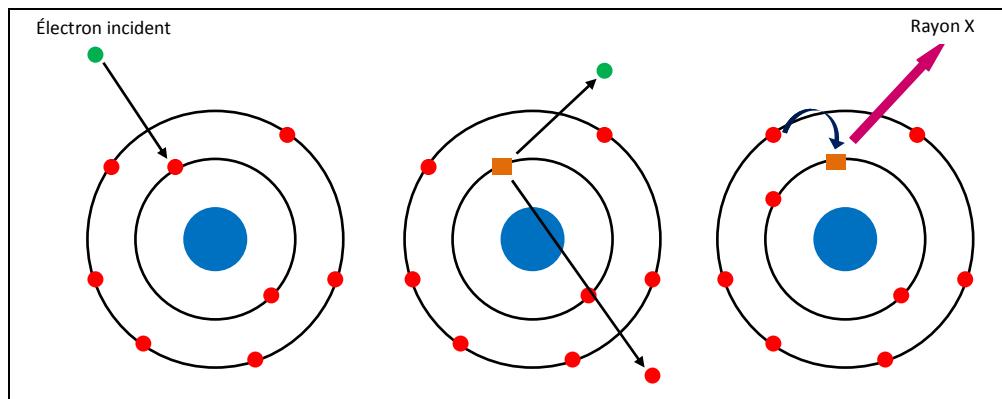


Figure 3-12. Impact électronique et émission de rayons X

L'EDS est couplé au microscope électronique à balayage utilisé (Hitachi 3600N). Il est composé d'un monocrystal de silicium, dopé au lithium. En traversant le cristal du détecteur, le photon X produit des paires électrons-trous proportionnelles à l'énergie du photon. Les charges collectées aux bornes d'une capacitance en série avec un préamplificateur sont proportionnelles à l'énergie du photon incident. Un analyseur permet de classer chaque impact électronique en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. Étant couplé avec le MEB, les paramètres d'analyse sont identiques. Les échantillons de matériaux de gants sont recouverts d'une couche d'or conductrice de 15 nm. La tension de d'accélération des électrons est fixée à 15 kV et la distance de travail maintenue entre 13 et 15 mm.

3.5 Les techniques d'analyses complémentaires

En plus des techniques de détection et de caractérisation des nTiO₂, plusieurs autres techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser les matériaux de gants.

3.5.1 Mesure de l'allongement

Le protocole expérimental permettant la mesure de l'allongement est relativement simple à mettre en œuvre. Des échantillons rectangulaires de 4 mm x 50 mm sont découpés sur la paume et le dos des gants de protection. Ils sont ensuite immergés dans les solutions de nTiO₂ ou dans les solvants, de qualité ultra pure, correspondant aux liquides porteurs des NP (eau et propylène glycol). À des intervalles réguliers, les échantillons sont retirés du liquide et leur surface est délicatement essuyée avec du papier absorbant. Ensuite, ils sont mesurés avec un pied à coulisse ($\pm 0,01$ mm). Pour chaque test, trois répliques ont été réalisées afin d'obtenir des données statistiquement significatives. Pour minimiser les effets de porosité, les échantillons sont immergées dix secondes, avant le début du test, dans la solution, essuyés puis mesurés (X_0 de l'équation (2.8)).

3.5.2 La déformation uniaxiale

Les essais en traction uniaxiale ont permis de caractériser mécaniquement les matériaux de gants en suivant la norme de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) intitulée ASTM D-412 «Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers - Tension» (American Society for Testing and Materials, 2006). Les éprouvettes ont été préparées à l'aide d'un emporte-pièce normalisé. La machine de traction (MTS Alliance RF/200) a été utilisée avec une cellule de charge de 1000 N. Chaque éprouvette est fixée aux mors de la machine de traction à 15 mm de ses extrémités. La vitesse d'éirement est de 500 mm/min et est maintenue constante pour tous les tests. Le logiciel d'acquisition des données

est Testwork4. Dix répliques sont faites pour chaque matériau et à chaque réplique, la force et la déformation à la rupture sont mesurées.

3.5.3 La déformation biaxiale hors plan

Cette contrainte simule la sollicitation mécanique occasionnée par les jointures des doigts sur les gants de protection. C'est la même géométrie que la sonde schématisée à la Figure 3-3d. Lors des tests de pénétration, une contrainte de 50% est appliquée sur l'échantillon. L'étude de la réponse mécanique des matériaux à ce type de déformation va permettre de savoir si, lors des tests de pénétration, on se situe loin de la rupture.

Les essais en traction biaxiale hors plan ont été réalisés sur une machine de traction (Instron TM-S) et avec une cellule de charge de 150 lbs (670 N). Les échantillons circulaires ont été découpés dans la paume ou le dos des gants. Le montage utilisé est décrit par Harrabi (Harrabi et al., 2008). L'échantillon est fixé entre deux plaques métalliques et deux joints en butyle (pour minimiser le glissement). La vitesse de déformation est maintenue constante à 500 mm/min et l'acquisition des données est faite sur le logiciel Labview. Cinq répliques sont faites pour chaque matériau.

3.5.4 La diffraction des rayons X

Les rayons X sont utilisés pour sonder la matière car ils possèdent une longueur d'onde de l'ordre de l'angstrom. La diffraction repose sur un phénomène de diffusion élastique sur la partie cristalline d'un matériau. Dans une structure cristalline, les atomes forment un réseau agencé en plans réticulaires équidistants sur lequel les rayons X diffusés en se comportant comme un réseau optique. La Figure 3-13 permet de démontrer la relation de Bragg qui relie la longueur d'onde du faisceau de rayons X à la distance inter-réticulaire.

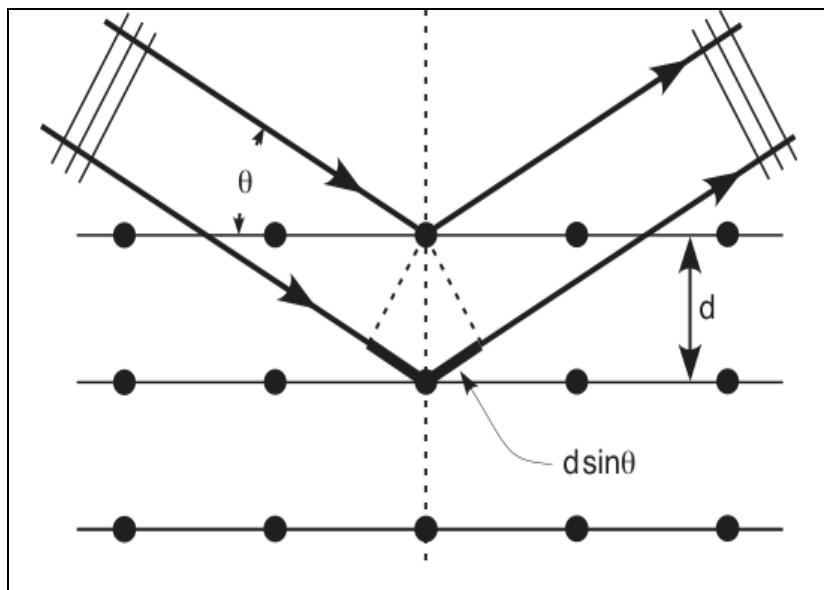


Figure 3-13. Démonstration de la loi de Bragg

La relation de Bragg est donnée par l'équation (3.1) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

où d est la distance inter-réticulaire, θ l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

La diffraction des rayons X (DRX) permet de mettre en évidence l'ordre caractéristique de l'état cristallin. Dans le cas de matériaux amorphes, comme les élastomères, un ordre à courte distance (interatomique) peut être tout de même envisagé (Popescu, 1996). C'est alors l'intensité diffractée qui varie de façon continue avec l'angle de diffraction. Sur un spectrogramme de diffraction X (Figure 3-14), l'intensité des pics d'une phase est proportionnelle (variation linéaire) à la fraction volumique de cette phase (Marchal, 2006). Trois types de diffractogrammes peuvent être obtenus selon la cristallinité du matériau. Dans le cas d'un matériau parfaitement cristallin, le diffractogramme contient des pics aigus d'intensité élevée alors que pour un matériau amorphe, il apparaît une bosse ayant une large base (Ronkart et al., 2009). Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, le diffractogramme est

une superposition de pics aigus, d'intensité i_c , et d'une bosse amorphe, d'intensité i_a (Figure 3-14) (Yao, 1989).

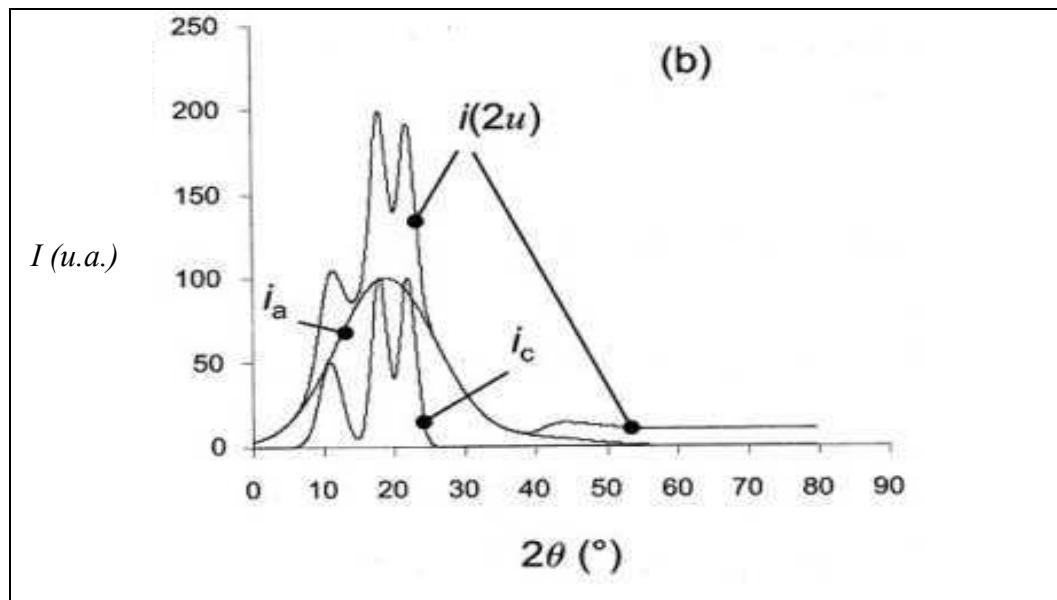


Figure 3-14. Diffractogramme caractéristique des rayons X permettant la détermination du taux de cristallinité (tirée de (Marchal, 2006))

Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'équation (3.2) :

$$\chi_c (\%) = \frac{S_t - S_a}{S_t} \times 100 \quad (3.2)$$

avec S_t la surface des pics cristallins et S_a la surface de la bosse amorphe. La surface des pics est calculée après la déconvolution des pics cristallins et de la bosse amorphe (Figure 3-14) à l'aide du logiciel OriginPro 8.

Un diffractomètre PANalytical est utilisé dans le cadre de ces travaux. Le générateur délivre une tension de 45 kV et le courant est de 40 mA. Le balayage de l'angle 2θ est compris entre 2 et 50°.

3.5.5 La thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique basée sur mesure de très faibles variations de la masse d'un échantillon en fonction d'un gradient de température (Nohilé, 2010). Cette mesure est réalisée en comparaison avec un échantillon témoin. L'utilisation de différents gradients de température permet de mettre en évidence les cinétiques de décomposition de chaque constituant chimique de l'échantillon. Dans le cas présent, les analyses sont effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant le Diamond TG/ TGA de Perkin Elmer. Il est composé d'un système de microbalances et d'un dispositif de thermocouples. L'appareil trace la courbe du flux de chaleur en fonction de la température. Chaque inflexion de la courbe correspond à la décomposition d'une espèce chimique. Cette technique permet de connaître le nombre de produits chimiques contenus dans les solutions mais ne permet pas de les identifier.

Pour l'analyse des solutions colloïdales ou des liquides porteurs correspondants, les conditions de montée en température sont les suivantes :

- i. pour la solution de nTiO₂ dans l'eau, la montée en température est de 10°C/minute de 20°C à 70°C, de 5°C/minute de 70°C à 120°C et de 10°C/minute de 120°C à 200°C
- ii. pour la solution de nTiO₂ dans le PG, la montée en température est de 10°C/minute de 20°C à 170°C, de 5°C/minute de 170°C à 220°C et de 10°C/minute de 220°C à 250°C

3.5.6 La microscopie infrarouge par transformée de Fourier

Le principe de la spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'interaction des radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm⁻¹ (et une molécule (Voolhardt, 1995). Ces absorptions sont absorbées en tant qu'énergie de vibration moléculaire et sont quantifiées. La fréquence des vibrations entre les deux atomes dépend à la fois de la force de la liaison entre eux et de leurs masses atomiques. En fait, il a été démontré que la fréquence est régie par la loi de Hooke (équation (3.6)) :

$$\bar{\nu} = k \sqrt{f \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (3.3)$$

avec $\bar{\nu}$ la fréquence vibrationnelle en nombres d'onde, k une constante, f la constante de force et m_1 et m_2 la masse atomiques des atomes.

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement ce qui conduit à une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et, en particulier, de sa symétrie. Dans le cas d'un spectromètre à transformée de Fourier, le faisceau infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson afin de moduler toutes les longueurs d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau lumineux arrivant sur la séparatrice est partagé en deux parties. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. À la recombinaison des deux faisceaux, des interférences apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi vers l'échantillon où le phénomène d'absorption apparaît. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre par transformée de Fourier.

Pour tenter de mettre en évidence ces éventuels additifs dans les solutions de $n\text{TiO}_2$, des analyses sont réalisées sur des gouttes de solution après évaporation presque totale du liquide porteur. Les analyses sont faites en mode ATR entre 500 et 4000 cm^{-1} .

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la caractérisation mécanique et/ou physico-chimique des matériaux (gants de protection et nTiO₂) utilisés au cours de ces travaux de recherche. L'ensemble des techniques utilisées pour ces caractérisations sont présentées dans le chapitre 3 consacré à la méthodologie.

4.1 Caractérisation des nanoparticules

Les solutions colloïdales de TiO₂ proviennent de deux manufacturiers différents (Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (Houston, TX, USA) et MK Impex (Mississauga, ON, Canada)). Le choix d'utiliser des solutions commerciales répond à un objectif central de cette étude qui est la représentation la plus fidèle possible des conditions d'utilisation en milieu de travail.

La première solution de nTiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.) a pour liquide porteur de l'eau alors que dans la seconde, les NP sont dispersées dans du PG. Selon les indications données par les manufacturiers, la solution de nTiO₂ dans l'eau est composée de 15% en masse d'anatase de 15 nm de diamètre et la solution de nTiO₂ dans le PG contient 20% en masse d'anatase de même diamètre que la précédente.

La première caractérisation est la détermination de la taille moyenne des NP. Les analyses ont été effectuées par spectroscopie de corrélation de fluorescence. Pour la solution de nTiO₂ dans l'eau, la valeur moyenne du diamètre des particules est de 21 ± 2 nm (Vinches et al., 2012a). Ce résultat est en accord avec la donnée fournie par le fabricant et indique que les nTiO₂ sont bien dispersées dans la solution. En ce qui concerne la solution de nTiO₂ dans le PG, la mesure n'a pas pu être réalisée car le PG n'est pas compatible avec le matériau de la cuvette porte-échantillon du spectromètre. Des essais ont alors été menés avec des techniques de microscopie (MET et MEB-HR). Ils se sont révélés infructueux en raison de la formation

d'un film visqueux à la surface des NP suite à l'évaporation du liquide porteur (eau et PG). La présence d'additifs, utilisés comme agents de stabilisation, peut être attribuée à la formation de ce film.

La détermination de la fraction massique réelle des NP a été menée par analyses thermogravimétriques (TGA). La perte de masse en fonction de la température-de la solution de nTiO₂ dans le PG et du PG de qualité ultra pure est présentée à la Figure 4-1. Il apparaît que les courbes des deux solutions ne se superposent pas. La courbe correspondant à la solution colloïdale est décalée vers les plus hautes températures. Ce décalage est dû à la présence de nTiO₂ sur lesquelles s'adsorbe le liquide porteur faisant ainsi augmenter la pression de vapeur de l'ensemble (Dolez et al., 2012). Dans le cas des nTiO₂ dans le PG, une partie n'est pas dégradée. Cette partie représente la fraction massique des nTiO₂ dans la solution. Le même phénomène est observable pour la solution de nTiO₂ dans l'eau (Figure 4-2).

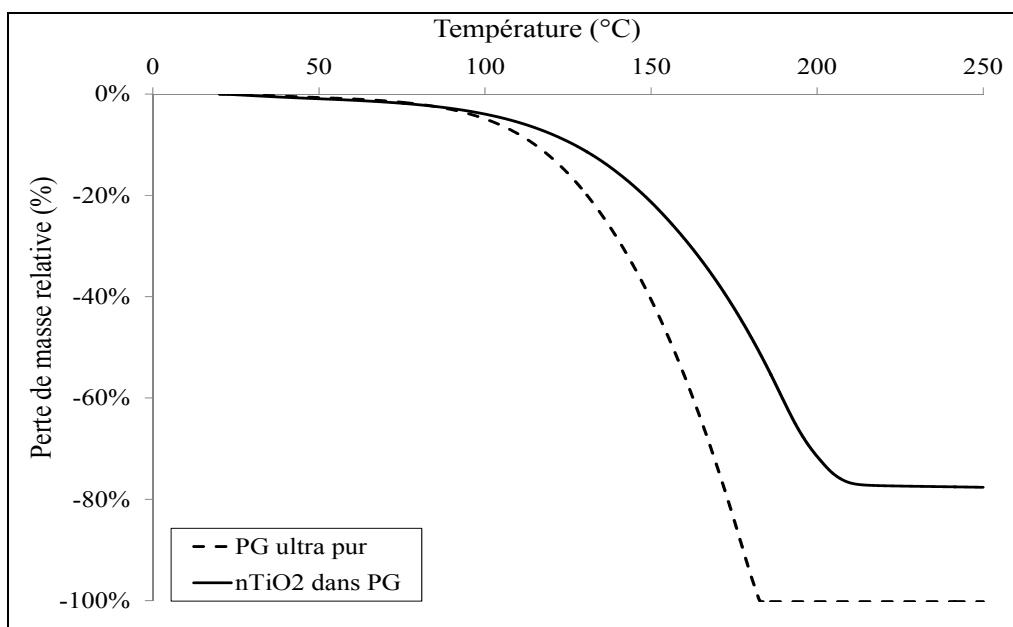


Figure 4-1. Perte de masse en fonction de la température de la solution de nTiO₂ dans le PG et dans le PG ultra pur

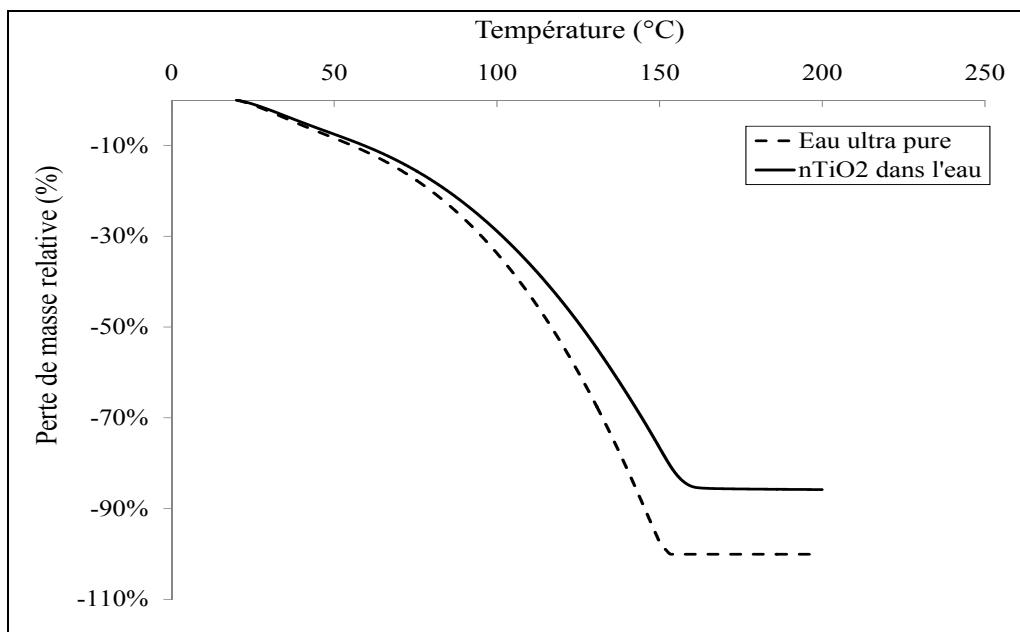


Figure 4-2. Perte de masse en fonction de la température de la solution de $n\text{TiO}_2$ dans l'eau et dans l'eau ultra pure.

Le Tableau 4-1 compare les fractions massiques théoriques (fournies par le fabricant) avec les fractions massiques mesurées (moyenne de trois mesures) par TGA des $n\text{TiO}_2$ contenues dans les solutions étudiées. Il apparaît que les valeurs mesurées sont en accord avec les données fournies par le fabricant car elles se situent à 5% ou moins de ces dernières.

Tableau 4-1. Fraction massique de $n\text{TiO}_2$ mesurée par TGA.

	$n\text{TiO}_2$ dans l'eau	$n\text{TiO}_2$ dans le PG
Fraction massique mesurée (%)	$14,3 \pm 0,8$	$25,0 \pm 3,7$
Fraction massique théorique (%)	15	20

Les analyses par TGA auraient pu signaler la présence d'additifs utilisés dans la formulation des solutions colloïdales. Cependant, les courbes de TGA ne font rien apparaître. Ceci est dû à un manque de sensibilité de cette technique d'analyse. Pour mettre en évidence ces additifs,

des analyses des solutions de nTiO₂ et des solvants correspondant, ont été aussi réalisées par microscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR). Dans le cas de la solution de nTiO₂ dans le PG et du PG ultra pur, aucune différence majeure entre les deux spectres n'est relevée. Cependant, il est à noter que dans ce cas, les spectres présentent une structure complexe, ce qui peut expliquer la difficulté à détecter d'éventuels pics supplémentaires associés à la présence d'additifs. De plus, les pics caractéristiques de ces additifs éventuels peuvent être très proches des pics caractéristiques des deux glycols ce qui peut empêcher de les mettre en évidence. Par contre, comme le montre la Figure 4-3, la solution de nTiO₂ dans l'eau présente un pic additionnel à 1070 cm⁻¹ comparé au spectre de l'eau ultra pure. Ce pic est associé à l'elongation d'une liaison C-O qui correspond à la présence d'un additif de type alcool ou éther (Vinches et al., 2012b).

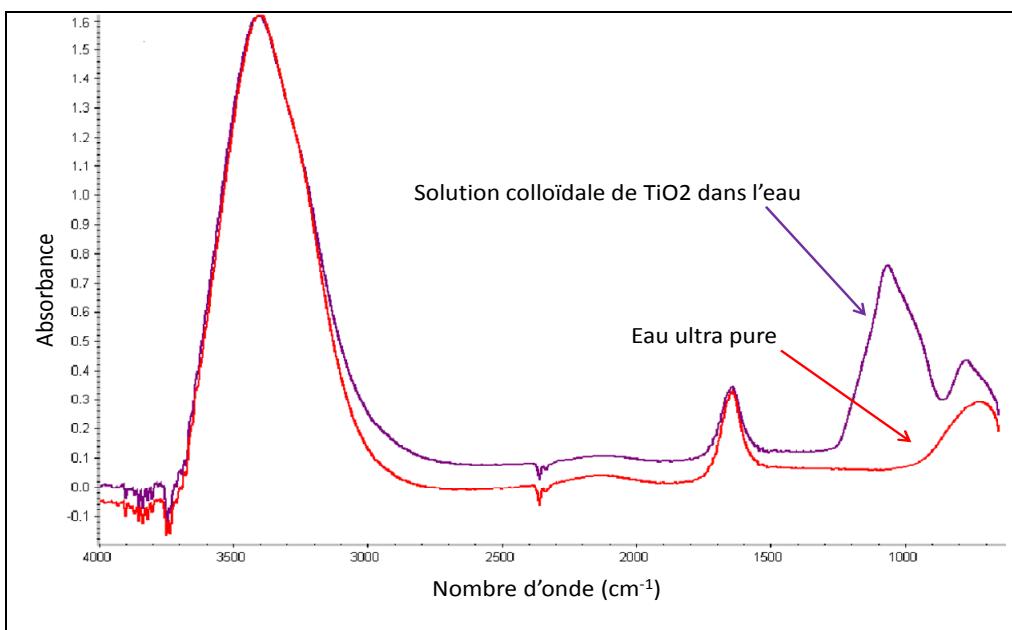


Figure 4-3. Spectres FT-IR de la solution de nTiO₂ dans l'eau et de l'eau ultra pure.

Une caractérisation de la poudre de nTiO₂ a également été réalisée par MET. Les données du fabricant indiquent que cette poudre est composée à 99,7% d'anatase et que le diamètre aérodynamique moyen des particules est de 15 nm. À l'instar des solutions colloïdales, la recherche de contaminants et/ou d'additifs dans la poudre de nTiO₂ est réalisée à l'aide du

module de spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) couplé au MET. Le spectre de cette analyse est présenté à la Figure 4-4. La présence du titane (pics centraux à 4,5 et 5 keV) et de l'oxygène (0,5 keV) est prépondérante. Un très faible pic de silicium à 1,7 keV est observé alors que les pics de cuivre et de carbone proviennent des grilles porte-échantillon. Cette analyse montre que la poudre de nTiO₂ semble pure.

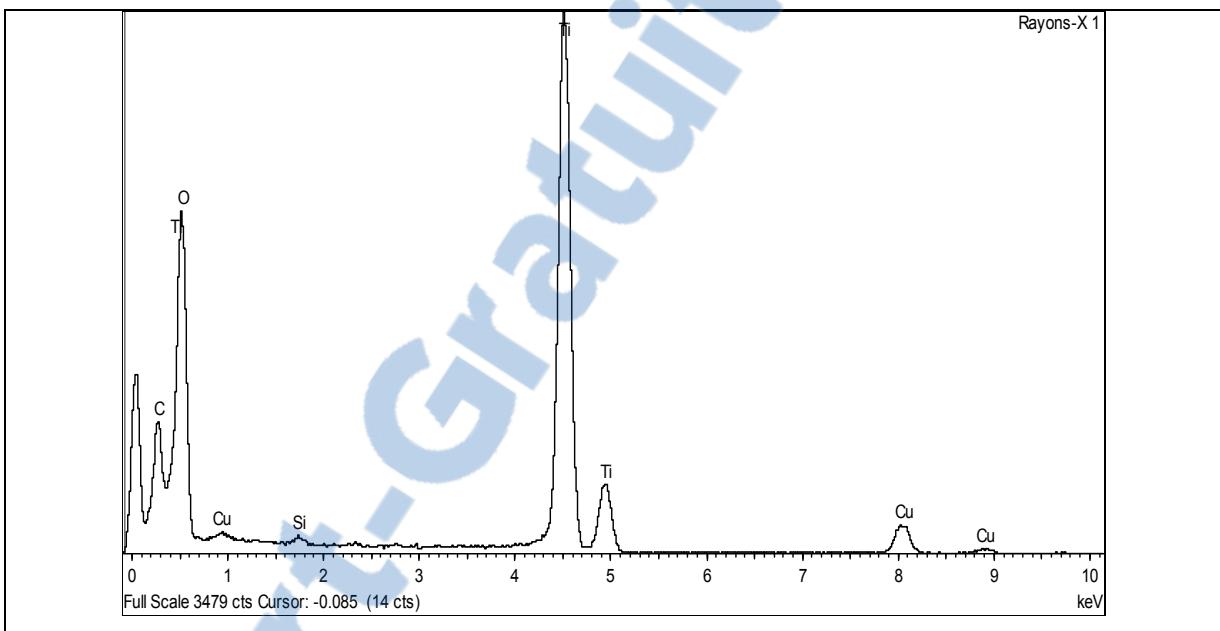


Figure 4-4. Spectre EDS du nTiO₂ en poudre.

Après avoir déterminé la composition chimique de cette poudre, des clichés au MET ont été pris pour observer la forme et les phases cristallines du nTiO₂. Des exemples typiques de clichés obtenus par MET sont présentés à la Figure 4-5. Les nTiO₂ en poudre sont composées d'agglomérats, constitués d'agrégats, faiblement liés qui sont eux même constitués de NP fortement liées entre elles (Figure 4-5a). Très peu de NP sont présentes sous forme individuelle (Figure 4-5b).

En plus de la présence d'agrégats et d'agglomérats, il est possible d'observer la présence de deux géométries distinctes de NP. Il y a des sphères et des bâtonnets (Figure 4-5a). Les particules sphériques correspondent à la forme allotropique anatase, soit celle indiquée par le fabricant, tandis que les bâtonnets sont du rutile, une autre phase cristalline du TiO₂. Afin

d'évaluer le pourcentage de rutile présent dans les nTiO₂ en poudre, un échantillon a été analysé par diffraction des rayons X. À partir de deux clichés (Figure 4-6), il a été possible d'estimer que la poudre de nTiO₂ comprend 3 à 6% de rutile ce qui est bien supérieur à la valeur donnée par le manufacturier (99,7 % d'anatase).

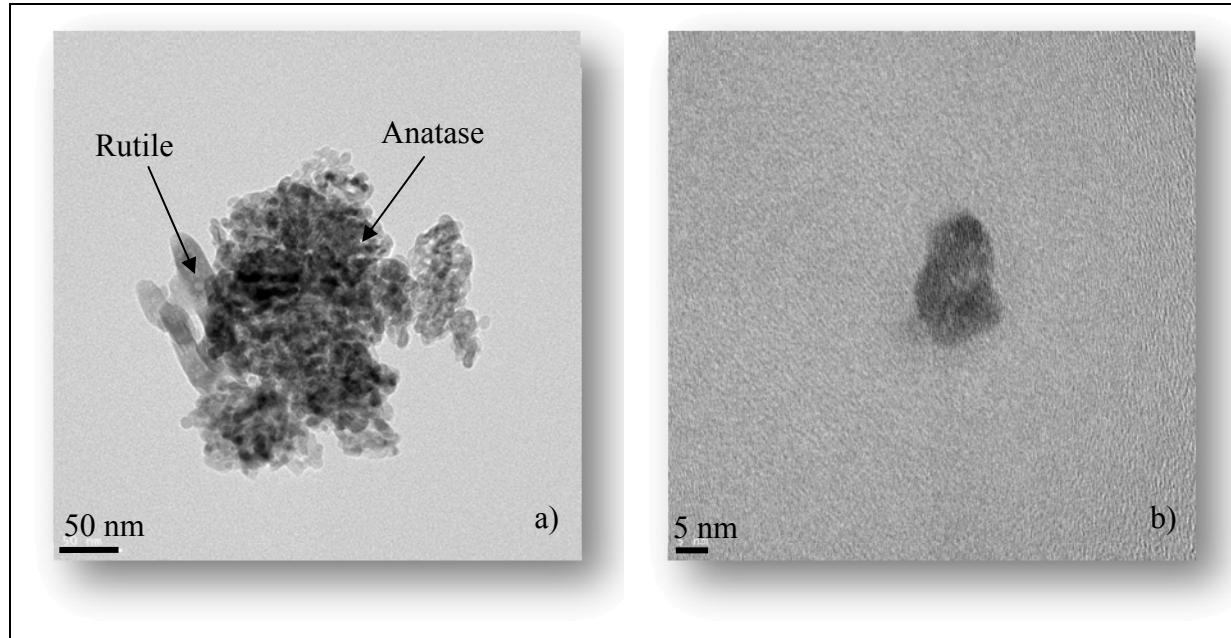


Figure 4-5. Clichés MET du nTiO₂ en poudre : a) agglomérats de nanoparticules b) nanoparticule individuelle.

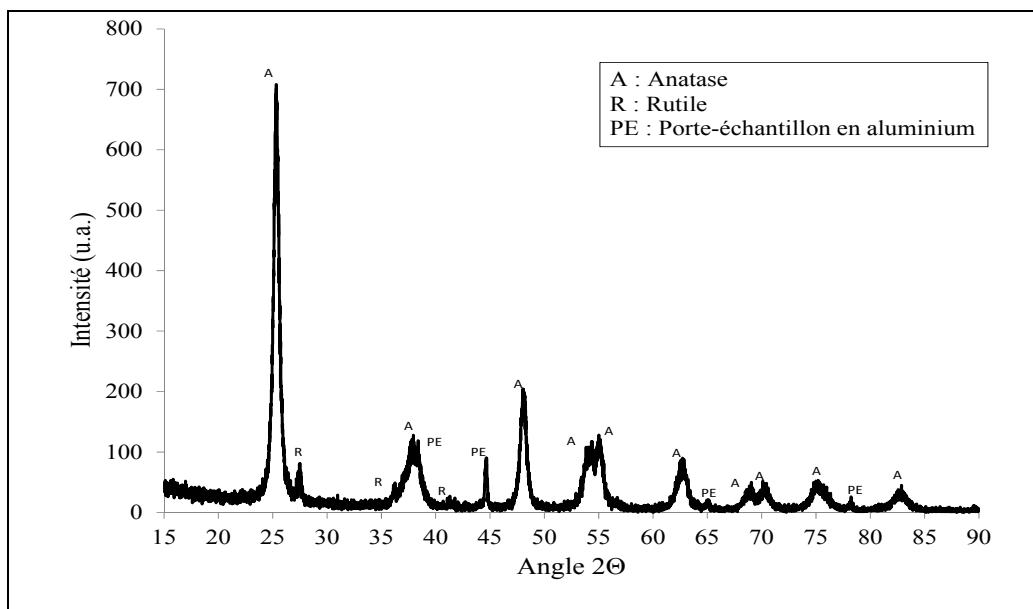


Figure 4-6. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nTiO₂.

L'ensemble des clichés est réalisé par MET à différents grossissements. La poudre est aérolisée et déposée sur des grilles MET en suivant le protocole expérimental décrit par Noël et coll. (Noël et al., 2013). Le logiciel Vision PE de Clemex a été utilisé pour le comptage des particules (Dolez et al., 2012). Pour chaque particule, le diamètre circulaire a été calculé et correspond au diamètre du disque ayant la même surface que la particule (Figure 4-7). Une analyse statistique sur 174 particules a permis d'obtenir une distribution en taille.

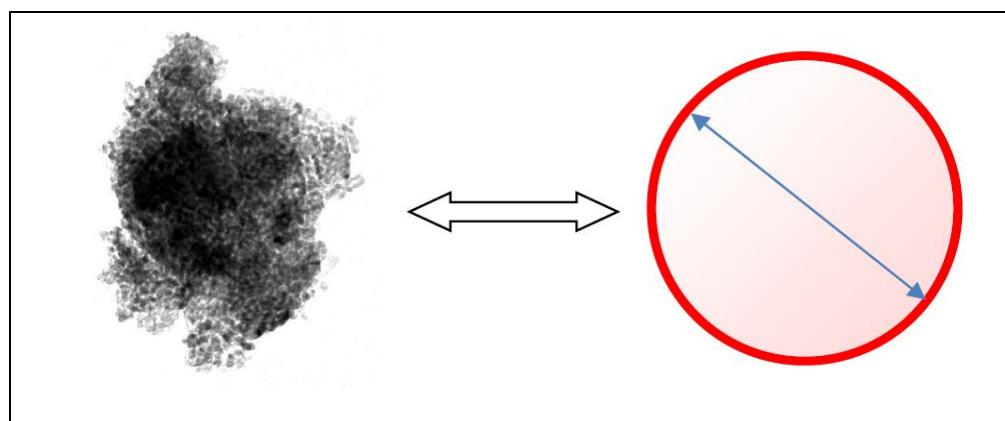


Figure 4-7. Diamètre circulaire

La Figure 4-8 rapporte la distribution en taille des diamètres circulaires des particules de nTiO₂. Elle présente une prépondérance de particules (agrégats) ayant une taille comprise entre 80 et 100 nm. Sur les 174 particules analysées des agglomérats allant jusqu'à 1200 nm de diamètre ont également été identifiés ainsi que seulement deux NP individuelles.

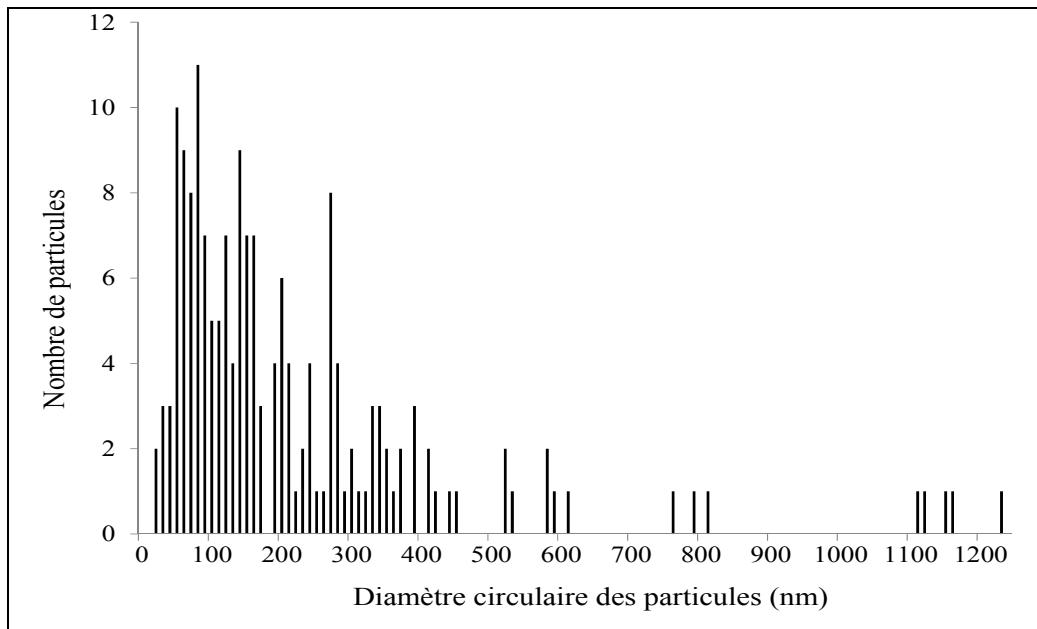


Figure 4-8. Distribution en taille des particules de nTiO₂ en poudre basée sur le diamètre circulaire (Noël et al., 2013).

4.2 Caractérisation des matériaux de gants

4.2.1 L'état de surface

Les surfaces externes et internes des quatre modèles de gants ont été observées par MEB. La Figure 4-9 présente la surface externe de chaque matériau avec un grossissement $\times 1000$. Dans le cas des nitriles NBR-100 et NBR-200, respectivement Figure 4-9a et Figure 4-9b, il est possible d'observer la présence de pores de taille micrométrique. Cette observation confirme ce qui est rapporté par Ahn (2006). Dans le cas du latex, la surface présente des fissures qui font plusieurs dizaines de micromètres de longueur mais elles paraissent peu

profondes (Figure 4-9c). En ce qui concerne le butyle (Figure 4-9d), un grand nombre de plaquettes détachées ou semi-détachées se retrouvent en surface.

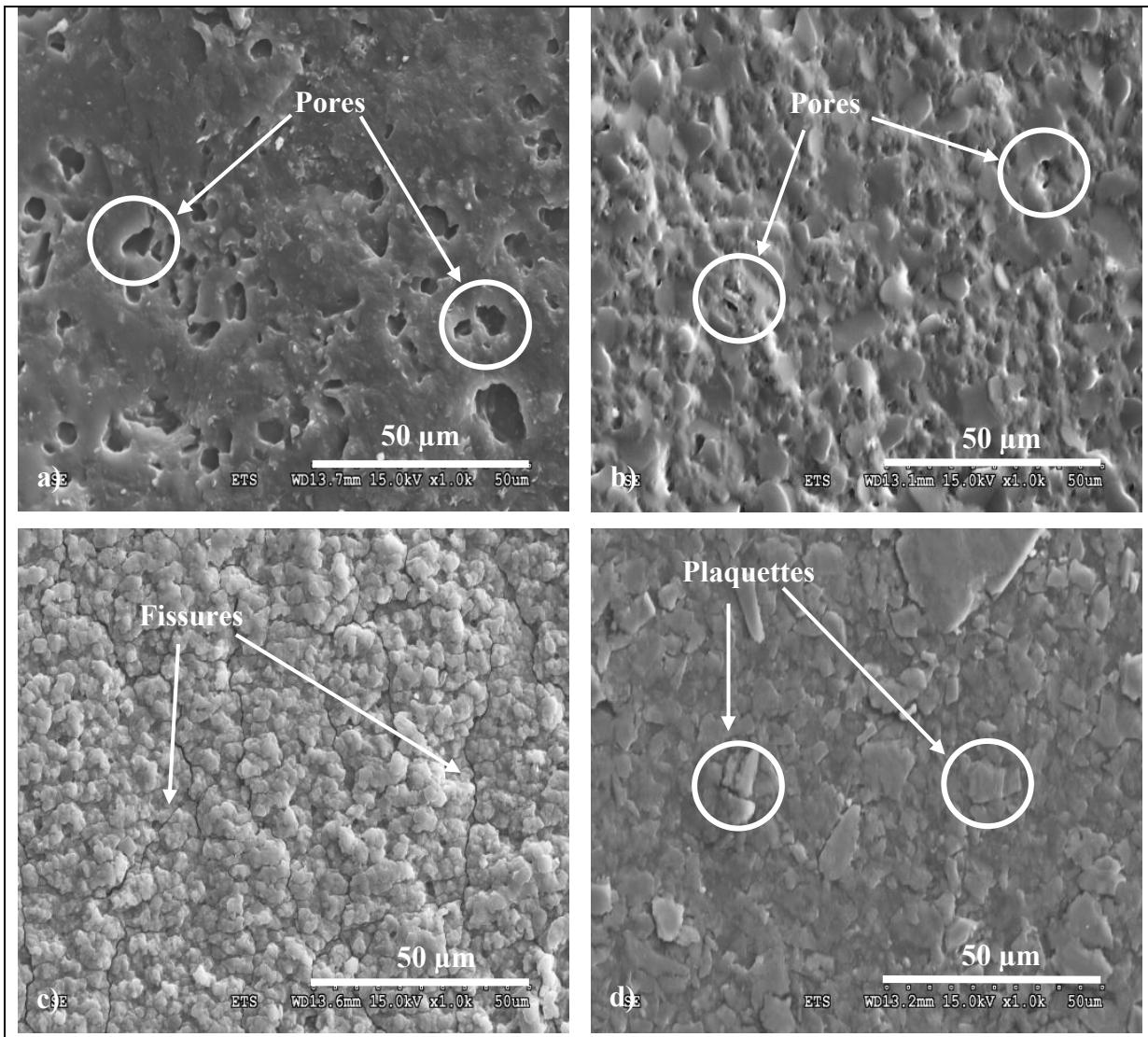


Figure 4-9. Images MEB de la surface externes des gants ($\times 1000$) a) NBR-100, b) NBR-200, c) Latex et d) butyle.

Il est à noter que le même type de morphologie de surface peut être observé sur la face interne pour le latex et le butyle. La surface interne du NBR-100 présente des fissures micrométriques et non pas des pores. Celle du NBR-200 ne montre aucun pore. Par contre, elle est plus uniforme et la présence de particules de silice, destinées à faciliter l'enfilage du

gant et diminuer les effets de la sueur, est mise en évidence. Ces imperfections (pores, fissures et plaquettes) ne traversent pas l'épaisseur du gant (Figure 4-11). En effet, ces images prises au MEB de la tranche des matériaux ne présentent aucune discontinuité entre la surface externe et la surface interne de l'échantillon. Cependant, ces imperfections constituent des espaces pouvant faciliter une accumulation de NP mais aussi être des zones de faiblesse de la membrane en cas de déformation du gant.

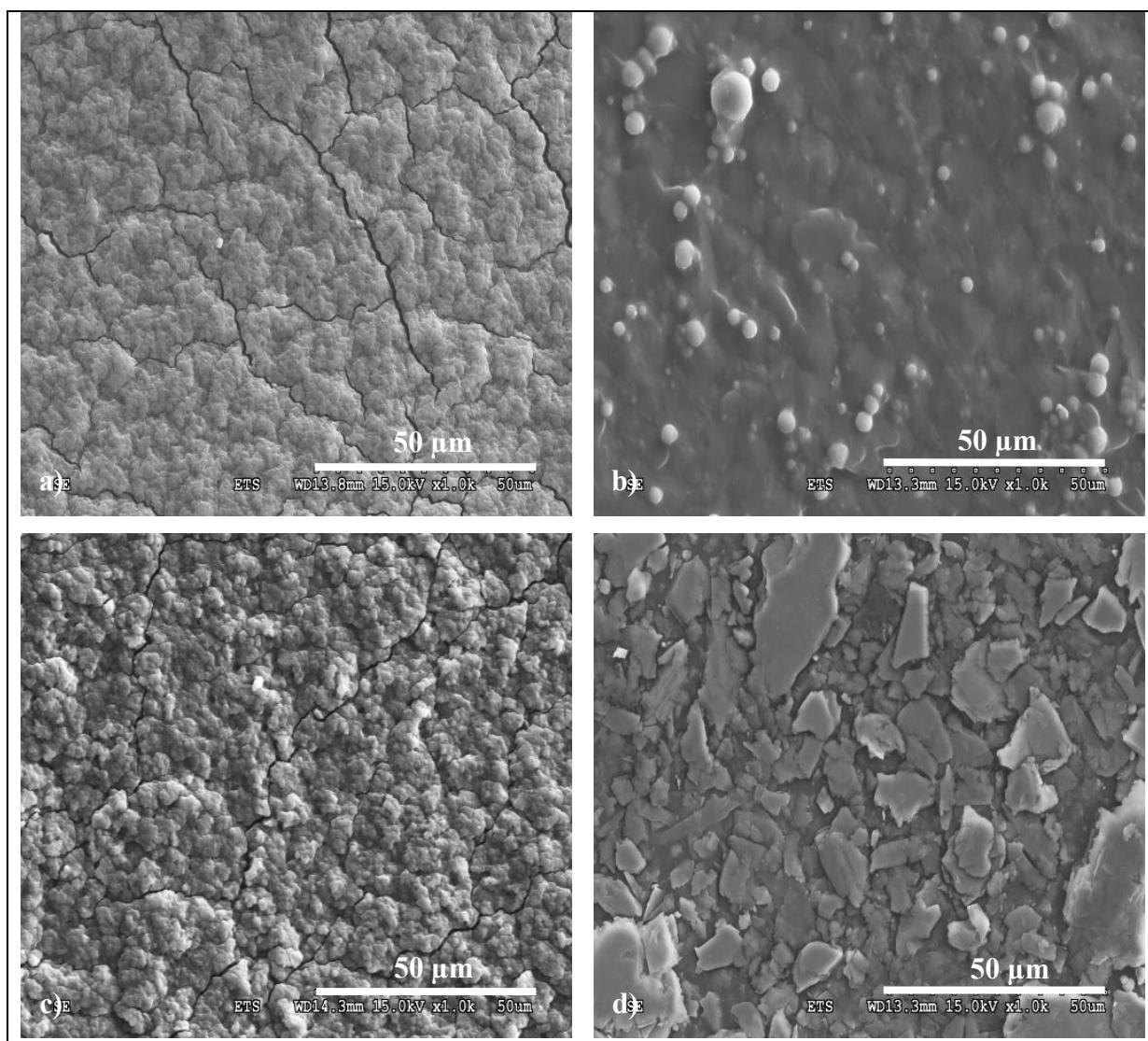


Figure 4-10. Images MEB de la surface internes des gants ($\times 1000$) a) NBR-100, b) NBR-200, c) Latex et d) butyle.

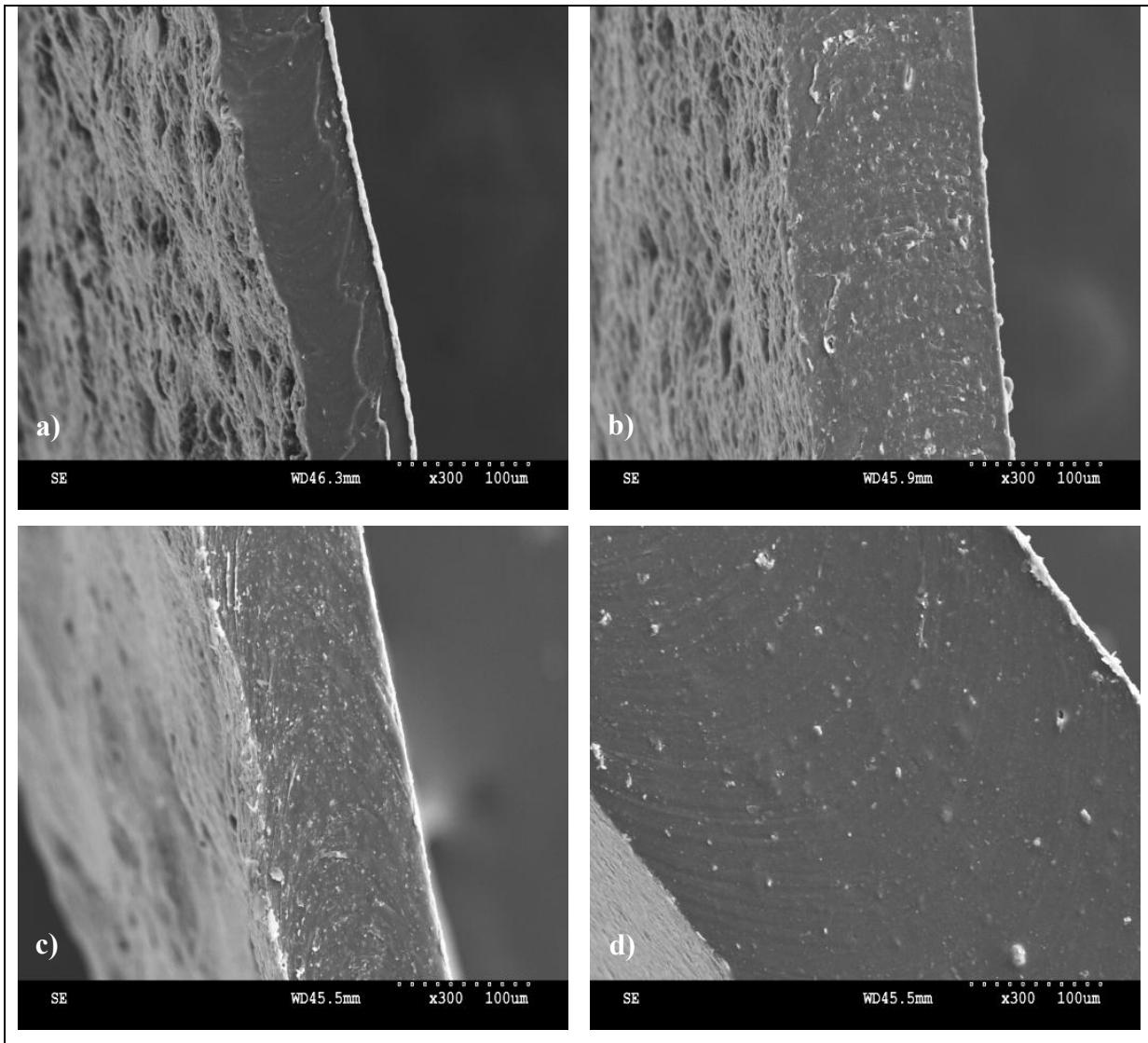


Figure 4-11. Images MEB de la tranche des gants ($\times 300$) a) NBR-100, b) NBR-200, c) Latex et d) butyle.

4.2.2 L'analyse chimique

L'analyse chimique des matériaux de gants a été réalisée avec le module EDS du microscope électronique à balayage sur trois échantillons par élastomère. Il a pour but de mesurer la quantité éventuelle de titane contenue dans les matériaux de gants. Le seuil de détection de l'appareil est de 0,1%. Il faut savoir que le TiO_2 peut être ajouté à la matrice polymère afin de servir de charges de renfort. Ce TiO_2 pourrait interférer avec celui de la solution

d'échantillonnage qui provient des NP ayant pénétré et traversé les gants de protection. La détermination de la composition chimique est réalisée sur les faces externes et internes des matériaux. La Figure 4-12 est un exemple de spectre EDS de la surface externe d'un gant NBR-100. Le zinc, le calcium, le soufre, le potassium entrent dans la composition de divers additifs, agents de vulcanisation et charges de renfort (Mellstrom et Bowen, 2005).

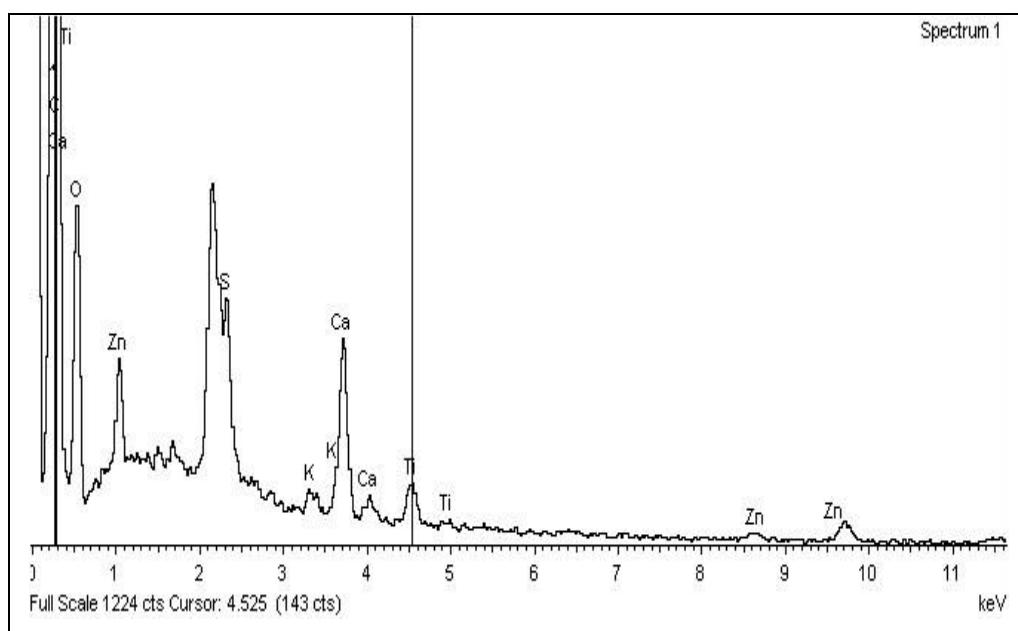


Figure 4-12. Spectre EDS de la surface externe du NBR-100.

Les concentrations massiques des éléments chimiques mesurées sur les surfaces externe et interne, sont regroupées dans le Tableau 4-2 pour le NBR-100 et le NBR-200 et dans le Tableau 4-3 pour les gants en latex et en butyle. Il apparaît que les gants en nitrile présentent des valeurs de concentration en titane non négligeables sur leur face externe (0,44% pour le NBR-100 et 0,73% pour le NBR-200). Afin de s'assurer que le titane mesuré dans la chambre d'échantillonnage provient du passage des nTiO₂ et non pas de la dégradation des gants, des tests avec déformations mais sans NP seront réalisés.

Tableau 4-2. Concentrations massiques (%) des éléments chimiques présents sur les faces externe et interne du nitrile NBR-100 et du nitrile NBR-200 (N/D : Non détectable).

Éléments chimiques	NBR-100		NBR-200	
	Face externe	Face interne	Face externe	Face interne
C	85,64 ± 1,60	66,84 ± 0,65	90,27 ± 0,35	77,80 ± 0,87
O	10,41 ± 1,19	18,25 ± 1,14	5,44 ± 0,23	15,31 ± 0,33
Na	N/D	0,72 ± 0,04	N/D	N/D
Al	N/D	N/D	0,35 ± 0,04	N/D
Si	0,20 ± 0,06	N/D	0,38 ± 0,05	4,25 ± 0,23
S	1,24 ± 0,05	1,87 ± 0,26	1,20 ± 0,07	1,37 ± 0,08
Cl	N/D	10,23 ± 0,26	N/D	N/D
K	N/D	0,43 ± 0,03	N/D	N/D
Ca	1,85 ± 0,06	1,67 ± 0,16	0,71 ± 0,07	0,65 ± 0,03
Ti	0,44 ± 0,08	N/D	0,73 ± 0,14	N/D
Zn	N/D	N/D	1,13 ± 0,11	N/D

Tableau 4-3. Concentrations massiques (%) des éléments chimiques présents sur les faces externe et interne du butyle et du latex (N/D : Non détectable).

Éléments chimiques	Butyle		Latex	
	Face externe	Face interne	Face externe	Face interne
C	46,93 ± 1,22	55,26 ± 2,89	82,31 ± 0,47	69,30 ± 1,34
O	35,30 ± 0,92	31,09 ± 1,73	12,19 ± 0,15	10,62 ± 1,83
Mg	6,48 ± 0,25	5,50 ± 0,48	N/D	N/D
Al	2,06 ± 0,11	1,14 ± 0,12	N/D	N/D
Si	6,97 ± 0,26	6,47 ± 0,93	N/D	N/D
S	N/D	N/D	N/D	3,40 ± 0,13
Cl	N/D	N/D	N/D	14,64 ± 0,58
K	N/D	N/D	N/D	N/D
Ca	0,31 ± 0,002	N/D	4,16 ± 0,53	0,76 ± 0,10
Ti	N/D	N/D	N/D	N/D
Zn	1,95 ± 0,20	0,67 ± 0,17	1,34 ± 0,20	1,28 ± 0,08

4.2.3 Le comportement mécanique

La caractérisation des matériaux de gants passe aussi par une caractérisation mécanique. En effet, les échantillons sont soumis à des déformations, il est donc important de connaître leur réponse à ces sollicitations. Cette réponse est étudiée à la fois en déformations uniaxiales, en

respectant la norme ASTM D-412 (présentée à la section 3.5.2) mais aussi en sollicitations biaxiales hors plan (section 3.5.3) à l'aide d'une sonde conique-sphérique sur des échantillons circulaires provenant de la paume ou du dos des gants de protection.

4.2.3.1 En déformation uniaxiale

La Figure 4-13 est un exemple de courbes force-déplacement pour des échantillons de gants soumis à une sollicitation mécanique uniaxiale. Le Tableau 4-4 regroupe les valeurs moyennes obtenues de force et de déformation à la rupture. Cette moyenne est réalisée sur 10 répliques. Les valeurs présentées sont en accord avec celles de la littérature (Furuta, Kimura et Iwama, 2005).

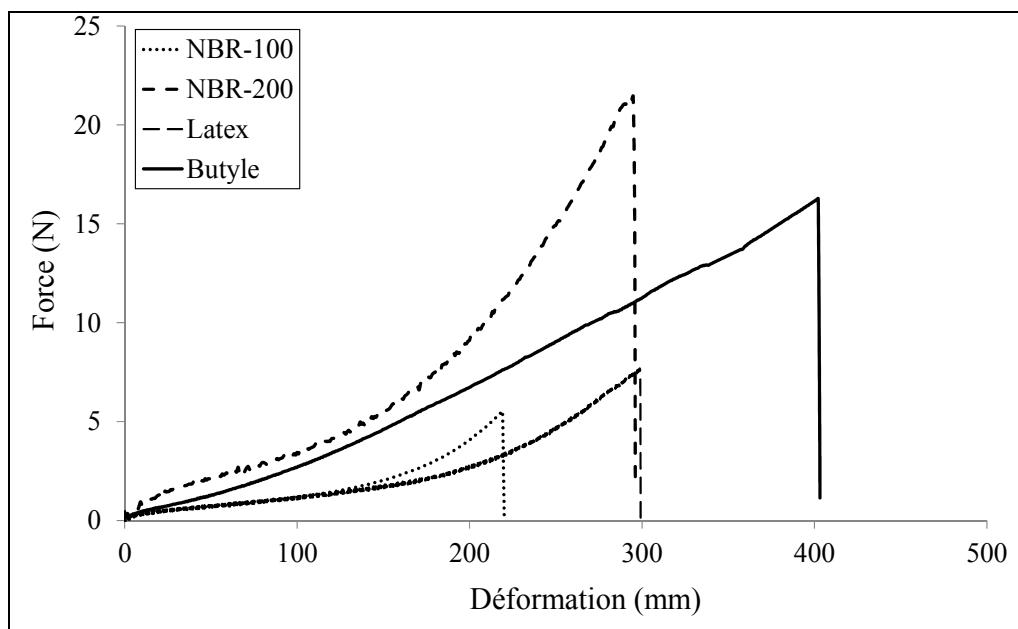


Figure 4-13. Courbes force-déplacement en déformation uniaxiale pour les deux modèles de nitrile, le latex et le butyle.

Tableau 4-4. Valeurs déformation et de force à la rupture pour les gants en nitrile, le latex et le butyle en déformation uniaxiale.

	Déformation à la rupture (mm)	Force à la rupture (N)
Nitrile NBR-100	166 ± 22	3 ± 1
Nitrile NBR-200	230 ± 34	17 ± 2
Latex	354 ± 46	9 ± 1
Butyle	415 ± 27	17 ± 1

4.2.3.2 En déformation biaxiale hors plan

La caractérisation mécanique en déformation biaxiale correspond à la déformation qui est appliquée à l'échantillon de matériaux de gants lors de la simulation des conditions de travail. La Figure 4-14 représente les courbes force-déplacement pour des échantillons de gants soumis à une sollicitation mécanique biaxiale hors plan.

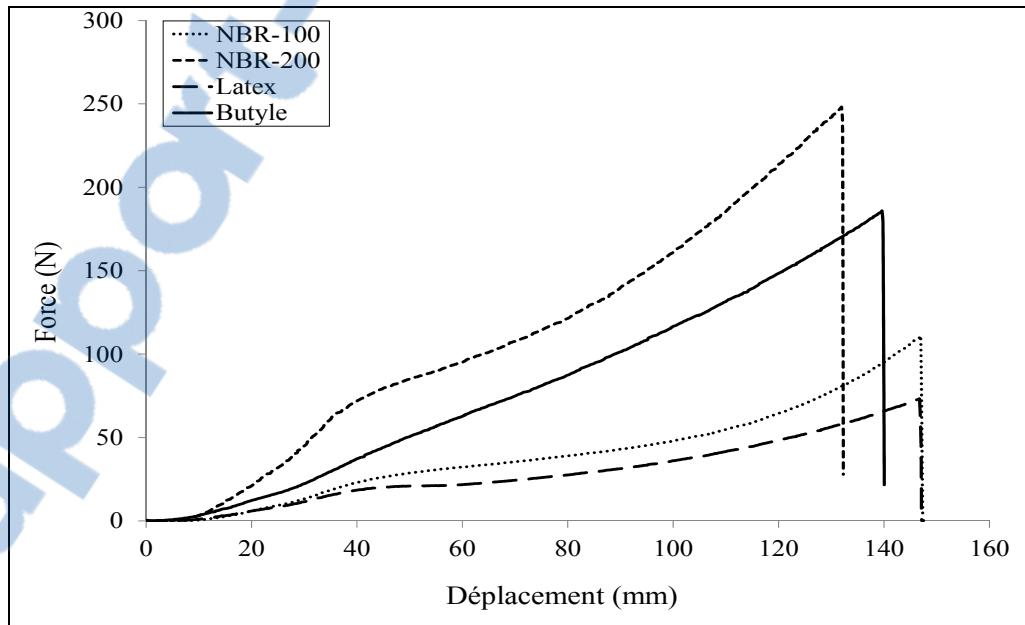


Figure 4-14. Courbes force-déplacement en déformation biaxiale hors plan pour les deux modèles de nitrile, le latex et le butyle.

Le Tableau 4-5 donne les valeurs moyennes, de déformation et de force à la rupture, obtenues à partir de 5 répliques en déformation biaxiale hors plan. Il apparaît que la déformation de 50% (30 mm d'elongation) appliquée aux échantillons lors des essais de pénétration est très inférieure à la déformation à la rupture de tous les matériaux de gants.

Tableau 4-5. Valeurs déformation et de force à la rupture pour les gants en nitrile, le latex et le butyle en déformation biaxiale hors plan.

	Déformation à la rupture (mm)	Force à la rupture (N)
Nitrile NBR-100	150 ± 5	120 ± 12
Nitrile NBR-200	135 ± 5	267 ± 18
Latex	149 ± 5	74 ± 5
Butyle	138 ± 3	194 ± 11

CHAPITRE 5

MESURE DE LA PÉNÉTRATION DES NANOPARTICULES À TRAVERS LES MATÉRIAUX DE GANTS

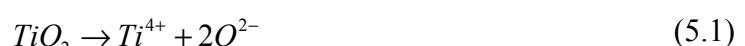
Ce chapitre présente exclusivement les résultats des tests de pénétration des nTiO₂ à travers les échantillons de matériaux de gants.

5.1 Analyses préliminaires

Comme présenté dans le chapitre 3, trois méthodes de préparation des échantillons pour les analyses ICP-MS sont testées et donnent des résultats plus ou moins satisfaisants. La première méthode dite « agressive » a un rendement – concentration en nTiO₂ mesurée / concentration en nTiO₂ théorique – faible surtout pour des concentrations supérieures à 100 ppb. La deuxième méthode, dite « douce » donne aussi un rendement faible qui se situe autour de 45%. Puisque le rendement de ces deux techniques de préparation n'est pas satisfaisant, elles sont écartées. C'est la troisième méthode qui est retenue car elle donne un rendement de 85% pour les solutions colloïdales et 45% pour la poudre de nTiO₂.

5.1.1 Calibration et contrôle de qualité

La majorité des résultats de ce chapitre est obtenue par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS). Cet instrument ne permet pas de mesurer directement la concentration en TiO₂ ([TiO₂]) mais plutôt la concentration en Ti⁴⁺ ([Ti⁴⁺]). En effet, lors de l'introduction de la solution d'échantillonnage dans l'appareil, les nTiO₂ sont ionisées selon l'équation (5.1) :



Pour des concentrations exprimées en mol/L, nous pouvons déduire de l'équation (5.2) :

$$[TiO_2] = [Ti^{4+}] = 2[O^{2-}] \quad (5.2)$$

Les résultats donnés par l'ICP-MS sont des concentrations massiques exprimées en $\mu\text{g/L}$. Pour transformer des concentrations molaires en concentrations massiques, il suffit de multiplier les concentrations molaires par la masse molaire des composés chimiques comme le montre l'équation (5.3) :

$$[TiO_2] \times M_{TiO_2} = [Ti^{4+}] \times M_{Ti^{4+}} \quad (5.3)$$

Avec M_{TiO_2} la masse molaire du TiO_2 (79,866 g/mol) et $M_{Ti^{4+}}$ celle du titane (47,867 g/mol).

Nous obtenons donc une relation de proportionnalité (Équation (5.4)) entre les concentrations massiques en TiO_2 et en Ti^{4+} :

$$[TiO_2] = 1,668 \times [Ti^{4+}] \quad (5.4)$$

L'équation (5.4) indique qu'il faudra multiplier les valeurs obtenues à l'ICP-MS par 1,668 pour obtenir les concentrations réelles en $nTiO_2$.

De plus, le titane possède cinq isotopes naturels. L'ICP-MS mesure simultanément les concentrations de quatre d'entre eux : ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti . Afin de minimiser les interférences avec d'autres groupements chimiques, par exemple le groupement $S - O$, seules les concentrations en ^{47}Ti sont retenues.

Avant de mesurer la concentration en titane (Ti^{4+}) dans les solutions d'échantillonnage, une calibration préalable de l'appareil est nécessaire. Pour cela, des solutions standards couvrant une gamme de concentrations allant de 1 à 200 $\mu\text{g/L}$, sont analysées. 40 mL de ces solutions sont préparées à partir d'une solution mère de Ti^{4+} de concentration connue ($[Ti^{4+}]_{mère} = 5 \text{ mg/L}$). Les dilutions sont réalisées avec une solution d'acide nitrique à 2% à

laquelle est ajouté 4 mL de Triton X-100. Cela permet d'avoir la même matrice que celle des solutions d'échantillonnage. Les concentrations mesurées sont égales aux concentrations théoriques des solutions standards (Figure 5-1). La calibration est parfaitement linéaire avec un coefficient de régression égal à 1. Cette calibration est effectuée toutes les 12 analyses.

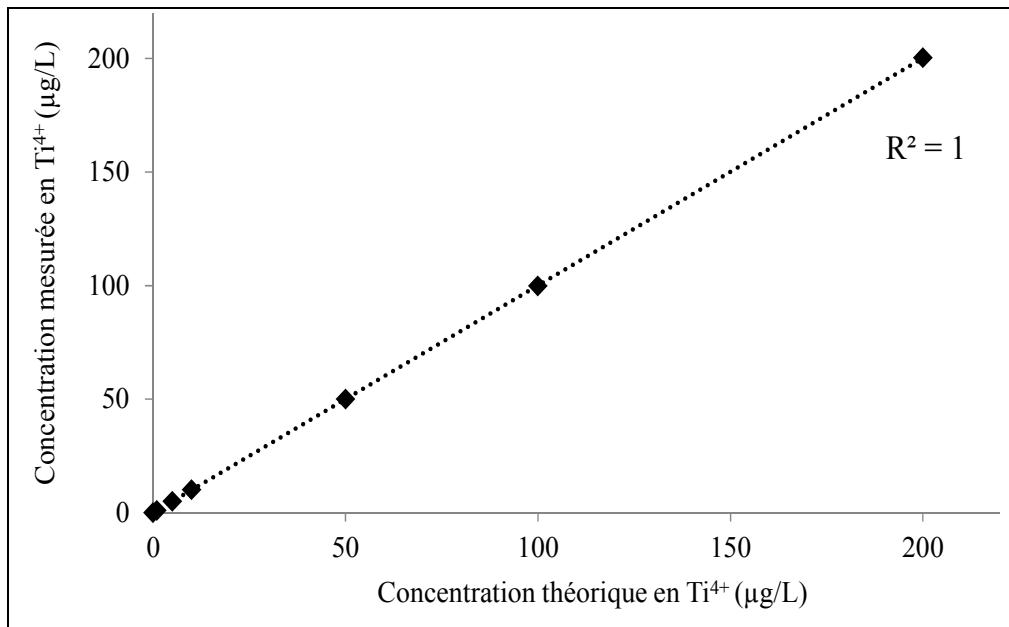


Figure 5-1. Calibration de l'ICP-MS à l'aide de solutions standards

Après la calibration de l'appareil, deux contrôles de qualité sont effectués. Ces contrôles sont réalisés avec deux solutions. La première, labellisée QCPE-21, est une solution de Ti⁴⁺ de concentration 25 µg/L. Elle est préparée à partir d'une solution mère de concentration connue de 1,0000 g/L. La seconde, labellisée QCPE-TiO₂, a une concentration de 75 µg/L et est préparée à partir d'une solution de nTiO₂ à 100 mg/L. Ces deux solutions de contrôle ont pour matrice de l'acide nitrique à 2% à laquelle est ajouté 40 mL de Triton X-100. Le contrôle qualité est effectué toutes les 12 solutions et restent constants durant toute la durée des analyses (Figure 5-2). Cela signifie, qu'il n'y a aucun phénomène d'agglomération et de sédimentation durant la durée des analyses.

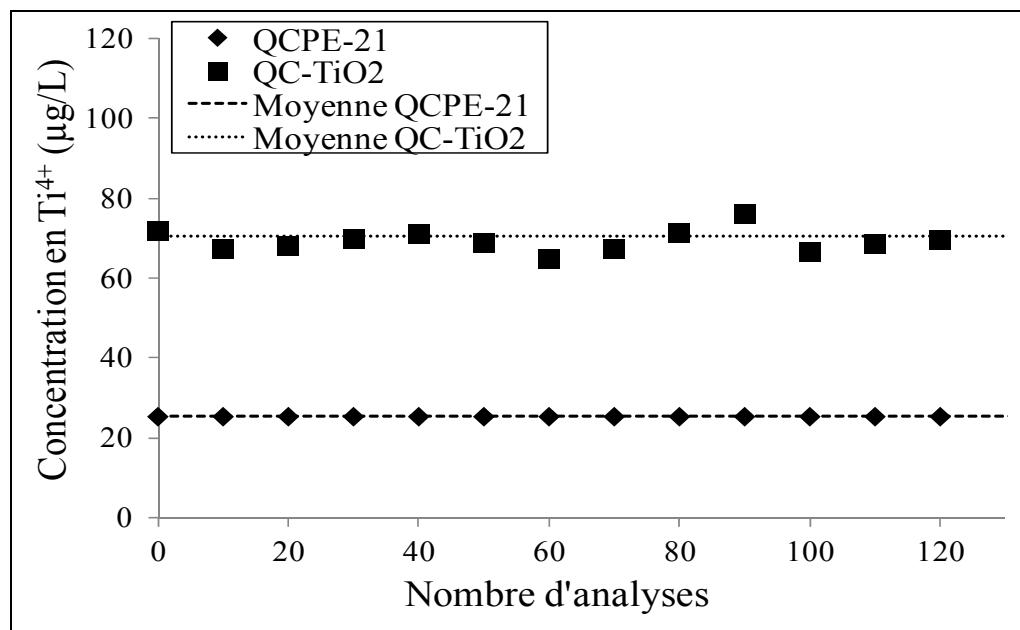


Figure 5-2. Contrôles de qualité

5.1.2 Stabilité des solutions d'échantillonnage.

Il peut s'écouler plusieurs semaines entre l'expérience de pénétration, où la solution d'échantillonnage est récupérée et son analyse par ICP-MS. De plus, les NP en suspension dans une solution dépourvue d'agents stabilisants, ici de l'eau Milli Q, sont sujettes aux phénomènes d'agglomération et de sédimentation. Afin de vérifier la stabilité de ces solutions d'échantillonnage, nous avons analysé les mêmes échantillons à 11 semaines d'intervalle. Il apparaît, que les concentrations en Ti^{4+} restent constantes dans le temps (Figure 5-3). Les solutions d'échantillonnage sont donc stables.

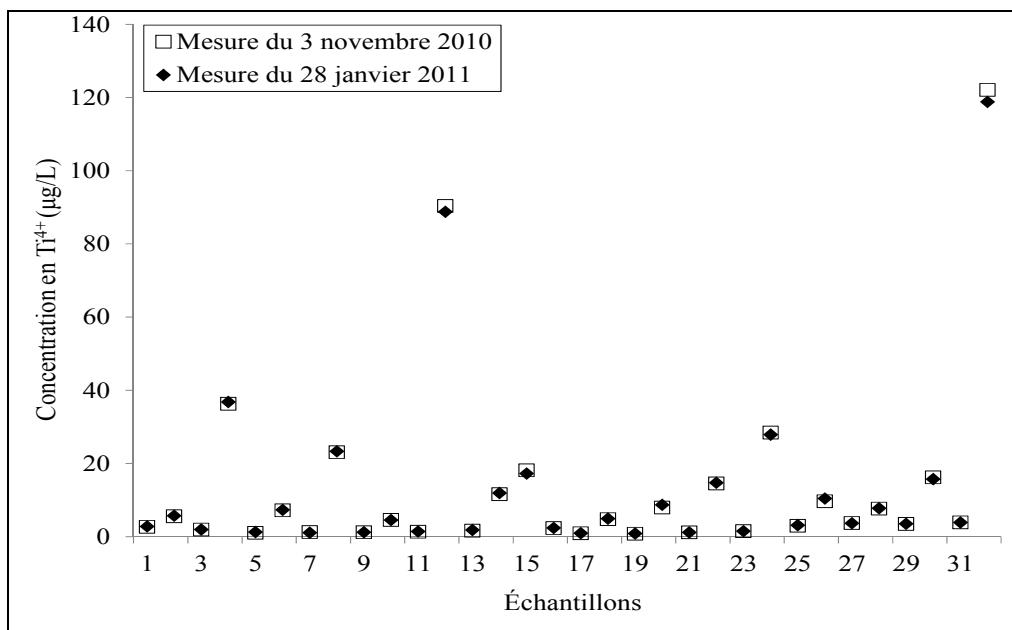


Figure 5-3. Mesure de la concentration en Ti^{4+} pour la même série d'échantillons à 11 semaines d'intervalle

5.2 Résultats obtenus avec les solutions de nTiO₂

Les premiers résultats de pénétration des nTiO₂ sont obtenus avec les gants en nitrile. La Figure 5-4 représente la variation de la concentration en Ti^{4+} dans les solutions d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations appliquées à un échantillon en NBR-100 en contact ou pas avec des nTiO₂ en solution. Chaque valeur présentée dans les figures est une moyenne de trois expériences. Il a été montré dans le chapitre 4, la présence de titane dans la composition chimique des gants en nitrile. Les premiers tests sont donc réalisés sans nTiO₂, afin de déterminer s'il y a une contamination des solutions d'échantillonnage par le titane des matériaux de gants. Dans ce cas, la Figure 5-4 montre une absence de titane dans les solutions d'échantillonnage. La valeur moyenne de la concentration en Ti^{4+} mesurée est à 0,420 µg/L alors que la moyenne des solutions « zéros » (voir Chapitre 3) se situe à 0,430 µg/L (ligne en pointillés sur la Figure 5-4). En présence de nTiO₂ dans le PG, la pénétration de nTiO₂ n'est pas remarquable. La valeur maximale est atteinte pour 180 DB et vaut 3,540 µg/L. Ces valeurs très faibles permettent de considérer le nitrile NBR-100 comme étant efficace contre la pénétration des nTiO₂ dans le PG dans des conditions d'utilisation en milieu de travail. Il en est tout autrement pour le NBR-100 en

contact avec la solution de nTiO₂ dans l'eau. En effet, dès 60 déformations, la concentration en Ti⁴⁺ est à 7,720 µg/L après 60 déformations et atteint 163 µg/L après 120 DB. À la fin de l'expérience, soit 180 DB, la concentration en Ti⁴⁺ culmine 2590 µg/L, ce qui signifie, d'après l'équation (5.4), une concentration en nTiO₂ proche de 4320 µg/L. Ce résultat peut s'expliquer par une détérioration progressive des gants de protection en nitrile NBR-100. Quelques phénomènes mécaniques et physico-chimiques expliquant cette perte d'intégrité de la membrane sont détaillés dans le chapitre suivant. De toute évidence, il est important de recommander, à ce stade de l'étude, de porter une grande attention quant au choix de ce type de gants de protection pour manipuler des nTiO₂ dans l'eau.

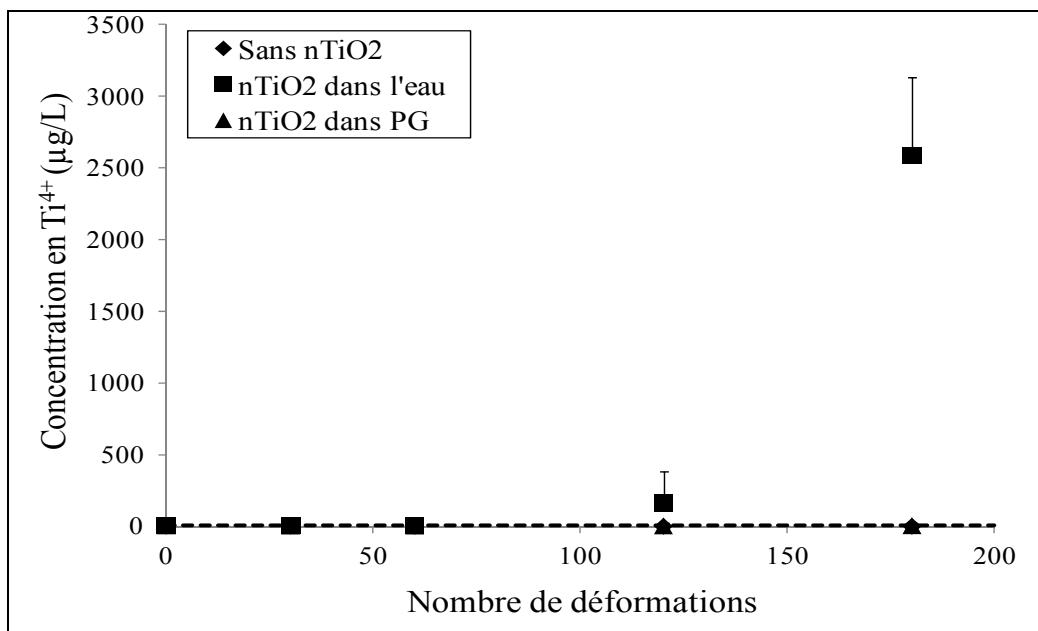


Figure 5-4. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations appliquées à un échantillon en NBR-100 en contact ou pas avec des nTiO₂ en solution

Les mêmes tests sont réalisés avec le nitrile NBR-200 et les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 5-5. La moyenne des solutions « zéros » se situe à 2,200 µg/L. Aux écart-types près, il apparaît que les gants NBR-200 ne sont pas sensibles à la présence de solutions de nTiO₂. Bien que la composition chimique des deux modèles de gants en nitrile ne soit pas exactement la même, il est toutefois possible de conclure sur un effet positif de l'épaisseur du matériau. Le NBR-200, du fait de son épaisseur, offre une bonne protection

contre les solutions de nTiO₂. Cependant, son épaisseur plus importante induit une baisse de dextérité lors de son utilisation.

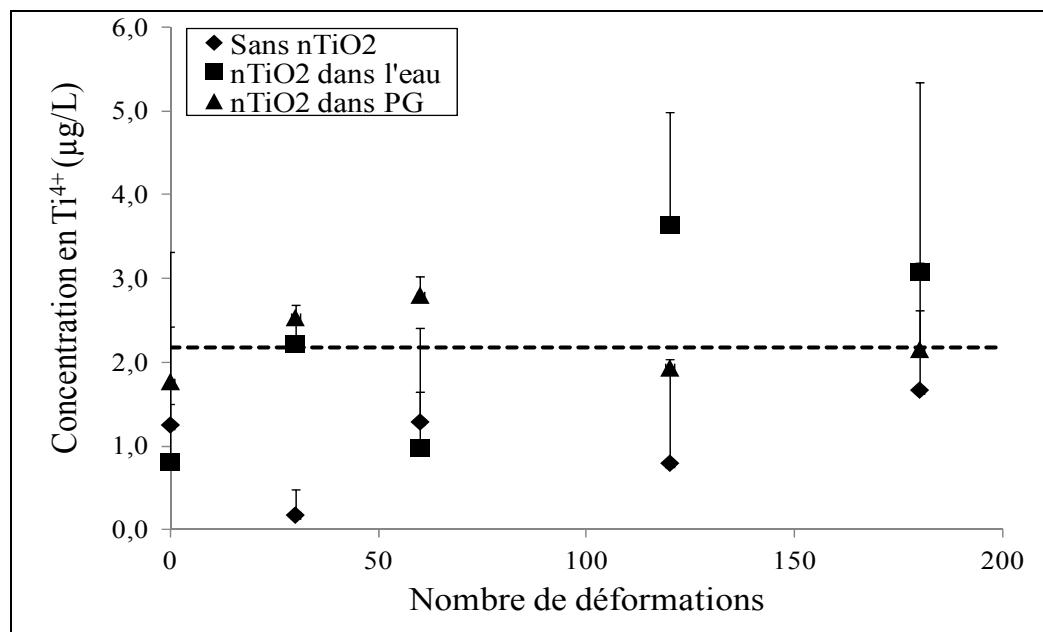


Figure 5-5. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en NBR-200 en contact ou pas avec des nTiO₂ en solution

La Figure 5-6 montre les données obtenues avec les gants de protection en latex. Les résultats sont comparables avec ceux du NBR-200. La moyenne des solutions « zéros » se situe à 1,9 µg/L. La valeur moyenne enregistrée se situe 4,2 µg/L (avec du nTiO₂ dans l'eau et après 120 déformations). Les gants en latex sont aussi efficaces contre la pénétration des nTiO₂ en solution. Contrairement au NBR-200, dont l'efficacité est due à l'épaisseur, celle du latex est probablement due à sa composition chimique.

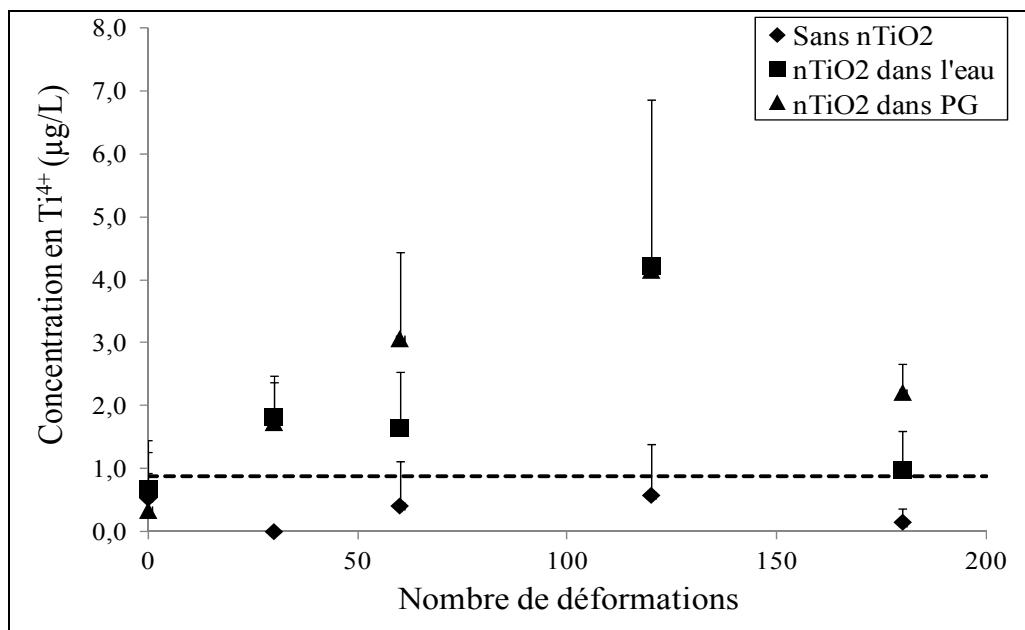


Figure 5-6. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en latex en contact ou pas avec des nTiO₂ en solution

Le dernier matériau de gants testé est le butyle. Il n'y a aucune pénétration significative des nTiO₂ en solution (Figure 5-7). À l'instar du NBR-200 et du latex, le butyle offre une excellente protection contre les nTiO₂ en solution dans l'eau ou le PG. Cependant, il faut noter que l'épaisseur de ces gants (300 µm) conduit à un manque de maniabilité lors de leur emploi en milieu professionnel.

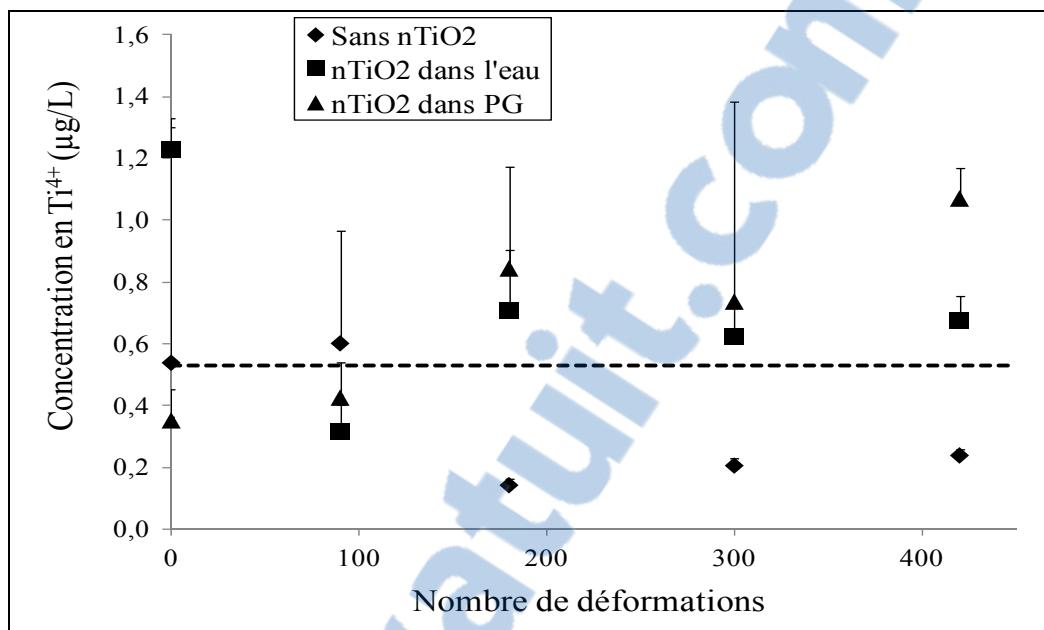


Figure 5-7. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en butyle en contact ou pas avec des nTiO₂ en solution

5.3 Résultats obtenus avec les nTiO₂ en poudre

Les gants de protection ont aussi été soumis à des DB en présence de nTiO₂ en poudre.

5.3.1 Analyses par ICP-MS

Avant l'analyse des solutions d'échantillonnage, une nouvelle calibration est réalisée en utilisant les solutions standards utilisées dans la section 5.1.1. La calibration est linéaire avec un coefficient de régression égal à 0,9999. Deux contrôles de qualité sont aussi effectués. Le QCPE-21 est identique à celui réalisé précédemment. Le QCPE-TiO₂ a une concentration de 75 µg/L et est préparée à partir d'une suspension (100 mg/L) de nTiO₂ en poudre. La matrice de cette solution est de l'acide nitrique à 2% à laquelle est ajouté 40 mL de Triton X-100. Le contrôle qualité est effectué toutes les 12 analyses. Au cours des analyses, les concentrations des deux contrôles de qualité sont constantes.

La Figure 5-8 représente la variation de la concentration en Ti^{4+} dans les solutions d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations appliquées à un échantillon en NBR-100 en contact ou pas avec des nTiO_2 en poudre. Il a été montré dans le chapitre 3 – Méthodologie – que les concentrations en Ti^{4+} obtenues avec des nTiO_2 en poudre représentent un rendement de seulement 45%. Il faut donc réévaluer les données présentées en tenant compte aussi de l'équation (5.4) pour obtenir les concentrations réelles en nTiO_2 . Dans le cas du NBR-100, la moyenne des « zéros » se situe à 1,100 $\mu\text{g/L}$. Malgré les barres d'incertitude, une légère augmentation de la concentration en Ti^{4+} est remarquable. Après 180 DB, la concentration en nTiO_2 atteint 9,540 $\mu\text{g/L}$. Ces concentrations sont faibles en comparaison avec celles obtenues avec les solutions colloïdales. Cependant, il faut tenir compte de la technique utilisée (ajout de Triton X-100) qui n'offre pas un rendement optimal. Considérant le rendement de la technique de préparation des échantillons, le principe de précaution conduit à émettre une réserve quant à l'utilisation de ces gants pour la manipulation des nTiO_2 en poudre.

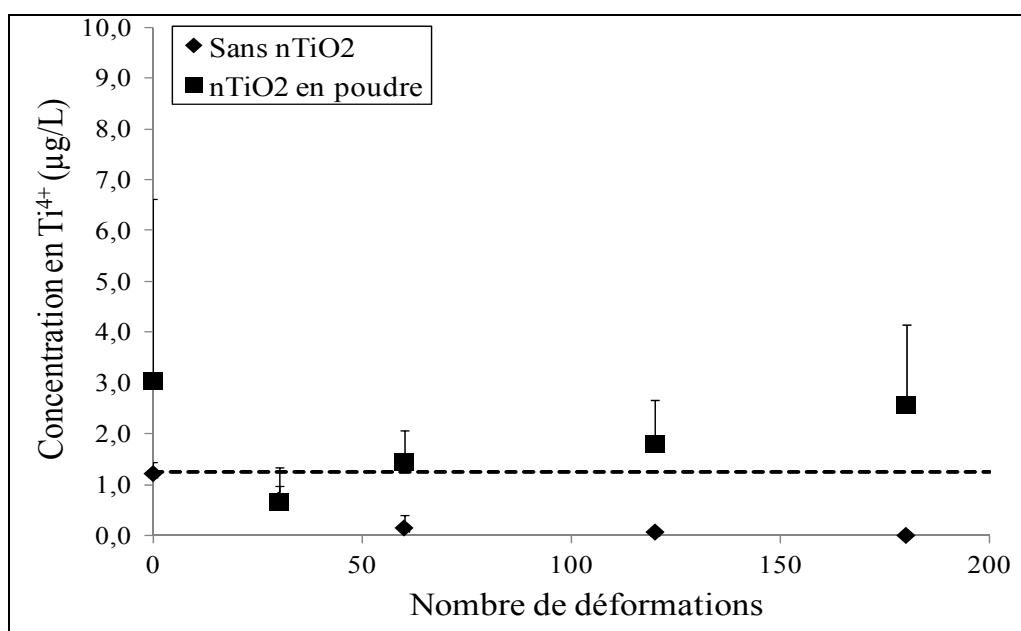


Figure 5-8. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en NBR-100 en contact ou pas avec des nTiO_2 en poudre

Dans le cas du NBR-200, aucune augmentation progressive de la concentration en Ti^{4+} n'est visible (Figure 5-9). À l'instar de leur utilisation avec les solutions colloïdales, leur épaisseur permet d'obtenir un moyen de protection efficace contre les nTiO₂ en poudre.

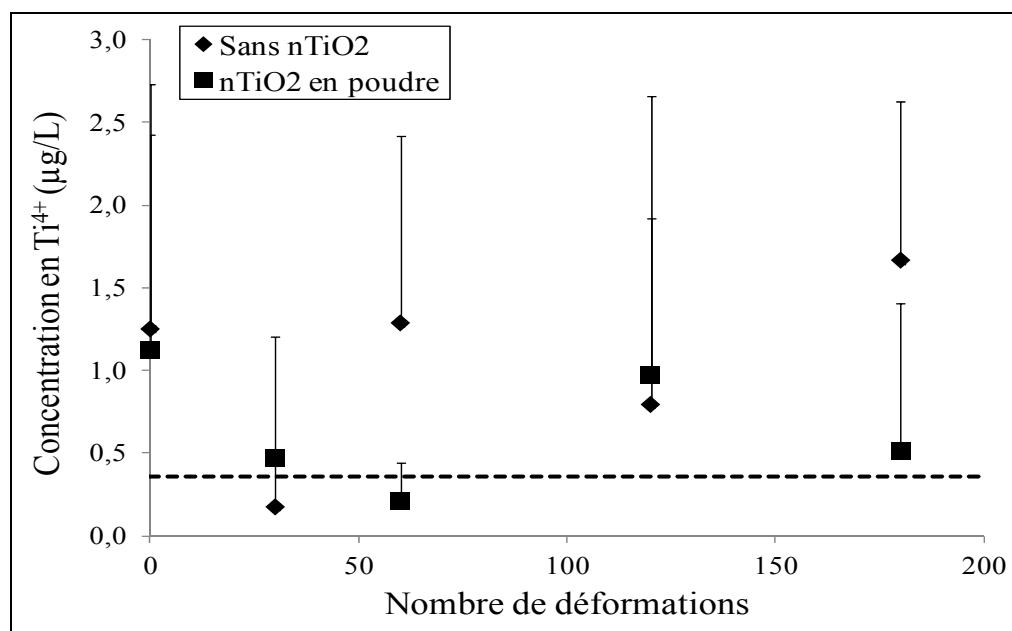


Figure 5-9. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en NBR-200 en contact ou pas avec des nTiO₂ en poudre

Dans le cas des gants de protection en latex, là aussi, aucune pénétration significative de nTiO₂ en poudre n'est observable (Figure 5-10). La composition chimique de ce matériau joue un rôle efficace de protection contre les nTiO₂ en poudre pour une épaisseur comparable avec celle du NBR-100.

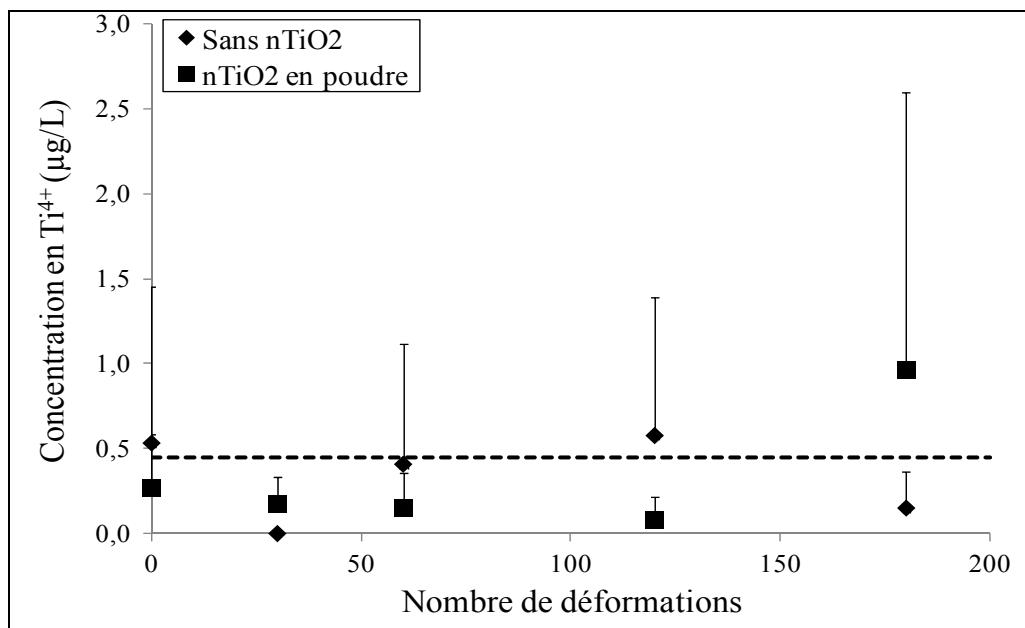


Figure 5-10. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en latex en contact ou pas avec des nTiO_2 en poudre

Les gants en butyle montrent des résultats intéressants. La concentration en Ti^{4+} reste inférieure à la moyenne des « zéros » et ce jusqu'à 300 déformations (Figure 5-11). Au-delà, la concentration augmente brusquement et atteint 6,570 $\mu\text{g/L}$ pour 420 DB. En tenant compte du taux de rendement de 45% et de l'équation (5.4), la concentration en nTiO_2 atteint 20 $\mu\text{g/L}$. Cette concentration est assez inattendue car l'épaisseur des gants en butyle est trois fois supérieure à celle du NBR-100. Sachant que les gants en butyle sont réutilisables, il convient d'admettre que leur utilisation n'est pas compatible avec la manipulation de nTiO_2 en poudre. En effet, s'il y a une dégradation du matériau, celle-ci va être amplifiée avec la réutilisation du gant.

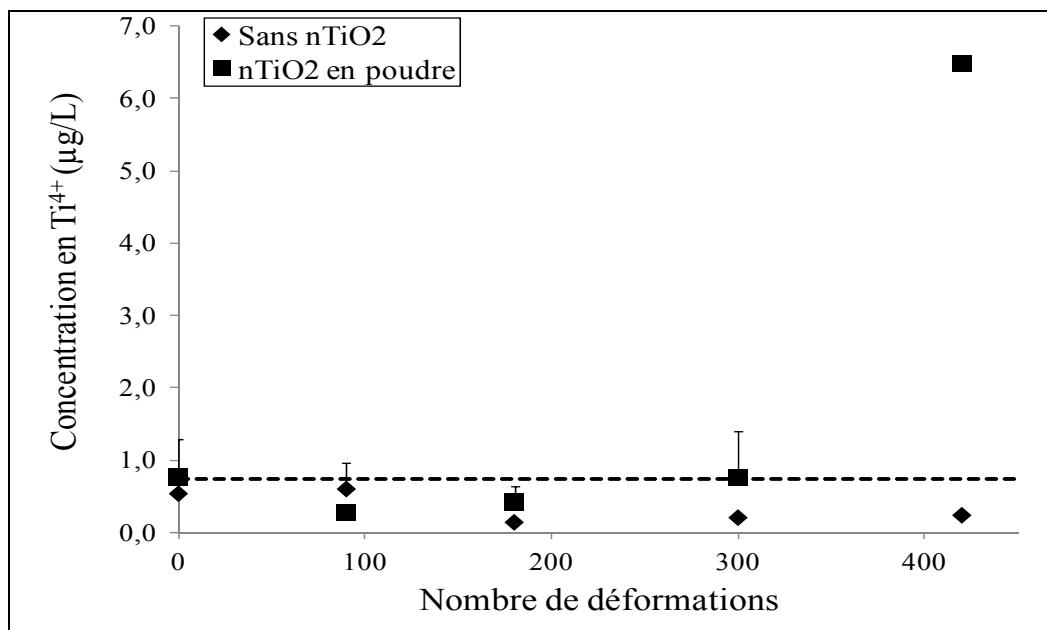


Figure 5-11. Concentration en titane mesurée dans la solution d'échantillonnage en fonction du nombre de déformations soumis à un échantillon en butyle en contact ou pas avec des nTiO₂ en poudre

5.3.2 Analyses par AFM

Les analyses ICP-MS permettent de mesurer la quantité de nTiO₂ ayant traversé la membrane élastomère. En parallèle à ces mesures, des solutions d'échantillonnage ont été centrifugées sur des substrats de mica comme indiqué dans le chapitre 3. Ces substrats sont alors analysés par AFM. La Figure 5-12a représente un substrat de mica natif, c'est-à-dire non exposé à une solution d'échantillonnage mais centrifugé dans de l'eau Milli Q. La Figure 5-12b, quant à elle, montre un substrat de mica sur lequel a été centrifugée une solution d'échantillonnage correspondant un échantillon de NBR-100 soumis 120 DB en présence de nTiO₂ en poudre. Le côté du carré est de 3 µm. Il apparaît des agglomérats de particules qui ne sont pas visibles sur le substrat natif. La Figure 5-12c et Figure 5-12d, correspondent à la même solution d'échantillonnage mais à une échelle de 1 µm de côté. Il est difficile d'obtenir entre deux images AFM, une distribution de particule approximativement identique. Cette technique, bien que très convaincante et confirmant les résultats des analyses ICP-MS, a ses limites. En effet, il est impossible de déterminer la nature chimique de ces agglomérats et de plus, il est

assez difficile de reproduire le résultat présenté ici. Cette technique reste très qualitative, pour l'instant, et demande, dans des travaux futurs, à être améliorée.

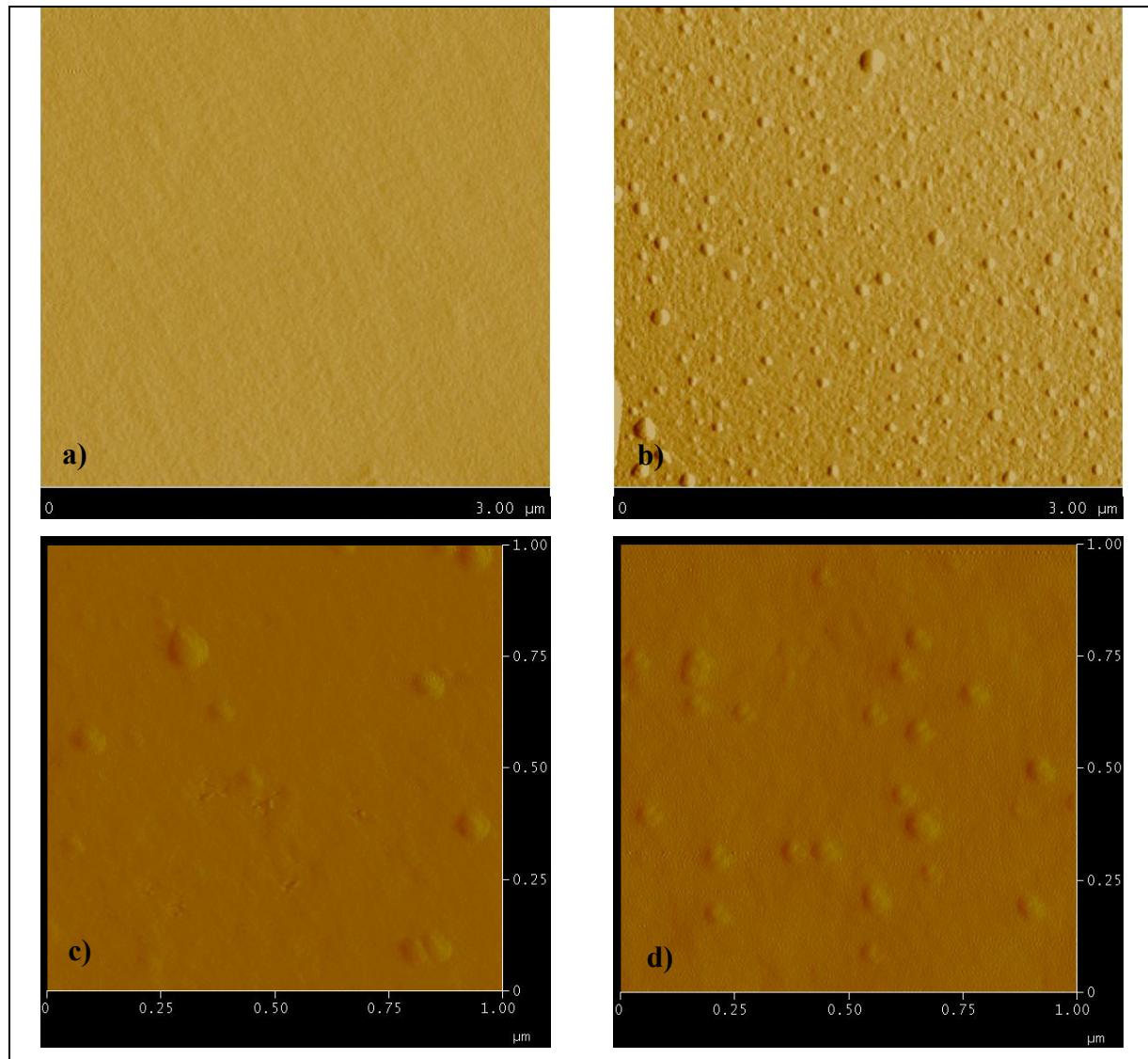


Figure 5-12. Images AFM a) d'un substrat de mica natif et b) c) et d) d'une solution d'échantillonnage centrifugée sur un substrat de mica correspondant un échantillon de NBR-100 soumis 120 DB en présence de nTiO₂ en poudre

CHAPITRE 6

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES FACILITANT LA PÉNÉTRATION DES NANOPARTICULES

Ce dernier chapitre présente et quantifie certains phénomènes mécaniques ou physico-chimiques facilitant la pénétration des nTiO₂ à travers les gants de protection. Il s'articule autour de deux grandes sections. Tout d'abord, nous étudierons l'effet des solutions de nTiO₂ sur les matériaux de gants en termes de gonflement. Ensuite, nous caractériserons l'effet des déformations mécaniques sur les matériaux de gants en présence ou pas de NP.

6.1 Effet des solutions de nTiO₂ sur les matériaux de gants

La solubilité d'un solvant ou d'une solution colloïdale et d'un élastomère se traduit par un gonflement de ce dernier (Perron, Desnoyers et Lara, 2002). Des mesures d'allongement d'échantillons de matériaux de gants en fonction du temps d'immersion dans les solutions permettent de mesurer la variation de cette solubilité. De plus, cette méthode permet d'évaluer un coefficient de diffusion moyen de la solution dans le matériau.

6.1.1 Mesures d'allongement

Les mesures d'allongement avec les solutions de nTiO₂ sont précédées par des tests préliminaires avec les solvants utilisés comme liquides porteurs des NP. Ces tests permettent de vérifier si l'orientation de découpe des échantillons porte conséquence aux mesures d'allongement. Une comparaison avec des tests dans les solutions de nTiO₂ va permettre aussi d'évaluer si la présence d'additif dans les solutions colloïdales modifie ces mesures. Les échantillons sont découpés directement dans la paume ou le dos des gants selon deux orientations privilégiées. La première, dite longitudinale, est parallèle aux doigts tandis que la seconde, dite transverse, a une orientation perpendiculaire aux doigts. Par soucis de clarté, les barres d'erreur ne sont pas représentées sur les figures. Cependant, la valeur moyenne des écart-types (σ) est indiquée.

La Figure 6-1 représente la variation de l'allongement relatif du nitrile NBR-100 en fonction du temps d'immersion dans de l'eau ultra pure. Une augmentation graduelle de la longueur au cours du temps est observable et atteint un maximum de $(12,3 \pm 0,5)\%$. Les deux courbes d'allongement sont superposables quelque soit l'orientation de découpe des échantillons. Elle n'influe donc pas sur les valeurs d'allongement dans le cas du NBR-100 immergé dans de l'eau. L'obtention d'un plateau permet de conclure sur l'arrêt du phénomène au delà de 14 heures d'immersion. Mise à part pour les gants en butyle qui ne présentent aucun allongement, les tests menés avec le NBR-200 et le latex confirment la non influence de l'orientation de découpe. Dans le cas du NBR-200, la valeur maximale d'allongement est de $(14,5 \pm 0,5)\%$. Elle est atteinte après 120 heures d'immersion. Pour le latex, le plateau est atteint après 70 heures pour un allongement maximal de $(8 \pm 0,3)\%$. Ces résultats sont dus à la fois aux différentes épaisseurs mais aussi aux différentes compositions chimiques des matériaux de gants et des solvants.

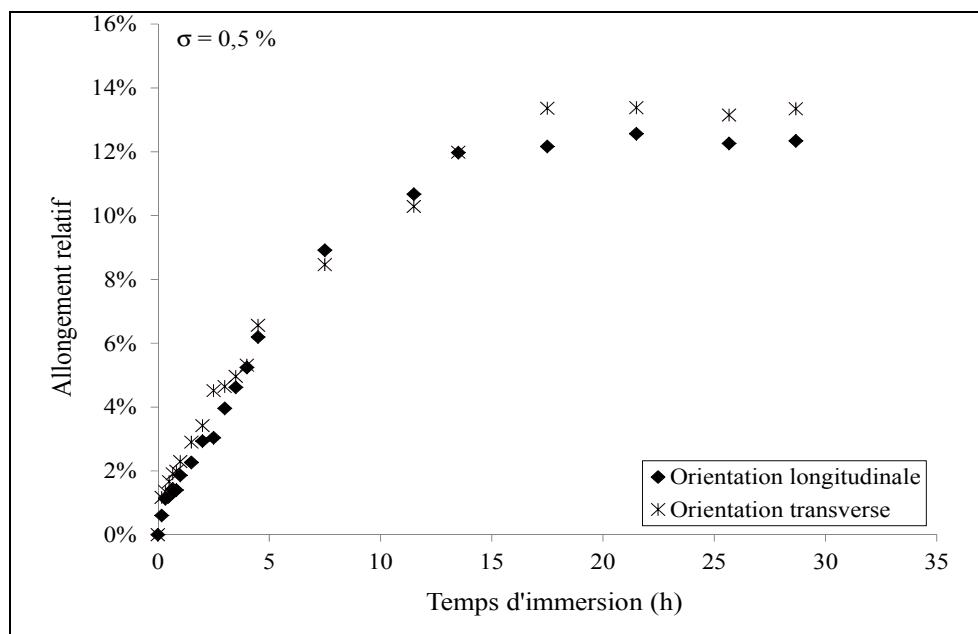


Figure 6-1. Variation de l'allongement relatif du nitrile NBR-100 en fonction du temps d'immersion et de l'orientation dans l'eau ultra pure

La variation de l'allongement du NBR-100 en fonction du temps d'immersion dans du PG ultra pur est représentée sur la Figure 6-2. La valeur d'allongement au plateau (60 heures) est

de seulement ($9 \pm 0,3\%$). La différence entre les résultats obtenus avec l'eau et le PG s'explique par la viscosité plus importante de ce dernier (Bristow et Watson, 1958). Le PG pénètre beaucoup plus lentement dans le réseau polymère que l'eau. À l'instar des résultats obtenus avec de l'eau ultra pure, la Figure 6-2 confirme, qu'avec du PG ultra pur, l'orientation de découpe de l'échantillon n'est pas un paramètre influençant l'allongement. Ces résultats se retrouvent pour les autres modèles de gants à l'exclusion des gants en butyle qui de gonfle pas dans le PG ultra pur. Pour le NBR-200, le plateau atteint ($8,7 \pm 0,5\%$) après 180 heures d'immersion et le latex ($5,2 \pm 0,3\%$) après 200 heures.

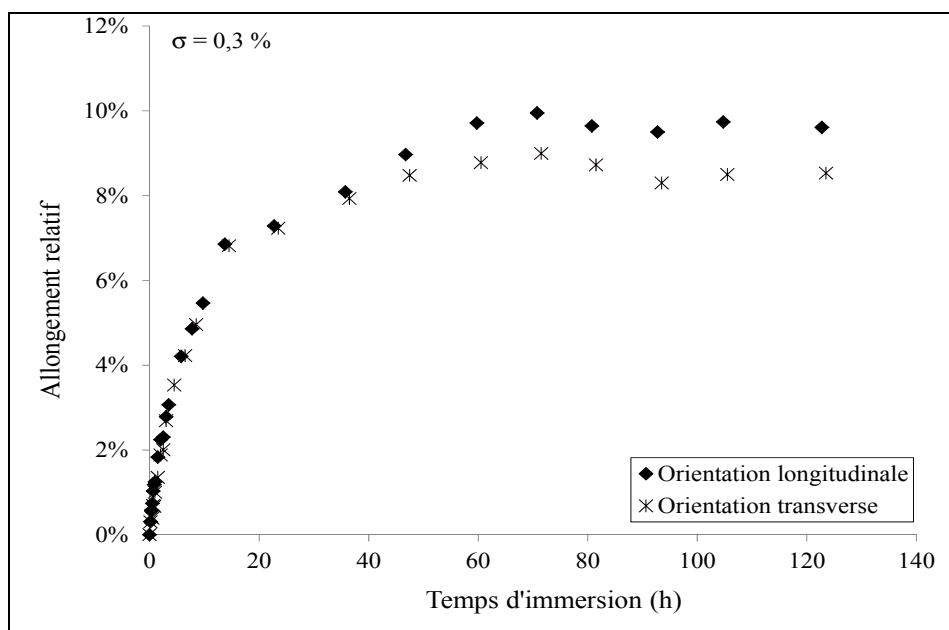


Figure 6-2. Variation de l'allongement relatif du nitrile NBR-100 en fonction du temps d'immersion dans du propylène glycol

À la vue de ces résultats, l'ensemble des mesures d'allongement, dans les solutions de $n\text{TiO}_2$, est réalisé avec des échantillons découpés dans le sens longitudinal.

La Figure 6-3 présente les résultats d'allongement relatif obtenus pour les quatre modèles de gants, immergés jusqu'à 30 heures dans la solution de $n\text{TiO}_2$ dans l'eau. La première constatation porte sur les gants en butyle. À l'instar des résultats avec l'eau milli Q et le PG ultra pur, ils sont sujet à aucun phénomène de gonflement. Pour les deux modèles en nitrile et

le modèle en latex, une augmentation progressive de la longueur de l'échantillon traduit un gonflement lent mais non négligeable. Les valeurs d'allongement mesurées après 3 heures d'immersion et celles au plateau sont consignées dans le Tableau 6-1. Une durée d'immersion de 3 heures correspond à la durée maximale des expériences de pénétration (180 déformations biaxiales). La valeur au plateau permet quant à elle, de calculer le coefficient de diffusion des solutions colloïdales à travers les matériaux de gants. Après 3 heures d'immersion dans la solution de nTiO₂ dans de l'eau ou dans la solution de nTiO₂ dans le PG, il apparaît que le NBR-100 gonfle plus rapidement que le latex qui lui, gonfle plus rapidement que le NBR-200. Lors des expériences de pénétration, il est fort probable que le phénomène de gonflement soit accentué. Lors des déformations mécaniques, l'échantillon est étiré, écartant les chaînes polymères, ce qui favorise la pénétration de la solution colloïdale et de ce fait favorise le gonflement.

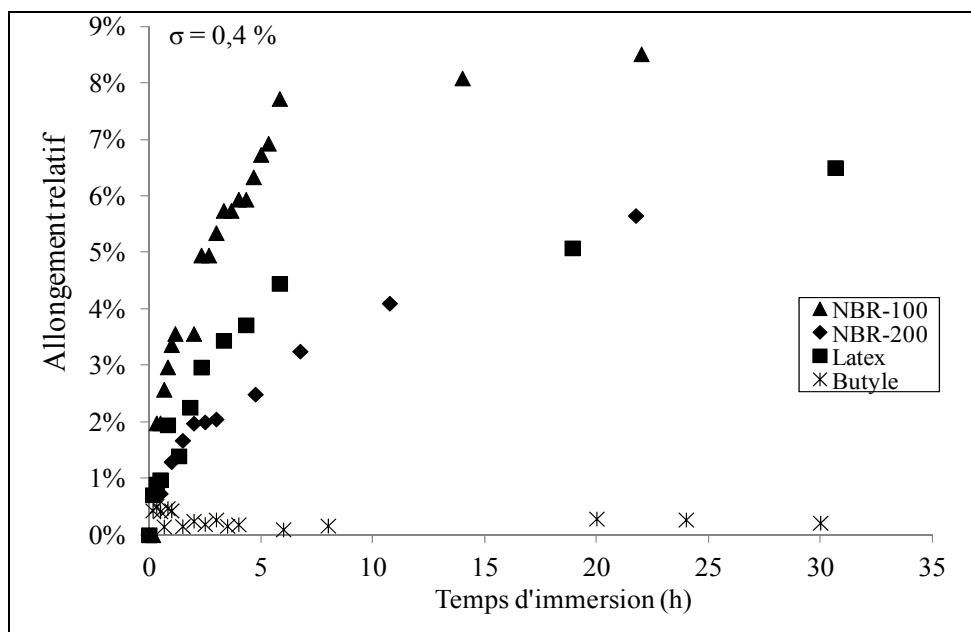


Figure 6-3. Variation de l'allongement relatif des quatre modèles de gants en fonction du temps d'immersion dans la solution de nTiO₂ dans l'eau

Tableau 6-1. Allongement après 3 heures d'immersion et allongement maximal pour les quatre matériaux de gants et les deux solutions colloïdales

		Allongement (%)	
nTiO ₂ dans l'eau		nTiO ₂ dans le PG	
	À 3 heures	Maximale	À 3 heures
NBR-100	5,3 ± 0,3	10,2 ± 0,3	2,0 ± 0,4
NBR-200	2,0 ± 0,4	12,3 ± 0,4	0,2 ± 0,5
Latex	3,4 ± 0,3	7,1 ± 0,3	1,1 ± 0,3
Butyle	< 0,4	< 0,2	< 0,3
			< 0,2

6.1.2 Calcul des coefficients de diffusion

Dans la méthodologie, il est présenté un calcul d'approximation des coefficients de diffusion moyens (D) des solutions dans les matériaux de gants (Équation (2.16)).

La Figure 6-4 compare les coefficients de diffusion des solutions de nTiO₂ et des solvants, pour les modèles de gants en nitrile et en latex. L'allongement étant nul pour les gants en butyle, le coefficient de diffusion de ces solutions à travers ce matériau tend vers zéro. Pour le NBR-100, D est plus important pour l'eau ultra pure et la solution de nTiO₂ dans l'eau comparativement avec le PG ultra pur et la solution de nTiO₂ dans le PG. Ces observations sont aussi applicables au NBR-200 et au latex. Comme pour l'allongement, la viscosité et la différence de famille chimique des liquides porteurs expliquent ces résultats. Pour le latex et le NBR-200, il apparaît aussi une différence significative entre les coefficients de diffusion dans l'eau milli Q et la solution de nTiO₂ dans l'eau. Cela s'explique par la présence d'additifs dans la solution colloïdale ce qui peut influer sur le gonflement de la membrane. La solution de nTiO₂ dans le PG ne présente pas ces mêmes effets. Dans ce cas, aucune trace significative d'additif n'a été détectée (voir Chapitre 4).

Dans un cas général, nous pouvons constater que la solution de nTiO₂ dans l'eau diffuse plus rapidement dans le NBR-100 et le latex que dans le NBR-200. Ceci peut être relié à

différence de composition chimique entre les deux modèles de gants en nitrile. De plus, la solution de nTiO₂ dans l'eau diffuse plus rapidement que la solution de nTiO₂ dans le PG.

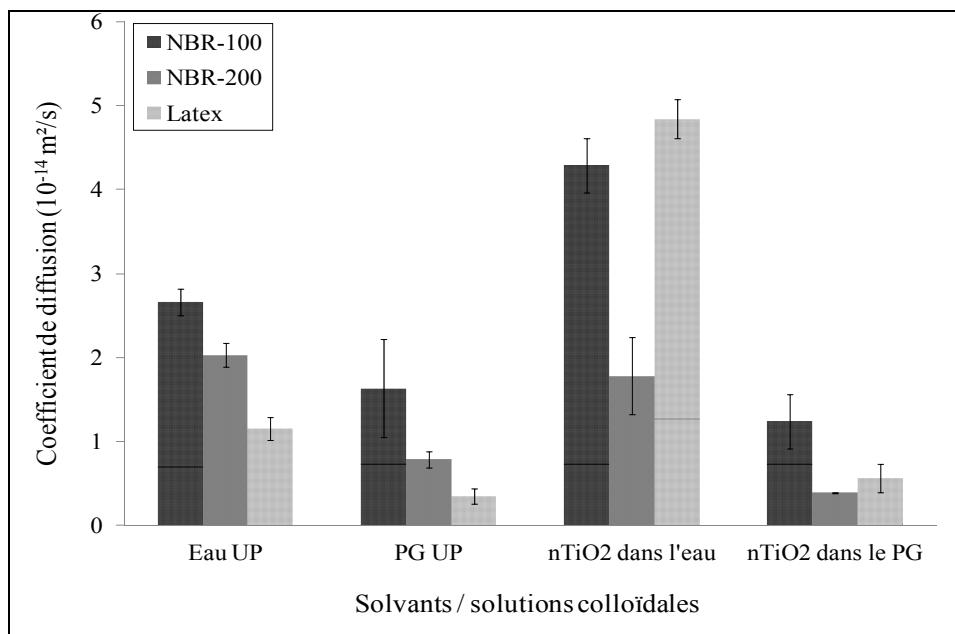


Figure 6-4. Coefficients de diffusion des solvants et des solutions de nTiO₂ pour les modèles de gants en nitrile et en latex

En ramenant ces résultats (allongement et coefficients de diffusion) à ceux obtenus lors des tests des pénétrations des nTiO₂ à travers les gants de protection, il est possible de recommander une grande attention quant au choix des gants de protection en fonction des solutions de nTiO₂ utilisées. Bien qu'une épaisseur plus importante conduise à moins de dextérité pour l'utilisateur, les gants NBR-200 sont ceux présentant la meilleure résistance aux effets de ces solutions colloïdales.

6.2 Effet des déformations mécaniques sur les matériaux de gants

L'application de déformations sur les échantillons conduit à une modification des propriétés mécaniques et de surface des gants de protection. Le premier des effets mesurés est l'altération des surfaces interne et externe des échantillons.

6.2.1 État de surface des matériaux de gants

Comme cela a été décrit dans le chapitre 4 sur la caractérisation des matériaux, la surface de chaque modèle de gant présente des imperfections caractéristiques : des pores pour le nitrile, des fissures pour le latex et des plaques pour le butyle. Après chaque test de pénétration avec des solutions de nTiO₂, la surface des échantillons est rincée à l'eau distillée et séchée délicatement avec du papier absorbant. Des clichés au MEB de leur surface interne et externe sont pris à un grossissement de $\times 1000$. À l'aide d'un logiciel de traitement de l'image (ImageJ), nous avons quantifié la surface totale des imperfections caractéristiques en fonction du nombre de déformations. Le logiciel ImageJ mesure la surface des imperfections d'un échantillon natif à une valeur seuil de contraste. Les clichés suivants sont analysés avec cette même valeur seuil. L'ensemble des valeurs présentées est une moyenne statistique de trois échantillons.

La variation de l'aire des imperfections sur la surface externe des gants en nitrile NBR-100 en fonction du nombre de déformations appliquées est présentée sur la Figure 6-5. Alors que pour la face interne, la surface des imperfections est constante, il en est tout autrement pour la face externe. Dans ce cas, l'aire des imperfections qui représente 25% de la surface totale pour un gant non déformé, atteint 54% après seulement 60 déformations et 90% après 120 déformations. Cette augmentation très importante est due à l'abrasion engendrée par la tête de déformation au contact de l'échantillon. Pour le latex, une augmentation significative est aussi remarquable (Figure 6-6). Un échantillon de latex natif présente environ 10% d'imperfection sur sa surface. Cette valeur atteint 27% après 180 déformations. En tenant compte des écart-types, aucune variation significative est visible pour le nitrile NBR-200 et le butyle (Figure 6-6).

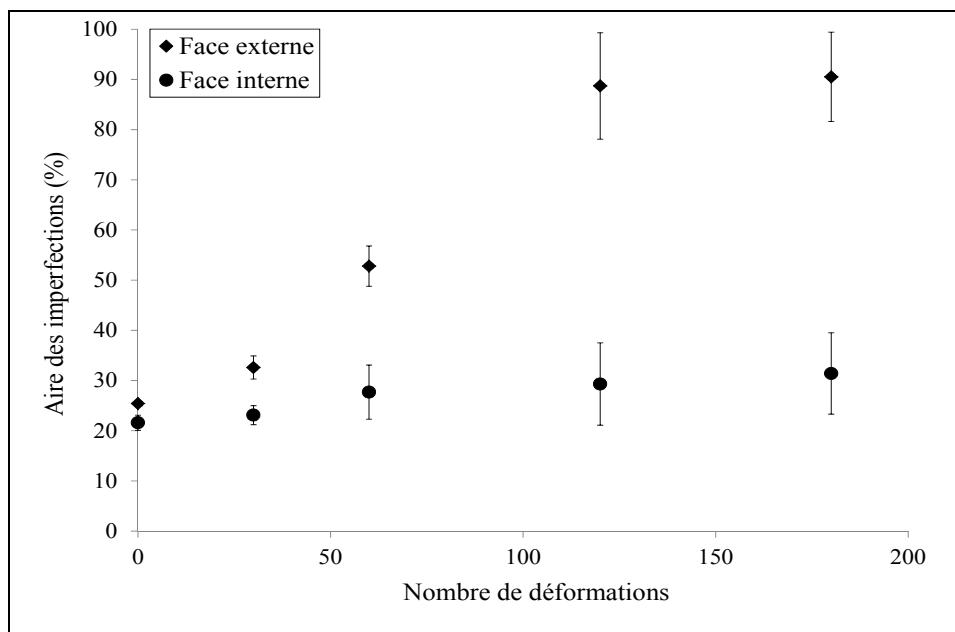


Figure 6-5. Variation de l'aire des imperfections sur la surface externe et interne d'un gant en nitrile NBR-100 en fonction du nombre des déformations appliquées

La Figure 6-6 compare les résultats précédents avec ceux obtenus avec des échantillons mis en contact ou pas avec des solutions de $n\text{TiO}_2$ et soumis à 180 déformations pour les nitriles et le latex et 420 déformations pour le butyle. Il apparaît que la présence de solutions colloïdales diminue sensiblement la formation ou l'agrandissement des imperfections caractéristiques. Ces solutions jouent un rôle d'agent lubrifiant en atténuant l'abrasion due au contact de la sonde avec l'échantillon.

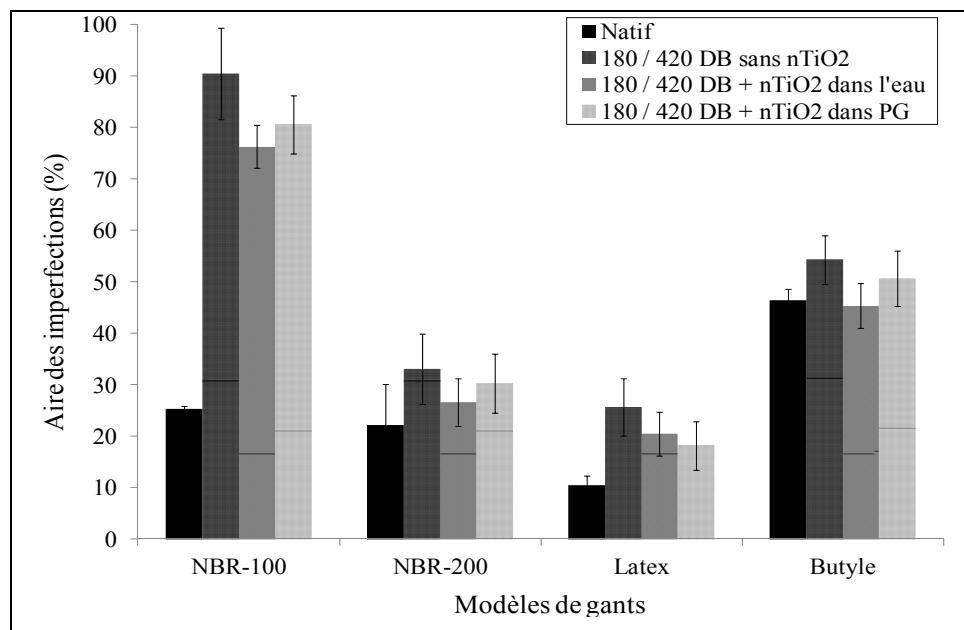


Figure 6-6. Comparaison de l'aire des imperfections sur la surface externe des quatre modèles de gant soumis ou pas à des déformations et en contact ou non avec des solutions de nTiO₂

Les mêmes analyses sont menées sur la face interne des échantillons, c'est-à-dire sur la face opposée à la surface exposée à la sonde de déformation et aux nTiO₂. En comparant la Figure 6-6 et la Figure 6-7, il apparaît que les effets des déformations sont beaucoup moins prononcés que ceux mesurés pour la face externe. Une augmentation significative est perceptible dans le cas du nitrile NBR-200.

L'analyse des surfaces des échantillons soumis à des déformations mécaniques en présence de poudre n'a pu être faite. En effet, les nTiO₂ en poudre masquent les imperfections de l'échantillon ne permettant pas la mesure de leur surface. Cependant, les nTiO₂ étant beaucoup plus dures que les membranes élastomères, elles peuvent se comporter comme une poudre abrasive et accentuer le phénomène déjà identifié avec la sonde de déformation.

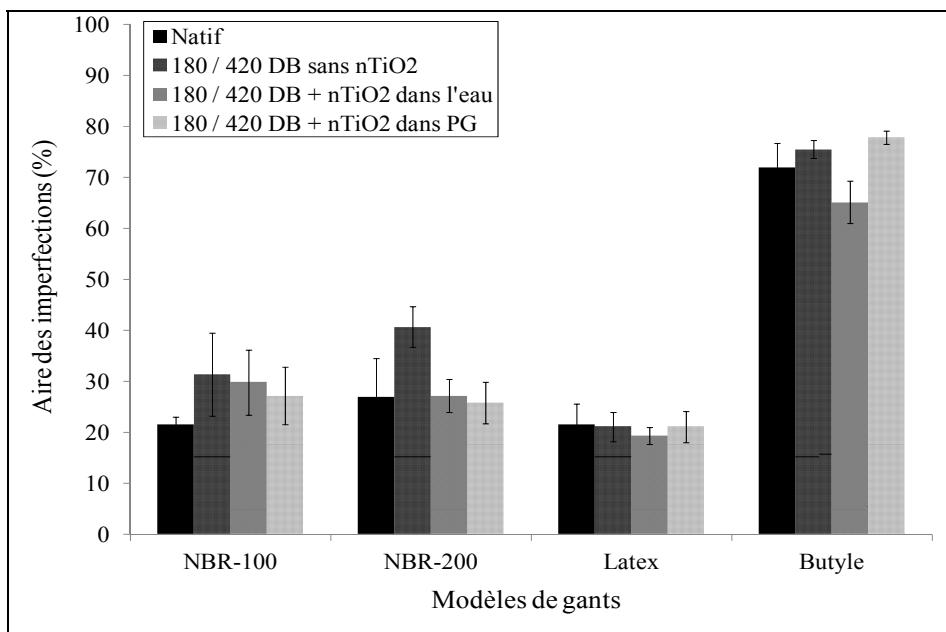


Figure 6-7. Comparaison de l'aire des imperfections sur la surface interne des quatre modèles de gant soumis ou pas à des déformations et en contact ou non avec des solutions de nTiO₂

6.2.2 Comportement mécanique des matériaux de gants

Le comportement mécanique des échantillons de gants de protection est étudié selon deux méthodes distinctes. Tout d'abord, nous avons mesuré la variation de l'énergie de déformation en fonction du nombre de déformations et en présence ou pas de nTiO₂. Ensuite, en utilisant la diffraction des rayons X, nous avons quantifié le changement du taux de cristallinité dans les mêmes conditions que précédemment.

6.2.2.1 Énergie de déformation

L'énergie nécessaire pour déformer les échantillons de gants peut être calculée à partir de la courbe force-déplacement (voir Chapitre 4). L'énergie de déformation correspond à l'aire sous cette courbe. Elle est calculée à partir d'un programme MATLAB utilisant la méthode des trapèzes. Afin de ne pas surcharger les figures suivantes, les écart-types (sur trois

mesures) ne sont pas représentés. Une valeur moyenne est indiquée pour chaque modèle de gant dans la discussion.

La Figure 6-8 représente la variation de l'énergie de déformation relative en fonction du nombre de déformations pour le modèle nitrile NBR-200. Lors des premières déformations, une diminution très importante de l'énergie de déformation est observable. Elle perd $(28 \pm 7,6)\%$ de sa valeur initiale après seulement dix déformations que ce soit en présence de nTiO₂ ou pas. Cette valeur atteint $(38 \pm 3,5)\%$ avec des nTiO₂ dans l'eau. Ce phénomène est dû principalement à l'effet Mullins. Cet assouplissement initial est observé lors des premiers cycles de chargement des élastomères (Mullins, 1969). Deux explications sont principalement admises. Tout d'abord, celle de Mullins et Tobin pensent que cet assouplissement est dû à une réorganisation et la réorientation des charges à l'intérieur de la matrice polymère (Mullins et Tobin, 1957). Ils expliquent que les zones de la matrice pauvres en charges sont plus déformées que celles en absence de charges. La deuxième explication a été émise par Bueche et se base sur des mécanismes au niveau des chaînes macromoléculaires (Bueche, 1960; 1965). Ces mécanismes se traduisent par la rupture de certaines chaînes qui ont atteint leur limite d'extensibilité lors de la première sollicitation mécanique. Par la suite, les chaînes qui se sont rompues ne rentrent plus en compte lors des déformations suivantes ce qui peut expliquer la différence de contrainte entre deux allongements successifs.

Après les dix premières déformations, deux comportements distincts sont remarquables (Figure 6-8). Avec des nTiO₂ en poudre ou avec des nTiO₂ dans du PG ou même sans NP, la variation de l'énergie de déformation atteint un plateau situé à $(40 \pm 8,3)\%$ de la valeur initiale. Bien que la présence de nTiO₂ en poudre puisse induire de l'abrasion supplémentaire pouvant affecter la surface des échantillons, elle n'affecte pas l'énergie de déformation. Cela peut s'expliquer par la faible profondeur des imperfections caractéristiques comparée à l'épaisseur des gants. Le second comportement se produit avec la solution de nTiO₂ dans l'eau, la diminution de l'énergie de déformation s'accentue pour atteindre $(59 \pm 3,5)\%$ de sa valeur initiale. L'échantillon est soumis au phénomène de gonflement. Les chaînes

polymères se séparent progressivement relarguant dans la solution une partie des additifs chimiques contenus dans la matrice polymère ce qui conduit à un affaiblissement de la membrane. Ce résultat est en accord avec les valeurs d'allongement présentées dans le Tableau 6-1. Le comportement du NBR-100 et du latex est similaire à celui du NBR-200. Avec la solution de nTiO₂ dans l'eau, la perte d'énergie atteint (57 ± 7,3)% pour le latex et (60 ± 6,3)% pour le NBR-100.

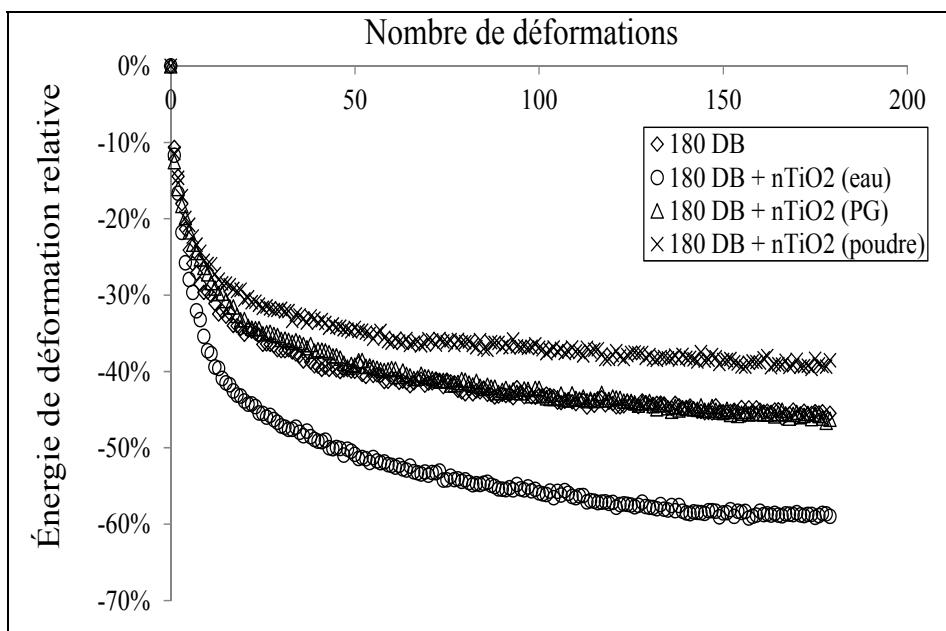


Figure 6-8. Variation de l'énergie de déformation relative en fonction du nombre de déformation pour le NBR-200

Dans le cas du butyle, la diminution de l'énergie de déformation est de (26 ± 1,3)% après 10 déformations et se stabilise ensuite autour de (35 ± 1,5)% en présence ou pas de nTiO₂. Les nTiO₂, en poudre ou en solution, n'affectent aucunement l'énergie de déformation des échantillons en butyle.

Les sollicitations mécaniques entraînent systématiquement une diminution de l'énergie de déformation ce qui se traduit par l'affaiblissement des gants de protection. Cette diminution est principalement due à l'effet Mullins. Cependant, la mise en contact des matériaux de

gants avec des solutions colloïdales, en particulier des nTiO₂ dans l'eau, accroît sensiblement cette perte d'intégrité de ces matériaux.

6.2.2.2 Taux de cristallinité

Les déformations mécaniques entraînent une modification du taux de cristallinité (TC) des élastomères (Marchal, 2006). Pour mettre en évidence ce phénomène, des analyses par diffraction des rayons X sont conduites pour évaluer le TC des échantillons de matériaux gant déformés en présence de nTiO₂ en solution.

Un exemple de profils obtenus par diffraction des rayons X est présenté sur la Figure 6-9. Le premier profil correspond à un échantillon natif de NBR-100 et le second, au même matériau soumis à 180 DB en présence de nTiO₂ dans l'eau. Il apparaît qu'en présence de la solution colloïdale, il y a une forte diminution de l'intensité de la bosse amorphe et des pics cristallins ce qui conduit à une baisse du TC. Une analyse statistique sur trois échantillons par conditions expérimentales a permis de déterminer la variation du TC, en fonction de l'application ou non de sollicitations mécaniques en présence ou pas de nTiO₂ en solutions.

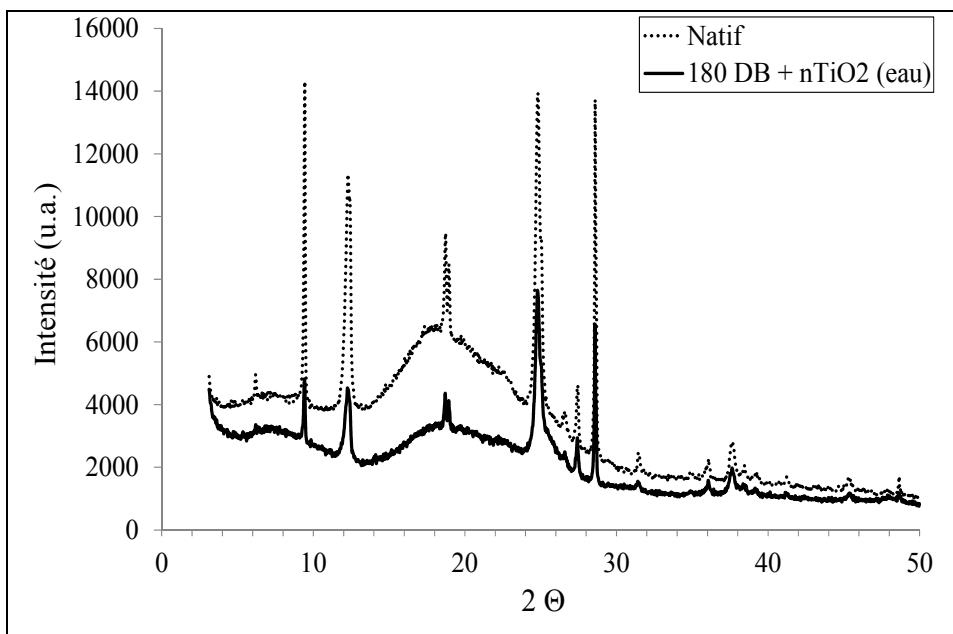


Figure 6-9. Profils de diffraction X d'un échantillon de NBR-100 natif ou soumis à 180 déformations en présence de nTiO₂ dans l'eau

La Figure 6-10 représente la variation du TC en fonction de différentes conditions expérimentales pour les deux modèles de gants en nitrile et celui en latex. Pour les deux modèles en nitrile, il apparaît que des sollicitations mécaniques répétitives favorisent la diminution du TC comparativement à un échantillon natif. Pour le NBR-100, la diminution du TC atteint 35% après 180 DB et jusqu'à 44% pour le NBR-200. Ces valeurs sont atteintes après seulement 30 DB. La littérature rapporte une augmentation du TC quand des déformations mécaniques sont appliquées, contrairement à nos résultats (Marchal, 2006). Cependant, les conditions expérimentales ne sont pas comparables. Il s'agit, principalement de déformations uniaxiales, avec des ratios d'allongement très importants (typiquement supérieur à 200%) voir jusqu'à la rupture. À l'instar de l'énergie de déformation, cette décrystallisation est possiblement due à une réorganisation ou une rupture des chaînes polymères (chaines amorphes et cristallines) au cours des premières déformations, à savoir l'effet Mullins. Cette décrystallisation sous contrainte est légèrement amplifiée en présence de solutions de nTiO₂. La diminution du TC est de 44% pour le NBR-100, quelle que soit la solution colloïdale. Dans le cas du NBR-200, elle atteint 54% avec les nTiO₂ dans l'eau. Cette augmentation de la décrystallisation, comparativement à l'application de DB sans NP,

peut être attribuée au départ de plastifiants et de charges de renfort lors du gonflement de l'échantillon en contact avec les solutions de nTiO₂ (Nohilé, 2010). Ce phénomène induit une fragilisation du réseau des chaînes élastomères après l'évaporation du solvant, qui devient plus sensible à la décrystallisation sous contrainte. En ce qui concerne le modèle de gant en latex, les déformations mécaniques avec ou non des solutions de nTiO₂ ne semblent pas affecter la cristallinité du matériau.

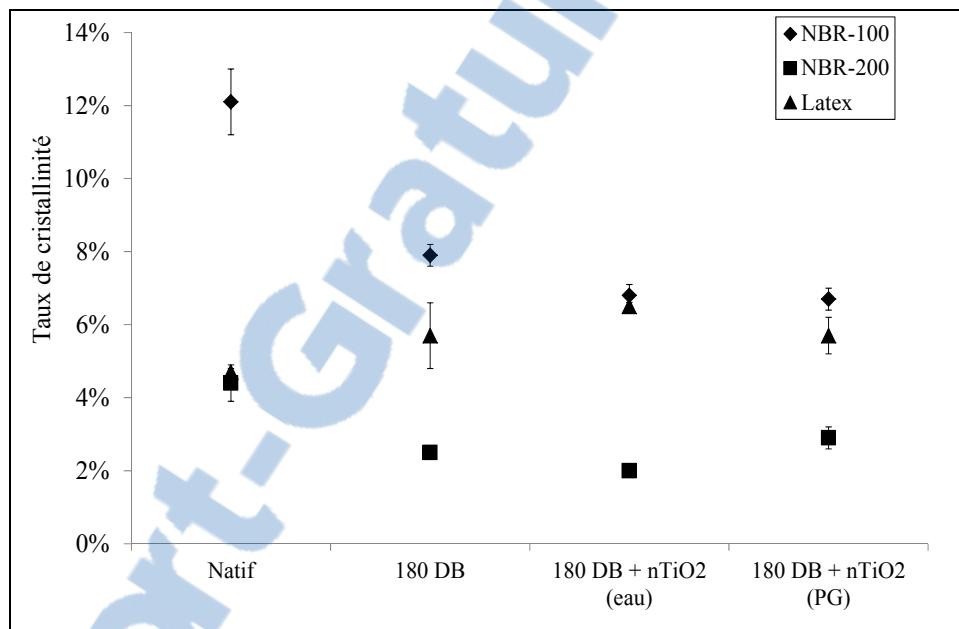


Figure 6-10. Variation du taux de cristallinité des échantillons en nitrile et en latex en fonction des conditions expérimentales

Les résultats obtenus pour les gants en butyle, sont assez surprenants (Figure 6-11). Tout d'abord, comme pour les autres matériaux de gants, une diminution du TC est observable dès les premières déformations (-16% après 90 déformations). Ce phénomène est dû à l'effet Mullins. Ensuite, le TC reste sensiblement constant quelque soit le nombre de déformations. Par contre, en présence de nTiO₂ dans l'eau sans déformation, la cristallinité diminue de 21% alors qu'il n'a été montré aucun gonflement du butyle dans l'eau. De plus, la combinaison des déformations mécaniques et de la solution de nTiO₂ dans l'eau fait chuter le TC de 85% dès 90 DB. L'augmentation du nombre de DB n'influe, ensuite plus, le TC. Dans les cas du NBR-100, les phénomènes engendrés par l'effet Mullins sont facilités en présence de

solution colloïdale car ce matériau est sensible au gonflement. Ce n'est pas le cas du butyle. Il est cependant possible, qu'à l'instar du NBR-100, le fait d'écarter les chaînes polymères les unes des autres lors des déformations, facilite un gonflement qui n'a pas pu être observé par des mesures d'allongement. Il sera donc nécessaire d'approfondir cette hypothèse dans de prochaines études. Il est à noter que les résultats obtenus avec la solution de nTiO₂ dans le PG, donnent des valeurs comparables.

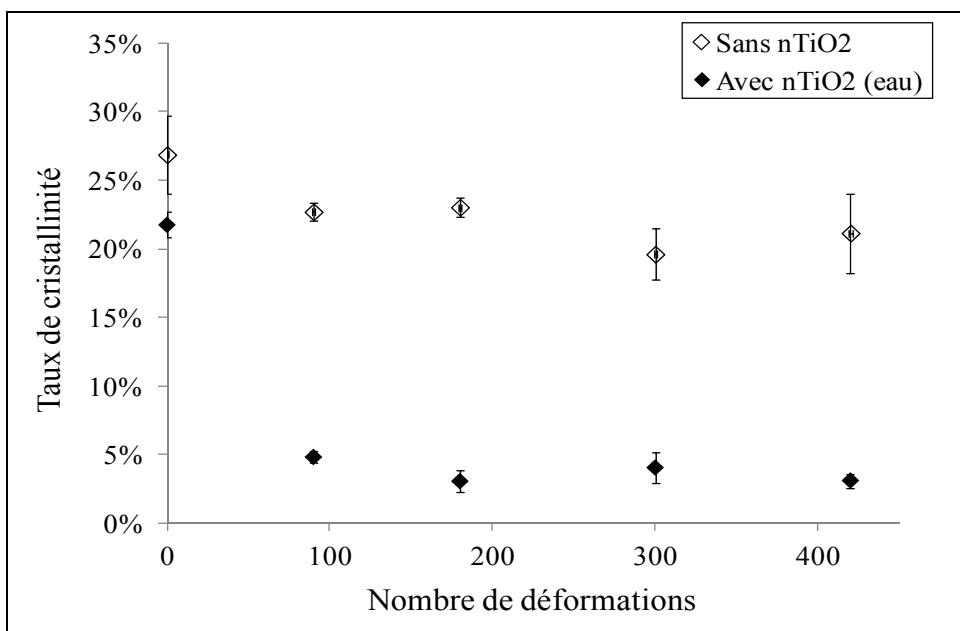


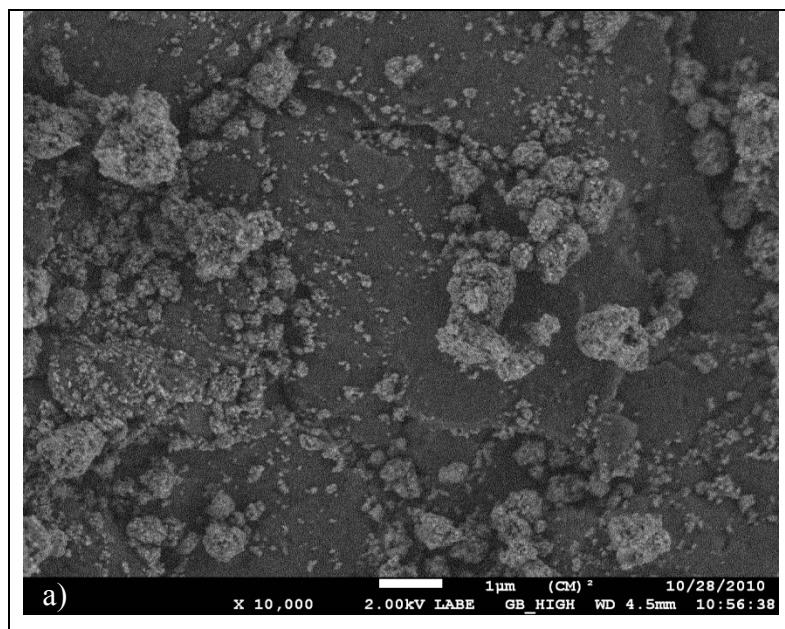
Figure 6-11. Variation du taux de cristallinité des échantillons en butyle en fonction des conditions expérimentales

6.3 Effet des déformations mécaniques sur l'état d'agglomération des nanoparticules

Cette section s'attache à comparer qualitativement l'effet des sollicitations mécaniques sur l'état d'agglomération des nTiO₂ en poudre. Après avoir réalisé des tests de pénétration avec de la poudre de nTiO₂, la surface des échantillons de gants est observée au MEB-HR. La Figure 6-12 compare la surface d'échantillons en latex, en présence de nTiO₂ en poudre, après 30 déformations et 180 déformations. Il apparaît, une forte diminution de la taille des agglomérats. Cette diminution est due à un phénomène de cisaillement entre la tête de déformation et les NP mais aussi entre les NP elles-mêmes. Cette réduction ne peut être actuellement quantifiée par manque d'un contraste marqué entre les nTiO₂ en poudre et la

surface des échantillons ce qui limite l'utilisation du logiciel de traitement d'image. Si ces observations sont confirmées par une analyse statistique et rigoureuse des clichés, cela induira une modification de la distribution en taille de la poudre de nTiO₂.

Le changement de la distribution en taille des nTiO₂ en poudre est un autre paramètre qui influence la pénétration des NP à travers les matériaux de gants.



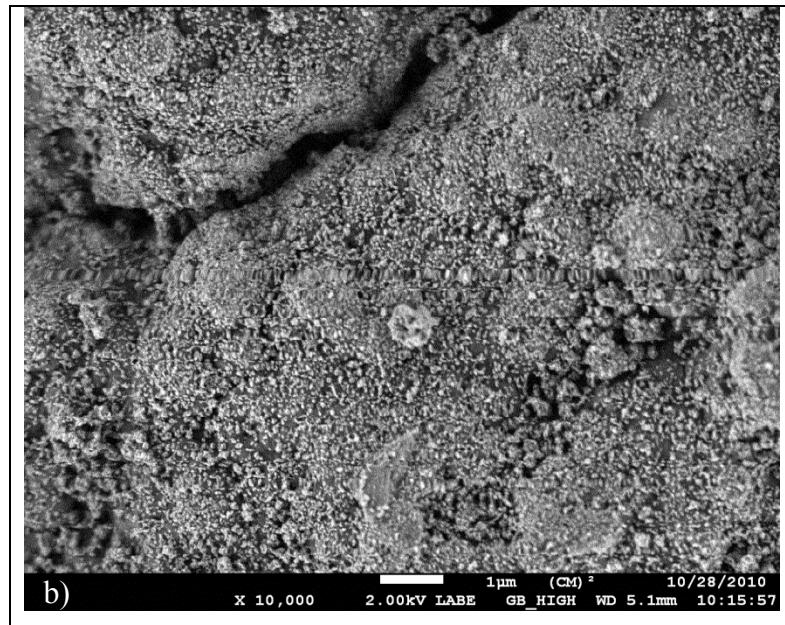


Figure 6-12. Clichés MEB-HR de la surface d'un échantillon en latex en présence de nTiO₂ en poudre après
a) 30 déformations et b) 180 déformations

CONCLUSION, RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES

Ce sujet de recherche a permis d'évaluer expérimentalement l'efficacité des gants de protection contre les nTiO₂ dans des conditions simulant leur utilisation en milieu de travail. Il avait également comme objectifs secondaires le développement d'une méthode de mesure de la pénétration des NP à travers les matériaux de gants de protection, la mesure de la pénétration des nTiO₂ à travers les gants de protection et l'évaluation de l'influence des paramètres expérimentaux.

La méthode utilisée pour évaluer l'efficacité des gants de protection comprend premièrement, un dispositif expérimental permettant d'exposer des échantillons de gants aux nTiO₂ en poudre ou en solutions. Ce dispositif permet de simuler des conditions de travail en appliquant aux échantillons de gants, entre autres, des déformations mécaniques répétitives (1 déformation par minute) de type biaxial hors plan. Deuxièmement, la méthode repose sur l'utilisation de techniques de détection (ICP-MS) et de caractérisation de pointe (MET, AFM) des NP ainsi qu'un protocole d'échantillonnage précis et performant. Les gants utilisés sont ceux rencontrés le plus couramment dans l'industrie et les laboratoires : deux modèles de gants en nitrile de 100 µm et 200 µm d'épaisseur, un modèle en latex de 100 µm et un modèle en butyle de 300 µm. Le choix de ces matériaux et de ces épaisseurs permet de faire des comparaisons tant sur l'aspect barrière de la composition chimique que sur celui de l'épaisseur.

Les résultats sont différents selon les modèles de gants étudiés, le nombre de déformations mécaniques et le mode d'application des nTiO₂. Dans le cas des solutions colloïdales, le passage des nTiO₂ est mis en évidence pour le modèle NBR-100 en nitrile à partir de 60 déformations et atteint un maximum ([nTiO₂] = 4320 µg/L) pour 180 déformations soit l'équivalent de 3 heures de port des gants. Des clichés réalisés en AFM permettent de visualiser les nTiO₂ dans les solutions d'échantillonnage et ainsi confirmer les résultats des analyses ICP-MS. Contrairement au NBR-100, le NBR-200, deux fois plus épais, ne laisse apparaître aucun passage de nTiO₂ en solution. Il en est de même pour les gants en latex. À

composition chimique relativement identique (NBR-100 et NBR-200), l'épaisseur joue un rôle barrière au prépondérant nTiO₂ en solution alors qu'à épaisseur identique, la composition chimique et moléculaire est déterminante (NBR-100 comparé au latex). Pour le butyle, aucune concentration significative de nTiO₂ n'a été mesurée durant l'ensemble des tests de pénétration avec des suspensions colloïdales. En ce qui concerne les nTiO₂ en poudre, le NBR-100 est plus efficace qu'avec les solutions de nTiO₂. Bien qu'une légère augmentation de la concentration en nTiO₂ soit perceptible lors des tests de pénétration, les valeurs maximales atteintes (après 180 DB) ne sont pas comparables avec celles obtenues avec les nTiO₂ en solution. En effet, elles plafonnent à 9,5 µg/L soit près de 500 fois moins qu'avec les solutions. Pour le NBR-200 et le latex, aucune concentration due au passage des NP n'est à relever. Le butyle, malgré son épaisseur, laisse passer les nTiO₂ en poudre après 300 déformations. La valeur atteinte à 420 déformations est significative ([nTiO₂] = 20 µg/L).

Deux paramètres expérimentaux ont fait l'objet d'une étude approfondie. Tout d'abord, l'effet des solutions nTiO₂ sur les matériaux de gants et ensuite l'effet des déformations mécaniques sur les échantillons de gants (en présence ou pas de nTiO₂) et sur les nTiO₂ en poudre. Des mesures d'allongement ont mis en évidence un phénomène de gonflement des matériaux de gants lorsqu'ils sont mis en contact avec les solutions de nTiO₂. Les effets les plus significatifs sont observés avec la solution de nTiO₂ dans l'eau. Le modèle NBR-100 gonfle plus que le latex qui gonfle plus que le NBR-200 (allongement après 3 heures d'immersion). Quant au modèle de gants en butyle, il n'est pas affecté par les nTiO₂ dans l'eau. Si on normalise l'épaisseur par le calcul des coefficients de diffusion, la solution de nTiO₂ dans l'eau diffuse plus vite dans les modèles en nitrile que dans le latex. Dans le cas d'une immersion de 3 heures sans une solution de nTiO₂ dans le PG, l'allongement est moindre comparativement avec la solution de nTiO₂ dans l'eau. Comme pour les nTiO₂ dans l'eau, le NBR-100 gonfle plus vite que le latex qui gonfle plus vite que le NBR-200. Une mesure de l'allongement d'échantillons de NBR-100 et NBR-200 dans de l'eau Milli-Q, a montré une différence significative dans les valeurs des coefficients de diffusion. La présence d'additifs chimiques dans la solution de nTiO₂ dans l'eau (confirmée par analyses FT-IR)

peut expliquer cette variation. Bien que l'utilisation de solutions colloïdales permette de réduire l'aérolisation des poudres, elle engendre un phénomène tout aussi préoccupant, si le modèle de gant utilisé n'est pas adéquat à la manipulation des nTiO₂.

Le deuxième paramètre expérimental étudié est l'effet des déformations mécaniques sur les échantillons de gants. Tout d'abord, nous avons montré que la surface externe du modèle NBR-100 est très affectée par les sollicitations mécaniques. En effet, l'aire des imperfections (pores) atteint 90% de la surface totale de l'échantillon après l'avoir soumis à 180 DB. Le latex est aussi sensible aux déformations mais dans une moindre mesure. Le modèle en butyle ou le NBR-200 ne sont pas affectés. Lorsqu'on combine les DB et les solutions colloïdales, la surface des imperfections diminue sensiblement due à l'effet lubrifiant de la solution colloïdale et plus particulièrement du liquide porteur des nTiO₂. L'effet des DB a aussi été étudié en mesurant la variation de l'énergie de déformation relative en fonction du nombre de DB. Une diminution importante de cette énergie est mesurable dès les premières déformations due à une réorganisation des chaînes polymères voire à leur rupture (effet Mullins). À la suite de cette diminution, l'énergie de déformation se stabilise à une valeur plateau ou décroît très légèrement. Par exemple, pour le NBR-200, la perte d'énergie atteint 40% et se stabilise (sans nTiO₂ en poudre ou en solution dans du PG). Par contre, en présence de nTiO₂ dans l'eau, la diminution de l'énergie de déformation atteint 57%. Comme cela a été discuté précédemment, en présence de solutions colloïdales, les échantillons sont soumis au phénomène de gonflement ce qui entraîne une séparation des chaînes polymères et donc à un affaiblissement de la membrane. Les mêmes tendances sont observables avec les modèles de gants NBR-100 et latex. Cependant, dans le cas des gants en butyle, la présence de solutions colloïdales n'affecte aucunement la variation de l'énergie de déformation. Pour terminer l'étude des effets des DB, nous avons mesuré la variation du taux de cristallinité des échantillons de gants après les avoir soumis à des DB en présence ou pas de solutions de nTiO₂. Des DB répétitives favorisent la diminution du TC comparativement à un échantillon natif, et sa valeur maximale est atteinte après seulement 30 DB (44% pour le NBR-200 et 35% pour le NBR-100). Cette perte de cristallinité est possiblement due à une réorganisation ou une rupture des chaînes amorphes et cristallines au cours des premières déformations

(effet Mullins). Cette diminution de la cristallinité est légèrement amplifiée en présence de solutions de nTiO₂. Ce phénomène peut être attribué à une fragilisation du réseau des chaînes élastomères due au départ de plastifiants et de charges de renfort lors du gonflement de l'échantillon en contact avec les solutions de nTiO₂. En ce qui concerne les gants en latex, les DB n'affectent pas le taux de cristallinité, avec ou sans solutions de nTiO₂. Dans le cas du butyle, le taux de cristallinité diminue sensiblement lors des premières DB à l'instar des autres modèles de gants puis reste stable. Par contre, en présence de l'une ou l'autre des solutions colloïdales, combinée aux DB, le TC chute de 85% dès 90 DB alors que ce matériau de gonfle pas. Il est possible que le fait d'écartier les chaînes polymères les unes des autres lors des déformations facilite un gonflement qui n'a pas pu être observé par des mesures d'allongement. Cette hypothèse de recherche doit être approfondie.

Le dernier résultat important concerne l'effet des sollicitations mécaniques sur les nTiO₂ en poudre. Bien que ces résultats soient très qualitatifs, ils montrent une diminution de la taille des agglomérats lorsqu'ils sont soumis à des DB ce qui peut favoriser le passage des nanoparticules.

L'ensemble de ces résultats permettent, d'une part, de mieux comprendre les effets de certaines conditions d'utilisation des gants de protection mais aussi ils vont aussi permettre de recommander certains modèles de gants lors de la manipulation de nTiO₂. Cependant, cette méthode de mesure de la pénétration des nTiO₂ à travers les matériaux de gants a aussi ses limites. Tout d'abord, le protocole d'échantillonnage comporte plusieurs étapes où la solution d'échantillonnage est transvasée dans plusieurs flacons, tubes ou capillaires. Les phénomènes d'adsorption sur les parois n'y sont pas négligeables et il serait intéressant de connaître la perte de nTiO₂ au cours de ces différentes manipulations. Lors du passage des nanoparticules à travers les échantillons, si certaines se retrouvent dans la solution d'échantillonnage, d'autres restent à la surface interne du gant. Ces nTiO₂ ne sont pas mesurées par les analyses ICP-MS. Cette méthode minimise systématiquement la quantité de nTiO₂ qui traverse les gants de protection et qui peuvent se retrouver en contact avec la peau. Du point de vue des analyses ICP-MS, dans le cas des poudres, le rendement du protocole

expérimental est seulement de 45%. Il serait intéressant de trouver une technique pouvant approcher le rendement des solutions colloïdales en utilisant des méthodes chimiques simples (à l'instar de celle présentée avec l'utilisation de triton X-100). En ce qui concerne les matériaux de gants, l'ensemble des tests présentés dans cette thèse ont été réalisés avec des gants neufs. Or, des résultats préliminaires d'allongement (non présentés) ont mis en avant, l'effet considérable du vieillissement des gants. Des allongements beaucoup plus importants ont été mesurés avec des gants provenant de boites ayant été ouvertes depuis plusieurs mois. La fréquence de renouvellement des boites de gants sur les lieux de travail peut jouer un rôle considérable dans l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules. De plus, en ce qui concerne l'allongement, les solutions utilisées ont pour liquides porteurs, de l'eau ou du PG qui sont des solvants moyennement réactifs avec les gants de protection en élastomère. Des solvants plus agressifs pourraient induire des allongements bien plus importants, fragilisant ainsi le gant et facilitant le passage des nTiO₂.

Au regard de ces résultats, des recommandations peuvent être faites quant à l'utilisation de tel ou tel modèle de gants lors de la manipulation des nTiO₂, en poudre ou en solutions. Des quatre modèles de gants étudiés, le NBR-200, du fait de son épaisseur, et les gants en latex, du fait de leur composition moléculaire, sont les meilleurs candidats à la protection contre les nTiO₂ en poudre ou en solutions. Le modèle NBR-100 est fortement déconseillé pour l'emploi de nTiO₂ en solutions mais reste efficace pour la poudre. Enfin, les gants en butyle, remplissent efficacement leur rôle protecteur pour les solutions de nTiO₂ mais cependant, malgré leur épaisseur offrent une moindre résistance aux nTiO₂ en poudre. Bien que deux modèles de gants (NBR-200 et latex) paraissent suffisants pour se protéger des nTiO₂, il est aussi important de recommander un changement régulier (< 3 heures) des gants de protection afin d'éviter tout risque de contamination.

Ces premiers résultats et recommandations sur les modèles de gants à porter lors de la manipulation de nTiO₂, conduisent aussi à des perspectives de futurs travaux. De nombreuses questions restent posées et les recherches adéquats pour y répondre devraient être menées. Voici quelques pistes qui pourraient être explorées :

- Lors de leur utilisation, un microclimat (température, humidité, sueur) se crée à l'intérieur des gants. Il serait donc intéressant de simuler ces conditions afin de voir leur influence sur la pénétration des nanoparticules;
- Une étude séparée du gonflement des matériaux a été réalisée de manière statique. Faire ces mêmes mesures en soumettant les échantillons à des déformations mécaniques, permettrait de déterminer quel paramètre prédomine dans la fragilisation des gants de protection;
- Des études complémentaires sur la caractérisation de la surface des gants, comme par exemple la porosité, pourrait apporter un très bon complément d'information.

Cette liste est loin d'être exhaustive. Un approfondissement de ces travaux pourrait, dans un futur proche, permettre de comprendre les mécanismes et la cinétique de pénétration des NP à travers les gants de protection. Pour cela, des NP peu sujettes à l'agrégation et à l'agglomération pourraient être employées afin de se départir de ce paramètre difficile à contrôler. De nouvelles techniques de pointe peuvent être utilisées pour quantifier le passage des NP (microbalance à cristal de quartz) et pour étudier leur comportement en surface (ellipsomètre). La compréhension de ces phénomènes de diffusion conduira à la conception de modèles prédictifs basés sur trois ou quatre paramètres (par exemple la forme géométrique des NP, leur mode d'application, le taux d'humidité et la composition chimique des gants) et surtout à l'élaboration de nouveaux matériaux de gants de protection ou tout du moins une amélioration des matériaux existants.

Les études épidémiologiques étant encore inexistantes, une grande attention doit être portée sur les équipements de protection cutanée. Pour cela, des investigations plus approfondies doivent être menées sur la pénétration des nanoparticules à travers les gants de protection dans des conditions simulant leur utilisation en milieu de travail.

ANNEXE I

ARTICLES DE REVUE / CONFÉRENCE ET PARTICIPATION À DES CONFÉRENCES INTERNATIONALES

ARTICLES DE REVUE :

#1 – Vinches L., De Santa Barbara J., Dolez P., Wilkinson K. J., Hallé S. Physical phenomena facilitating the penetration of solutions of TiO₂ nanoparticles through protective gloves, soumis à International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology (mai 2013)

#2 – Vinches L., Dolez P., Wilkinson K. J., Hallé S. (2013) Experimental evaluation of the resistance of nitrile rubber protective gloves against TiO₂ nanoparticles in water under conditions simulating occupational use. Journal of Physics: Conference Series, vol. 429, no 1, p. 012056

#3 – Vinches L., Testori N., Dolez P., Wilkinson K.J., Hallé S. (2013) Experimental evaluation of the penetration of TiO₂ nanoparticles through protective clothing and gloves under conditions simulating occupational use. Nanoscience Methods 1 (1): 1-15. DOI: 10.1080/21642311.2013.771840

#4 – Vinches L., Boulebrane Y., Perron G., Dolez P., Wilkinson K.J., Hallé S. (2012) Swelling of protective gloves in commercial TiO₂ nanoparticles colloidal solutions. International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology 1 (1): 45-51. DOI: 10.11159/ijtan.2012.007

#5 – Vinches L., Perron G., Dolez P., Wilkinson K.J., Hallé S. (2012) Swelling of elastomers in solutions of TiO₂ nanoparticles. International Scholarly Research Network Polymer Science, Volume 2012, Article ID 272751, 8 pages. DOI: 10.5402/2012/272751

#6 – Dolez P., Vinches L., Wilkinson K., Plamondon P., Vu-Khanh T. (2011) Development of a test method for protective gloves against nanoparticles in conditions simulating occupational use. Journal of Physics: Conference Series. 304: 012066.

CONFÉRENCES INTERNATIONALES :

#1 – Vinches L., Dolez P., Wilkinson K.J., Hallé S. (2012) Experimental evaluation of the resistance of protective gloves against titanium dioxide nanoparticles in solution under conditions simulating occupationnal use, presented at the NanoSafe 2012, Grenoble, France, 13-15 novembre

#2 – Vinches L., Ben Salah M., Testori N., Perron G., Dolez P., Perron G., Wilkinson K.J., Hallé S. Study on the penetration of TiO₂ nanoparticles through protective clothing and gloves in conditions simulating occupational use., présenté à la Conférence Internationale du Réseau Ne3LS, Montréal, Canada, 1-2 novembre 2012

#3 – Vinches L., Boulebrane Y., Perron G., Dolez P., Wilkinson K.J., Hallé S. Swelling of protective gloves in commercial TiO₂ nanoparticles colloidal solutions, presented at the 3rd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (ICNFA), Montréal, Canada, 7-9 août 2012

#4 – Vinches L., Dolez P., Vu-Khanh T. Study on the penetration of TiO₂ nanoparticles through nitrile and butyl protective gloves, presented at the 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (ICNFA), Ottawa, Canada, 27-29 juillet 2011

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams, Laura K., Delina Y. Lyon et Pedro J. J. Alvarez. 2006. « Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions ». *Water Research*, vol. 40, n° 19, p. 3527-3532.
- AFSSAPS. 2011a. *Etat des connaissances relatif aux nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc dans les produits cosmétiques en termes de pénétration cutanée, de génotoxicité et de cancérogenèse*. Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé, 54 p.
- AFSSAPS. 2011b. *Recommandations relatives à l'utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc en tant que filtres ultraviolets dans les produits cosmétiques*. Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé, 1 p.
- Ahmad, A., G.H. Awan et S. Aziz. 2007. « Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles ». In *70th annual Pakistan Engineering Congress*. p. 403-412.
- Ahn, K., et M.J. Ellenbecker. 2006. « Dermal and respiratory protection in handling nanomaterials at the center for high-rate nanomanufacturing ». In *AIHce Conference*. (Chicago, IL, 13-18 May 2006). 36. < <http://www.aiha.org/aihce06/handouts/rt201ahn.pdf> >.
- Allouni, Zouhir E., Mihaela R. Cimpan, Paul J. Høl, Tore Skodvin et Nils R. Gjerdet. 2009. « Agglomeration and sedimentation of TiO₂ nanoparticles in cell culture medium ». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 68, n° 1, p. 83-87.
- American Society for Testing and Materials. 2006. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers —Tension*. ASTM D412 - 06ae2: ASTM International, 14 p.
- Anonyme. 2009. « En quoi les nanotechnologies sont-elles une avancée et un danger ? ». < <http://nano-technologie.e-monsite.com/> >. Consulté le 12 janvier 2013.
- Anonyme. 2011. *The World Market for Nanoparticle Titanium Dioxide (TiO₂)*. Future Markets, 68 p. < <http://www.giiresearch.com/report/fmi180335-nanoparti-tita-dioxitio2.html> >.
- Antonini, G., et E. Brunier. 1984. « L'interaction de pénétration/gonflement pour l'étude de la diffusion des liquides dans les élastomères ». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 27, n° 7, p. 1099-1108.
- Arlie, J.P. 1980. *Caoutchoucs synthétiques - Procédés et données économiques*. Société des éditions Technip.

- Aruoja, Villem, Henri-Charles Dubourguier, Kaja Kasemets et Anne Kahru. 2009. « Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* ». *Science of The Total Environment*, vol. 407, n° 4, p. 1461-1468.
- Aschberger, K., C. Micheletti, B. Sokull-Kluttgen et F. M. Christensen. 2011. « Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health - Lessons learned from four case studies ». *Environment International*, vol. 37, n° 6, p. 1143-1156.
- Ben Salah, M. 2012. « «Étude de la pénétration des nanoparticules à travers les textiles utilisés en protection individuelle», examen prédoctoral ». École de technologie supérieure, 101 p.
- Berger de Gallardo, A., G. Bonsergent et N. Phister. 2012. « Les nanomédecines ». En ligne. <<http://histoire-nanomedecine.e-monsite.com/>>. Consulté le 23 mars 2013.
- Berriot, Julien, Hélène Montes, François Lequeux, Didier Long et Paul Sotta. 2002. « Evidence for the Shift of the Glass Transition near the Particles in Silica-Filled Elastomers ». *Macromolecules*, vol. 35, n° 26, p. 9756-9762.
- Boffetta, P., A. Soutar, JW. Cherrie, F. Granath, A. Andersen, A. Anttila, M. Blettner, V. Gaborieau, SJ. Klug, S. Langard, D. Luce, F. Merletti, B. Miller, D. Mirabelli, E. Pukkala, HO. Adami et E. Weiderpass. 2004. « Mortality Among Workers Employed in the Titanium Dioxide Production Industry in Europe ». *Cancer Causes and Control*, vol. 15, n° 7, p. 697-706.
- Borm, P.J.A. 2005. « Hazards and risks of nanomaterials : a look forward ». In *First International Symposium on Occupational Health Implications of nanomaterials*. (Buxton (Royaume-Uni)), p. 65-71. <http://www.edis.sk/ekes/nanosymrep_final.pdf#page=55>.
- Boutou-Kempf, O. 2011. *Éléments de faisabilité pour un dispositif de surveillance épidémiologique des travailleurs exposés aux nanomatériaux intentionnellement produits*. Saint-Maurice: Institut de veille sanitaire, 69 p.
- Bristow, G. M., et W. F. Watson. 1958. « Viscosity-equilibrium swelling correlations for natural rubber ». *Transactions of the Faraday Society*, vol. 54, n° 0, p. 1567-1573.
- Buchalska, Marta, Gabriela Kras, Marcin Oszajca, Wiesław Łasocha et Wojciech Macyk. 2010. « Singlet oxygen generation in the presence of titanium dioxide materials used as sunscreens in suntan lotions ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 213, n° 2-3, p. 158-163.
- Bueche, F. 1960. « Molecular basis for the mullins effect ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 4, n° 10, p. 107-114.

- Bueche, F. 1965. *Reinforcement of elastomers*, G. Kraus. Interscience Publishers, 611 p.
- Carlson, LJ. 2005. *Principles of Fluorescence Correlation Spectroscopy*. Department of chemistry - University of Rochester, 13 p.
- Carrière, M. 2009. *Passage de nanoparticules à travers une peau lésée par l'application d'UV*. Coll. « Bulletin de veille scientifique en sécurité sanitaire de l'environnement et du travail »: Afsset, 5 p.
- CCHST. 2007. « Basic Information on Titanium Dioxide ». < http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/titanium_dioxide/basic_td.html >. Consulté le 18 avril 2013.
- Chemistrylearning. 2010. « Rubber ». En ligne. < <http://www.chemistrylearning.com/rubber/> >. Consulté le 5 avril 2013.
- Chen, Jean L., et William E. Fayerweather. 1988. « Epidemiologic Study of Workers Exposed to Titanium Dioxide ». *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 30, n° 12, p. 937-942.
- Comyn, J. 1995. « Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion ». In *Polymer permeability*. p. 1-11. Londres: Chapman & Hall.
- De Santa Barbara, J. 2011. « *Gants de protection : Étude de la pénétration des nanoparticules au travers de membranes élastomères et textiles* », rapport de stage. École de technologie supérieure, 68 p.
- Desplechin, C., B. Donat-Bouillud et B. Delattre. 2009. « Le Dioxyde de Titane : une nanomolécule mise à l'épreuve. ». < <http://dioxydedetitanetpe.blogspot.ca/> >. Consulté le 23 avril 2013.
- Dolez, P. I., N. Bodila, J. Lara et G. Truchon. 2010. « Personal protective equipment against nanoparticles ». *International Journal of Nanotechnology*, vol. 7, n° 1, p. 99-117.
- Dolez, P., Soulati, K., Gauvin, C., Lara, J., Vu-Khanh, T. 2010. *Document d'information pour la sélection des gants de protection contre les risques mécaniques.*, RG-649. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST).
- Dolez, P., L. Vinches, G. Perron, T. Vu-Khanh, P. Plamondon, G. L'Espérance, K.J. Wilkinson, Y. Cloutier, C. Dion et G. Truchon. 2012. *Développement d'une méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail*, R-734. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en Santé et Sécurité du Travail, 127 p.

- Dolez, Patricia, Ludwig Vinches, Kevin Wilkinson, Philippe Plamondon et Toan Vu-Khanh. 2011. « Development of a test method for protective gloves against nanoparticles in conditions simulating occupational use ». *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 304, n° 1, p. 012066.
- Domingos, RF., MA. Baalousha, Y. Ju-Nam, MM. Reid, N. Tufenkji, JR. Lead, GG. Leppard et KJ. Wilkinson. 2009. « Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: Multimethod determination of particle sizes ». *Environmental Science and Technology* vol. 43, n° 19, p. 7277-7284
- Dusciac, D. 2008. « Couches organiques ultra minces greffées sur Si (111) pour la microélectronique ». Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, École Polytechnique - Palaiseau, 147 p.
- Duval, A., et A. Bouquillon. 2008. « La microscopie électronique à balayage ». < <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm> >. Consulté le 22 mai 2013.
- Fang, Xiaohua, Ran Yu, Bingquan Li, Ponisseril Somasundaran et Kartik Chandran. 2010. « Stresses exerted by ZnO, CeO₂ and anatase TiO₂ nanoparticles on the Nitrosomonas europaea ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 348, n° 2, p. 329-334.
- Fatisson J., Hallé S., Nadeau S., Ateme-Nguema B., Viau C., Camus M., Cloutier Y. 2012. « Towards an integrated and adaptive risk assessment tool for engineered nanoparticles ». In *3rd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. (Montreal, 7-9 août).
- Fouillat B. 2008. « La peau ». < <http://anatomieludique.unblog.fr/la-peau/> >. Consulté le 23 avril 2013.
- Fryzek, J. P., B. Chadda, D. Marano, K. White, S. Schweitzer, J. K. McLaughlin et W. J. Blot. 2003. « A cohort mortality study among titanium dioxide manufacturing workers in the United States ». *J. Occup. Environ. Med.*, vol. 45, n° 4, p. 400-409.
- Furuta, Isao, Shin-Ichi Kimura et Masamichi Iwama. 2005. « Physical Constants of Rubbery Polymers ». In *Polymer Handbook*, sous la dir. de Brandrup, J., Edmund Immergut, H., Eric A. Grulke, Akihiro Abe et Daniel R. Bloch, 4th Edition. p. V/1-V/7. John Wiley & Sons.
- Golanski, L., C. Brouard, S. Motellier, A. Auger et F. Tardif. 2010. « A new measurement method for polymeric membrane barriers and textile properties against nano hydrosols, application to gloves and protective clothings. ». In *NanoSafe2010*. (Grenoble (France), 9-11 novembre). 110.

- Golanski, L., A. Guiot, F. Rouillon, J. Pocachard et F. Tardif. 2009. « Experimental evaluation of personal protection devices against graphite nanoaerosols: fibrous filter media, masks, protective clothing, and gloves ». *Human and Experimental Toxicology*, vol. 28, n° 6-7, p. 353-359.
- Golanski, L., A. Guiot et F. Tardif. 2008. « Are conventional protective devices such as fibrous filter media, respirator cartridges, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols ? ». < http://www.nanosafe.org/home/liblocal/docs/Dissemination%20report/DR1_s.pdf >. Consulté le 3 mars 2011.
- Golanski, Luana, Arnaud Guoit et François Tardif. 2009. « Experimental evaluation of individual protection devices against different types of nanoaerosols: graphite, TiO₂ and Pt ». *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 170.
- Grieger, Khara D., Steffen F. Hansen et Anders Baun. 2009. « The known unknowns of nanomaterials: Describing and characterizing uncertainty within environmental, health and safety risks ». *Nanotoxicology*, vol. 3, n° 3, p. 222-233.
- Grosseron. 2010. *Fiche technique - Triton X-100*. FT902350: Dow Chemical.
- Gulson, B., M. McCall, M. Korsch, L. Gomez, P. Casey, Y. Oytam, A. Taylor, M. McCulloch, J. Trotter, L. Kinsley et G. Greenoak. 2010. « Small Amounts of Zinc from Zinc Oxide Particles in Sunscreens Applied Outdoors Are Absorbed through Human Skin ». *Toxicological Sciences*, vol. 118, n° 1, p. 140-149.
- Gurr, Jia-Ran, Alexander S. S. Wang, Chien-Hung Chen et Kun-Yan Jan. 2005. « Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells ». *Toxicology*, vol. 213, n° 1-2, p. 66-73.
- Harrabi, L., P. I. Dolez, T. Vu-Khanh et J. Lara. « Evaluation of the flexibility of protective gloves ». *International journal of occupational safety and ergonomics*, vol. 14, p. 61-68.
- Harrabi, L., P. I. Dolez, T. Vu-Khanh et J. Lara. 2008. « Evaluation of the flexibility of protective gloves ». *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, vol. 14, n° 1, p. 61-68.
- Hart, G. A., et T. W. Hesterberg. 1998. « In vitro toxicity of respirable-size particles of diatomaceous earth and crystalline silica compared with asbestos and titanium dioxide ». *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 40, n° 1, p. 29-42.
- Heine, Martin C., et Sotiris E. Pratsinis. 2007. « Agglomerate TiO₂ Aerosol Dynamics at High Concentrations ». *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 24, n° 1, p. 56-65.

- Heinlaan, Margit, Angela Ivask, Irina Blinova, Henri-Charles Dubourguier et Anne Kahru. 2008. « Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus* ». *Chemosphere*, vol. 71, n° 7, p. 1308-1316.
- Helaly, FM., SM. Elsawy et MAA. Elghaffar. 1994. « Physicomechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR) filled with egyptian kaolin ». *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 26, n° 4, p. 335-346.
- Hervé-Bazin, B. 2006. « Nanoparticules: nanorisques ? ». In *Journée de sensibilisation CNRS*. (Meudon (France), 13 janvier), sous la dir. de INRS. 38.
- Hervé-Bazin, Benoît. 2007. *Les nanoparticules: Un enjeu majeur pour la santé au travail ?* : EDP Sciences, 704 p.
- Hinds, William C. 1998. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd. 504 p.
- Höhr, D., Y. Steinfartz, R. Schins, A. Knaapen, G. Martra, B. Fubini et P. Borm. 2002. « The surface area rather than the surface coating determines the acute inflammatory response after instillation of fine and ultrafine TiO₂ in the rat ». *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 205, n° 3, p. 239-244.
- IARC. 2010. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - carbon black, titanium dioxide and talc*. Lyon: World health organization, 452 p.
- IISRP. 2012. « Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) ». < <http://www.iisrp.com/webpolymers/07nbr-18feb2002.pdf> >. Consulté le 22 mars 2013.
- INRS. 2013. « Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées ». < <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=ND%202277> >. Consulté le 7 mars 2013.
- Izák, P., Š Hovorka, T. Bartovský, L. Bartovská et J. G. Crespo. 2007. « Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids ». *Journal of Membrane Science*, vol. 296, n° 1-2, p. 131-138.
- Jambou, A. 2009. *Conception d'un montage pour tester la pénétration des nanoparticules à travers les gants de protection*. Montréal: École de technologie supérieure, 44 p.
- Jiang, J., G. Oberdörster et P. Biswas. 2009. « Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies ». *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, n° 1, p. 77-89.

- Jin, C., Y. Tang, F.G. Yang, X. Lin Li, S. Xu, X. Yan Fan, Y. Ying Huang et Y. Yang. 2011. « Cellular Toxicity of TiO₂ Nanoparticles in Anatase and Rutile Crystal Phase ». *Biological Trace Element Research*, vol. 141, n° 1-3, p. 3-15.
- Jolivet, J. P. 2009. « Nanoparticules : des propriétés liées à la forme ». En ligne. < <http://sfp.in2p3.fr/expo/Nanosciences/2005/jolivet.pdf> >. Consulté le 18 janvier 2013.
- Jost, Marcel. 2009. « Toxicité des nanoparticules et particules ultrafines. ». *Horizons et débats* (Lucerne).
- Khosravi, K., M. E. Hoque, B. Dimock, H. Hintelmann et C. D. Metcalf. 2012. « A novel approach for determining total titanium from titanium dioxide nanoparticles suspended in water and biosolids by digestion with ammonium persulfate ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 713, p. 86-91.
- Kozak, M., A. Danch, W. Osoba, L. Domka, F. Stelzer et S. Jurga. 2004. « Relationship between filler loading and morphology of the interphase in polyethylene-chalk composites ». *Polymers & Polymer Composites*, vol. 12, n° 5, p. 409-416.
- Kurabayashi, H., K. Tamura, I. Machida et K. Kubota. 2002. « Inhibiting bacteria and skin pH in hemiplegia - Effects of washing hands with acidic mineral water ». *American Journal of Physical Medicine & Rehabilitation*, vol. 81, n° 1, p. 40-46.
- Labouta, Hagar I., Labiba K. El-Khordagui, Tobias Kraus et Marc Schneider. 2011. « Mechanism and determinants of nanoparticle penetration through human skin ». *Nanoscale*, vol. 3, n° 12, p. 4989-4999.
- Lahmani, M., F. Marano et P. Houdy. 2010. *Les nanosciences - Nanotoxicologie et nanoéthique.*, 4. 608 p.
- Lai, J. C. K., M. B. Lai, S. Jandhyam, V. V. Dukhande, A. Bhushan, C. K. Daniels et S. W. Leung. 2008. « Exposure to titanium dioxide and other metallic oxide nanoparticles induces cytotoxicity on human neural cells and fibroblasts ». *International Journal of Nanomedicine*, vol. 3, n° 4, p. 533-545.
- Larese, Francesca Filon, Flavia D'Agostin, Matteo Crosera, Gianpiero Adami, Nadia Renzi, Massimo Bovenzi et Giovanni Maina. 2009. « Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin ». *Toxicology*, vol. 255, n° 1-2, p. 33-37.
- Lindenschmidt, Robert C., Kevin E. Driscoll, Mary A. Perkins, Janet M. Higgins, James K. Maurer et Kathleen A. Belfiore. 1990. « The comparison of a fibrogenic and two nonfibrogenic dusts by bronchoalveolar lavage ». *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 102, n° 2, p. 268-281.

Magrez, Arnaud, Lenke Horváth, Rita Smajda, Valérie Salicio, Nathalie Pasquier, László Forró et Beat Schwaller. 2009. « Cellular Toxicity of TiO₂-Based Nanofilaments ». *ACS Nano*, vol. 3, n° 8, p. 2274-2280.

Marchal, J. 2006. « Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : effet sur les chaînes amorphes ». Paris, Paris XI Orsay, 236 p.

Maynard, A. 2005. « Nanotechnology and occupational health ». En ligne. < http://www.epa.gov/ncer/nanotechnology/lectures/maynard_06_13_05_presentation.pdf >. Consulté le 22 février 2013.

Maynard, Andrew D., et Robert J. Aitken. 2007. « Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements ». *Nanotoxicology*, vol. 1, n° 1, p. 26-41.

McCrumb, N. G., C. P. Buckley et C. B. Bucknall. 1997. *Principles of Polymer Engineering*, Second Edition. New York: Oxford University Press.

McNulty, G.S. 2008. « Production of titanium dioxide ». < <http://v.pl.3.eu-norm.org/index.pdf> >. Consulté le 12 mai 2013.

Mellstrom, G.A., et A.S. Boman. 2005. « Gloves: Types, materials and manufacturing. Protective gloves for occupational use ». In, sous la dir. de Press, CRC. p. 15-28. Boca Raton, London, New York, Washington DC: A. S. Boman, T. Estlander, J. E. Wahlberg and H. I. Maibach (éditeurs).

Monteiro-Riviere, Nancy A., et Alfred O. Inman. 2006. « Challenges for assessing carbon nanomaterial toxicity to the skin ». *Carbon*, vol. 44, n° 6, p. 1070-1078.

Muir, I. H., P. A. Bishop et J. Kozusko. 2001. « Micro-environment changes inside impermeable protective clothing during a continuous work exposure ». *Ergonomics*, vol. 44, n° 11, p. 953-961.

Mullins, L. 1969. « Softening of rubber by deformation ». *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 42, n° 1, p. 339-362.

Mullins, I., et N. Tobin. 1957. « Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers ». *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 30, n° 2, p. 555-571.

Naicker, PK., PT. Cummings, H. Zhang et Banfield JF. 2005. « Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations ». *J Phys Chem B*, vol. 109, n° 32, p. 15243-9.

NanoQuébec. 2010. *Bilan des réalisations majeures 2001-2010*. NanoQuébec.

- Nguyen, C.T., Toan Vu-Khanh et J. Lara. 2004. « Puncture characterization of rubber membranes ». *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 42, n° 1, p. 25-33.
- NIOSH. 2005. « Current Intelligent Bulletin : Evaluation of Health Hazard and Recommendations for Occupational Exposure to Titanium Dioxide. 158 p. ». <<http://www.cdc.gov/niosh/review/public/TiO2/>>. Consulté le 5 février 2013.
- Noël, A., G. L'Espérance, Y. Cloutier, P. Plamondon, J. Boucher, S. Philippe, C. Dion, G. Truchon et J. Zayed. 2013. « Assessment of the Contribution of Electron Microscopy to Nanoparticle Characterization Sampled with Two Cascade Impactors ». *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 10, n° 3, p. 155-172.
- Nohilé, C. 2010. « Étude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle ». Montréal, École de technologie supérieure, 201 p.
- Nohilé, C., P. I. Dolez et T. Vu-Khanh. 2008. « Parameters controlling the swelling of butyl rubber by solvents ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, n° 6, p. 3926-33.
- Nohilé, Cédrick, Patricia I. Dolez et Toan Vu-Khanh. 2010. « Mechanical and Chemical Effects of Solvent Swelling on Butyl Rubber ». In *Particle and Continuum Aspects of Mesomechanics*. p. 527-534. ISTE.
- Oberdorster, G., J. Ferin, R. Gelein, S. C. Soderholm et J. Finkelstein. 1992. « Role of the alveolar macrophage in lung injury - Studies with ultrafine particles ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 97, p. 193-199.
- Oberdorster, G., J. Ferin et B. E. Lehnert. 1994. « Correlation between particle-size, in-vivo particle persistence, and lung injury ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 102, p. 173-179.
- Oberdorster, G., V. Stone et K. Donaldson. 2007. « Toxicology of nanoparticles: A historical perspective ». *Nanotoxicology*, vol. 1, n° 1, p. 2-25.
- OECD. 2009. *Comparison of guidance on selection of skin protective equipment and respirators for use in the workplace: Manufactured nanomaterials*. Coll. « Series on the safety of manufactured nanomaterials », ENV/JM/MONO(2009)17, 25 p.
- OECD. 2010. *Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials - Tour de table at the 7th meeting of the working party on manufactured nanomaterials*. Coll. « Series on the safety of manufactured nanomaterials ». Paris.
- Ostiguy, C., B. Roberge, L. Ménard et CA. Endo. 2008a. *Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse*. R-586. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 73 p.

- Ostiguy, C., B. Roberge, C. Woods et B. Soucy. 2009. *Les nanoparticules de synthèse - Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST - 2e édition*. R-646: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité au travail 159 p.
- Ostiguy, C., B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard et M. Trottier. 2008b. *Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules*. R-558. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 112 p.
- Park, Junsu, Byoung Kwak, Younghun Kim et Jongheop Yi. 2011. « Efficiency of protective dermal equipment against silver nanoparticles with water aerosol ». *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, n° 7, p. 3043-3049.
- Perron, Gerald, Jacques E. Desnoyers et J. Lara. 2002. *Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels - Développement d'un outil de sélection*. R-305. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.
- Popescu, M. 1996. « Les rayons X et la structure des amorphes ». *Journal de physique III*, vol. 6, p. 33-40.
- Purvis, A. J., et N. T. Cable. 2000. « The effects of phase control materials on hand skin temperature within gloves of soccer goalkeepers ». *Ergonomics*, vol. 43, n° 10, p. 1480-1488.
- Raab C., Simkó M., Fiedeler U., Nentwich M. et Gázsó A. 2011. « Production of nanoparticles and nanomaterials ». *Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences*, n° 006en, p. 4.
- Ramsden, C., BJ. Shaw, A. Turner et RD. Handy. soumis 2012. « A simplified method for determining titanium from TiO₂ nanoparticles in fish tissue and preliminary findings from single particle ICP-MS ». *Chemosphere*.
- Robichaud, CO., A. Uyar, MR. Darby, LG. Zucker et MR. Wiesner. 2009. « Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO₂ production as a basis for exposure assessment ». *Environmental Science and Technology*, vol. 43, p. 4227-4233.
- Roco, M.C., C.A. Mirkin et M.C. Hersam. 2010. *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020 - Retrospective and Outlook*. Berlin and Boston: WTEC Study on Nanotechnology Research Directions, 610 p.
- Ronkart, SN., CS. Blecker, C. Deroanne et M. Paquot. 2009. « Phénomène de la transition vitreuse appliquée aux glucides alimentaires amorphes à l'état de poudre ». *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, vol. 13, n° 1, p. 177-186.

- Rouse, J.G., Jianzhong Yang, Jessica P. Ryman-Rasmussen, Andrew R. Barron et Nancy A. Monteiro-Riviere. 2007. « Effects of mechanical flexion on the penetration of fullerene amino acid-derivatized peptide nanoparticles through skin ». *Nano Letters*, vol. 7, n° 1, p. 155-160.
- Sadrieh, N., A. M. Wokovich, N. V. Gopee, J. W. Zheng, D. Haines, D. Parmiter, P. H. Siiitonens, C. R. Cozart, A. K. Patri, S. E. McNeil, P. C. Howard, W. H. Doub et L. F. Buhse. 2010. « Lack of Significant Dermal Penetration of Titanium Dioxide from Sunscreen Formulations Containing Nano- and Submicron-Size TiO₂ Particles ». *Toxicological Sciences*, vol. 115, n° 1, p. 156-166.
- Sager, Tina, et Vincent Castranova. 2009. « Surface area of particle administered versus mass in determining the pulmonary toxicity of ultrafine and fine carbon black: comparison to ultrafine titanium dioxide ». *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 6, n° 1, p. 15.
- Schmid-Wendtner, M. H., et H. C. Kortting. 2006. « The pH of the skin surface and its impact on the barrier function ». *Skin Pharmacology and Physiology*, vol. 19, n° 6, p. 296-302.
- Schulte, Paul A., et Fabio Salamanca-Buentello. 2006. « Ethical and Scientific Issues of Nanotechnology in the Workplace ». *Environ Health Perspect*, vol. 115, n° 1.
- Schulte, Paul, Charles Geraci, Ralph Zumwalde, Mark Hoover et Eileen Kuempel. 2008. « Occupational Risk Management of Engineered Nanoparticles ». *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 5, n° 4, p. 239-249.
- Sharma, Virender K. 2009. « Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment—A Review ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 44, n° 14, p. 1485-1495.
- Shimizu, M., H. Tainaka, T. Oba, K. Mizuo, M. Umezawa et K. Takeda. 2009. « Maternal exposure to nanoparticulate titanium dioxide during the prenatal period alters gene expression related to brain development in the mouse ». *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 6, n° 1, p. 20.
- Singh, Amarjeet, et M. Mukherjee. 2003. « Swelling Dynamics of Ultrathin Polymer Films ». *Macromolecules*, vol. 36, n° 23, p. 8728-8731.
- Singh, N., B. Manshian, G. Jenkins, SM. Griffiths, PM. Williams, T. Maffei, CJ. Wright et SH. Doak. 2009. « NanoGenotoxicology: The DNA damaging potential of engineered nanomaterials ». *Biomaterials*, vol. 30, n° 23-24, p. 3891-3914.

- Singh, S., et H. S. Nalwa. 2007. « Nanotechnology and health safety - Toxicity and risk assessments of nanostructured materials on human health ». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, n° 9, p. 3048-3070.
- Smijs, T.G., et S. Pavel. 2011. « Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens : focus on their safety and effectiveness ». *Nanotechnology, Science and Applications*, vol. 2011, n° 4, p. 95-112.
- Song, Y., X. Li et X. Du. 2009. « Exposure to nanoparticles is related to pleural effusion, pulmonary fibrosis and granuloma ». *European Respiratory Journal*, vol. 34, n° 3, p. 559-567.
- Sullivan, P.J. 1992. « Temperature and humidity within the clothing microenvironment ». *Aviation, space and environmental medicine*, vol. 63, n° 3, p. 186-192.
- Tang, Jing, Franz Redl, Yimei Zhu, Theo Siegrist, Louis E Brus et Michael L Steigerwald. 2005. *An organometallic synthesis of TiO₂ nanoparticles*, 5. 3. 543-8 p.
- Thio, Beng Joo Reginald, Dongxu Zhou et Arturo A. Keller. 2011. « Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, n° 1-2, p. 556-563.
- Triki, E. 2012. « Mécanique et mécanisme de la déchirures des matériaux textiles ». École de technologie supérieure - Thèse de doctorat., 234 p.
- Trouiller, B., R. Reliene, A. Westbrook, P. Solaimani et R. H. Schiestl. 2009. « Titanium Dioxide Nanoparticles Induce DNA Damage and Genetic Instability In vivo in Mice ». *Cancer Research*, vol. 69, n° 22, p. 8784-8789.
- Urgomedical. 2010. « La peau ». <<http://www.urgomedical.fr/Physiopathologie/La-peau-et-les-plaies/La-peau>>. Consulté le 14 mars 2013.
- Varghese, Hima, T. Johnson, S. S. Bhagawan, Seena Joseph, Sabu Thomas et G. Groeninckx. 2002. « Dynamic mechanical behavior of acrylonitrile butadiene rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, n° 15, p. 1556-1570.
- Verhovsek, D., N. Veronovski, U.L. Stangar, Kete, M., K. Zagar et M. Ceh. 2012. « The Synthesis of Anatase Nanoparticles and the Preparation of Photocatalytically Active Coatings Based on Wet Chemical Methods for Self-Cleaning Applications ». *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, p. 10.
- Vinches, L., Y. Boulebnane, G. Perron, P. Dolez, KJ. Wilkinson et S. Hallé. 2012a. « Swelling of Protective Gloves in Commercial TiO₂ Nanoparticles Colloidal Solutions

- ». *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, vol. 1, n° 1, p. 45-51.
- Vinches, L., P. Dolez, K. J. Wilkinson et S. Hallé. 2013a. « Experimental evaluation of the resistance of nitrile rubber protective gloves against TiO₂ nanoparticles in water under conditions simulating occupational use ». *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 429, n° 1, p. 012056.
- Vinches, L., et S. Le Boiteux. 2003. *Caractérisation de nanoparticules à l'aide d'une expérience de mélange à quatre ondes*. Université de Bordeaux I (France): Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne.
- Vinches, L., et S. Le Boiteux. 2004. *Propriétés et assemblage de nanoparticules magnétiques manipulées par laser*. Université de Bordeaux I (France): Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne et Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.
- Vinches, L., G. Perron, Patricia Dolez, Kevin J. Wilkinson et S. Hallé. 2012b. « Swelling of Elastomers in Solutions of Nanoparticles ». *ISRN Polymer Science*, vol. 2012, p. 8.
- Vinches, Ludwig, Nicolas Testori, Patricia Dolez, Gérald Perron, Kevin J. Wilkinson et Stéphane Hallé. 2013b. « Experimental evaluation of the penetration of TiO₂ nanoparticles through protective clothing and gloves under conditions simulating occupational use ». *Nanoscience Methods*, p. 1-17.
- Voolhardt. 1995. *Traité de chimie organique*. DeBoeck Université.
- Vu-Khanh, T., Dolez, P., Harrabi, L., Lara, J., Laraivière, C., Tremblay, G., Nadeau, S. 2007. «Caractérisation de la souplesse des gants de protection par des méthodes mécaniques et biomécaniques», *Études et recherches /Rapport R-506*. Montréal: Institut Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.
- Wang, Cheng, Zhao-Xiang Deng et Yadong Li. 2001. « The Synthesis of Nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in Mixed Organic Media ». *Inorganic Chemistry*, vol. 40, n° 20, p. 5210-5214.
- Wang, Guojie, Min Li et Xinfang Chen. 1999. « Effects of fillers on mechanical properties of a water-swellable rubber ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, n° 4, p. 577-584.
- Wang, Jiangxue, Ying Liu, Fang Jiao, Fang Lao, Wei Li, Yiqun Gu, Yufeng Li, Cuicui Ge, Guoqiang Zhou, Bai Li, Yuliang Zhao, Zhifang Chai et Chunying Chen. 2008. « Time-dependent translocation and potential impairment on central nervous system by intranasally instilled TiO₂ nanoparticles ». *Toxicology*, vol. 254, n° 1-2, p. 82-90.

- Ward, I. M., et D.W. Hadley. 1993. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 348 p., 1. John Wiley & Sons, 348 p.
- Warheit, David B., Thomas R. Webb, Kenneth L. Reed, Scott Frerichs et Christie M. Sayes. 2007. « Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: Differential responses related to surface properties ». *Toxicology*, vol. 230, n° 1, p. 90-104.
- Warheit, David B., Thomas R. Webb, Christie M. Sayes, Vicki L. Colvin et Kenneth L. Reed. 2006. « Pulmonary Instillation Studies with Nanoscale TiO₂ Rods and Dots in Rats: Toxicity Is not Dependent upon Particle Size and Surface Area ». *Toxicological Sciences*, vol. 91, n° 1, p. 227-236.
- Wikipedia. 2013a. « Anatase ». < <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase> >. Consulté le 12 février 2013.
- Wikipedia. 2013b. « Propylene glycol ». < https://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_glycol >.
- Wikipedia. 2013c. « Triton X-100 ». < http://en.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100 >. Consulté le 18 mars 2013.
- Wilkinson KJ., et Lead JR. 2007. *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*. 702 p.
- Wu, Jianhong, Wei Liu, Chenbing Xue, Shunchang Zhou, Fengli Lan, Lei Bi, Huibi Xu, Xiangliang Yang et Fan-Dian Zeng. 2009. « Toxicity and penetration of TiO₂ nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure ». *Toxicology Letters*, vol. 191, n° 1, p. 1-8.
- Yao, N. 1989. « Determination of the Crystallinity in Different Type Poly (Oxyethylene--Styrene) Block Copolymers by X-Ray Diffraction Method ». *Chinese journal of polymer science*, vol. 7, n° 4, p. 315-321.
- Zayed, J., G. L'Espérance, G. Truchon, Y. Cloutier et G. Kennedy. 2009. *Contribution de la nanoscopie à l'échantillonnage et caractérisation physico-chimique des nanoparticules*. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, 40 p.
- Zhang, H., et J. Banfield. 1998. « Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania ». *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, n° 9, p. 2073-2076.
- Zhao Y., et Nalwa HS. 2007. *Nanotoxicology, Interactions of Nanomaterials with Biological Systems*. American Scientific Publishers, 300 p.

- Zhu, Xiaoshan, Jiangxin Wang, Xuezhi Zhang, Yung Chang et Yongsheng Chen. 2010. « Trophic transfer of TiO₂ nanoparticles from daphnia to zebrafish in a simplified freshwater food chain ». *Chemosphere*, vol. 79, n° 9, p. 928-933.
- Zuiderduin, W. C. J., C. Westzaan, J. Huetink et R. J. Gaymans. 2003. « Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles ». *Polymer*, vol. 44, n° 1, p. 261-275.
- Zumeta, Inti, David Díaz et Patricia Santiago. 2010. « Synthesis of TiO₂ Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Their Evaluation in the Photocatalytic Oxidative Degradation of Bis(4-nitrophenyl) Phosphate ». *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 26, p. 11381-11389.