

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA
FACULTE DES HYDROCARBURES ET
DE LA CHIMIE**



**Département de Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques
Laboratoire de synthèse pétrochimique
Mémoire de Magister**

SPECIALITE : Génie des Procédés

OPTION : Ergonomie des Process et Environnement

Présenté par : Mme Rebbah Hakima

THEME

**Etude des aérosols dégagés aux postes de travail en vue de la
quantification des polluants.**

Devant le jury composé de :

Mr TAIRI Abdelaziz	Professeur	UMBB	Président
Mme AKACHAT- BELAKROUF Amina	Maître de Conférences (A)	UMBB	Rapporteur
Mr NABIEV Mohamed	Professeur	UMBB	Examineur
Mr SELATNIA Ammar	Professeur	ENPA	Examineur

Boumerdès, 2009

Résumé

Résumé :

Certaines activités de préparation et de traitement de matériaux exposent les travailleurs à des concentrations de poussières élevées, dans la plus part des cas en manque d'information sur la nature de l'exposition, d'un intérêt certain pour la prévention des maladies professionnelles.

Le présent travail consiste à vérifier, dans l'environnement des travailleurs de l'industrie de polyuréthane, la distribution des poussières par classes granulométriques, dans le but de guider l'évaluation de l'effet sur la santé des travailleurs et sa prévention.

Deux techniques de prélèvement ont été retenues, la coupelle rotative du CIP 10 doté des différents sélecteurs des fractions alvéolaire, thoracique et inhalable, pour déterminer la concentration pondérale, et le prélèvement sur filtre pour l'analyse des vapeurs contenues dans les particules.

Les résultats obtenus montrent que l'air dans la zone respiratoire des travailleurs contient (2,6 mg/m³), (1,33 mg/m³), (5,33 mg/m³), pour le poste nettoyage cuves respectivement pour les fractions alvéolaire, thoracique et inhalable, et (3,3 mg/m³), (8,6 mg/m³), (7, 33 mg/m³), dans l'ambiance de l'atelier, pour les mêmes fractions.

Mots clé : particules, polyuréthane, isocyanates dans l'air.

Summary:

Some activities of preparation and processing of materials expose workers to high concentrations of dust, in most cases lacking information on the nature of the exposure of interest for the prevention of diseases. The present work is to check, in the environment of workers in the polyurethane industry, the distribution of dust by size classes in order to guide the assessment of the effect on the health of workers and its prevention. Two sampling techniques were used, the rotating cup of the CIP 10 with the different selectors alveolar, thoracic and inhalable fractions, to determine the weight. Collection on the filters for analysis of vapors contained in the particles. The results show that the air contains in the breathing zone of workers (2.6 mg/m³), (1.33 mg/m³), (5.33 mg/m³) for the post cleaning tanks respectively for alveolar thoracic and inhalable fractions, and (3.3 mg/m³), (8.6 mg/m³), (7, 33 mg/m³) in the atmosphere of the workshop, for the same fractions.

Keys words: particles, polyurethane, isocyanates in air.

المخلص

بعض أنشطة إعداد و تجهيز المواد يعرض العمال لتركيزات عالية من الغبار في معظم الحالات عن ضعف المعلومات على طبيعة التلوث؛ التي لها أهمية خاصة للوقاية من الأمراض المهنية ينص هذا العمل على التحقق من كميات الغبار حسب أقطار الجزيئات في مجال صناعة الكهرومنزلية؛ بهدف توجيه عملية التأثير على صحة العمال و الوقاية من الأمراض أخذت العينات بواسطة جهازين (CIP 10) لدراسة تركيز الغبار داخل الورشة؛ و جهاز (Cassette á Filtre) للتعرف على طبيعة الملوث الذي تحتويه جزيئات الغبار. النتائج تبين أن داخل الورشة تتواجد كميات من الغبار تقدر ب (2, 6 mg/m³) (1, 33 mg/m³) (5, 33mg/m³) أما في الغلاف الجوي للورشة فقدت كميات الغبار ب (3, 33mg/m³) (8, 6 mg/m³) (7, 33mg/m³). كلمات المفاتيح: جزيئات الغبار, البوليئوريتان, إزوسيانات في الهواء.

Remerciements

Avant de remercier mes maitres, collègues et amis, j'aimerais exprimer ma très grande satisfaction d'avoir pu réaliser ce mémoire, sur ce sujet passionnant, qui est « **Caractérisation des aérosols dégagés aux postes de travail en vue de l'évaluation des effets sur la santé** » ; ce travail m'a permis d'approfondir mes connaissances en environnement des milieux professionnels ,grâce notamment à la coopération entre la faculté des hydrocarbures et de la chimie ,le laboratoire de LMMC et l'Entreprise National des Industries de l'Electroménager (ENIEM).

Monsieur le Professeur **Abd Aziz Tairi**, je vous remercie tout particulièrement de nous avoir donné la chance de suivre cette poste graduation et de nous avoir fait confiance pour ces sujets pluridisciplinaires et à forte composante scientifique.

Madame le **docteur Amina Belakrouf** , je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour la confiance que vous m'avez accordée pour réaliser ce travail , ainsi que pour vos multiples et précieux conseils scientifiques, professionnels ou tout simplement humains , que vous avez su me donner aux moments opportuns.

Messieurs **les membres du jury** ; je vous suis très reconnaissante d'avoir accepté de juger mon travail, et d'avoir pris le temps de rapporter ce mémoire volumineux.

Mr **Cherifi Ahmed** , merci de m'avoir faciliter la tache pour avoir le matériel du prélèvement.

Mr Kaci de la bibliothèque de l'INH, merci pour la facilité de prêt de tous les ouvrages dont on avait besoin.

Messieurs **Dahmani Amar , Hadad Houcine , Ghezali Kamel** , ainsi que tous le personnel du service moussage RI , merci de m'avoir permis de réaliser les prélèvements de la poussière dans votre atelier de moussage de l'ENIEM de **TIZI-OUZOU**.

Monsieur **Abadlia** , ; je vous remercie particulièrement de m'avoir ouvert les portes du Laboratoire de LMMC de L'INGM, et ainsi d'avoir contribué à ma pluridisciplinarité sans oublier **Mme Benabed, Melle Haouanoh Djedjiga** pour leur disponibilité.

Messieurs **Ouhalima Belkacem** , Mr **Houari** , Melle **Teradi Kebir Nefissa**, du laboratoire méthodes physiques de l'université de Blida ,**Mme Hadarbache** du laboratoire technologie alimentaire de l'INGM, **Mr Akouche** du laboratoire synthèse chimique de l'INH merci de m'avoir fait passer mes échantillons en HPLC.

Un remerciement particulier pour tous les enseignants de l'**Ecole Militaire** de Borj El Bahri pour leur accueil et leur aide.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de mes travaux :

Remerciements

*Monsieur le Docteur **Kecir et son personnel**, de l'administration de la faculté des hydrocarbures , pour son aide dans l'élaboration des écrits d'autorisation d'accès au lieu de stage et à la cité universitaire de **TIZIOUZOU**.*

*Messieurs **Badi Hocine, Hamzi Mahfoudh, Mamar Ali, Yetouche Med Salem , Hamadou Ramdane** , Merci d'avoir accepté de porter le CIP 10 pour des heures de travail assez longues rien que pour me permettre de finaliser mes prélèvements qu'aurais-je pu prélever, analyser et avoir sans vous ?*

*Messieurs **Hamiti , Oumellal, Oumzaweche, Laroub, Hemar, Dahleb, Mme Louda Nadia**, et tous le personnel de l'ENIEM ;merci pour votre précieuse aide et surtout pour votre bonne humeur.*

*Melles ; **Yasmine Chibane, Nadia Akouche, Saliha Ouchene, Sabrina Guenaz et Farida Amour**, de la cité universitaire **Bastos de TIZIOUZOU**, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude d'avoir accepté de m'héberger durant toute la période de mon stage rendant mes prélèvements plus faciles à réaliser malgré les **circonstances difficiles**.*

*Mes très chères ami(es) ;**Fahima et Karima Bouarar, Wardia Kebaili, Sonia Sahraoui, Karima Banouh, Nawel et Yasmine Chibane, Naima Younsi et ses trois anges, Fatma Zohra BenRahou, Zahia Lamrani, Chahra Askar, Riadh** merci tout simplement d'être là.*

*Merci à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien, **enseignants chercheurs, secrétaires, agents de sécurité et intervenants extérieurs** (dont je ne ferais pas ici l'« impressionnante » liste, mais qu'ils sachent que je les remercie **TOUS**, sans exception !). Je remercie également leurs gentilles oreilles qui ont écouté avec patience et compréhension mes paroles affables.*

***Yemma, Vava, Yemma Hamida ,Dada, Hassiba, Rachida, Zakia, Dalila, Houria, Kenza, Massilia, MohSaidnagh, Nacernagh, Yacine, Salim, Said, Loulous, Mouha , Meziane, Dihia, Rahim**, qu'aurais-je pu accomplir sans vous ? Quelles qu'ont été mes décisions, vous m'avez toujours soutenu, vous êtes le « bio » carburant de mon moteur, mon point de repère, ma source intarissable de bien être... **MERCI** du fond du cœur.*

*En fin je ne saurais remercier mon très cher mari **Massinissa Sebai**, d'avoir sacrifié la première année de notre mariage pour me permettre de finaliser mes travaux de recherches merci pour ta patience et ta compréhension.*

Dédicaces

*A l'âme de ma défunte
Sœur « Fazia » que Dieu
L'accueille en son vaste paradis*

Introduction Générale

Bibliographie

Chapitre I : Les aérosols dans les milieux professionnels

I-Introduction.....	1
II-Généralités sur les aérosols.....	1
III-Types d'aérosols.....	2
1- Selon l'origine de formation des particules.....	2
2- Selon la granulométrie des particules.....	3
IV-Source des aérosols.....	5
1-Dans les milieux de travail.....	5
2-Dans l'environnement.....	6
V-Effets des aérosols sur la santé humaine.....	8
1-Lésions anatomiques.....	9
VI-Conclusion.....	13

Chapitre II : Les mousses de polyuréthane

I-Introduction	14
II-Généralités sur les mousses de polyuréthane.....	14
III-La mise en œuvre des mousses de polyuréthane.....	15
IV- Les matières premières rentrant dans la formulation des polyuréthane.....	16
1- Les isocyanates.....	16
1-1 Les isocyanates aromatiques.....	16
1-2 Toluenediisocyanates.....	16
1-3 Diphenylméthanediiisocyanates.....	17
2- Les polyols.....	17
2-1- Les polyols polyéthers.....	17
2-2-Les polyols polyesters.....	18
3-Les agents d'expansion.....	19
3-1 L'eau.....	19
3-2 Les chlorofluorocarbone	19
3-3 Les chlorofluorocarbone hydrogénés	19
3-4 Le pentane.....	20

Sommaire

4-Les catalyseurs.....	20
4-1 Les catalyseurs aminés.....	20
4-2 Les catalyseurs métalliques.....	20
5-Les tensioactifs ou silicones.....	21
6-Les réticulants.....	21
7-Agents ignifugeants ou retardants.....	23
V-Préparation des polyuréthanes.....	23
1-Les mousse rigides.....	23
2-Les mousses semi-rigides.....	26
3-Les mousses souples.....	27
4-Les élastomères coulés.....	28
5-Les élastomères thermoplastiques.....	29
6-Les élastomères microcellulaires.....	29
7-Peintures-verniss.....	29
VI-Procédés de fabrication des mousses de polyuréthane.....	31
VII-Conclusion.....	32

Chapitre III : Les isocyanates

I-Introduction.....	33
II-Classes d'isocyanates.....	33
1-Les monoisocyanates.....	33
2-Les diisocyanates.....	34
3-Les polyisocyanates.....	35
III-Les propriétés des isocyanates.....	37
1-Les propriétés physiques.....	37
2-Les propriétés chimiques.....	39
IV-Fabrication des isocyanates.....	39
1-Fabrication du PMDI.....	39
V-Domaines d'utilisation des isocyanates.....	40
VI- Exposition professionnelle aux isocyanates.....	41
VII- Normes d'exposition professionnelle aux isocyanates.....	42
VIII-Concentrations généralement rencontrées dans l'air des milieux de travail.....	44

Sommaire

IX-Effets des isocyanates sur la santé.....	45
1- Pathologies Associées aux isocyanates.....	46
1-1-Les effets irritatifs.....	46
1-2-Les effets allergiques.....	47
X-Exposition des travailleurs aux isocyanates.....	51
XI-Problématique de santé au travail.....	52
XII-Les solutions de décontamination en cas de déversement accidentel.....	53
XIII-Conclusion.....	54

Chapitre IV : Les techniques d'échantillonnage et de mesure des aérosols

I-Introduction.....	55
II-Les conventions granulométriques.....	55
1-Dans l'air ambiant.....	55
2-En hygiène industrielle.....	56
III-Méthodes d'échantillonnage et de mesure des aérosols.....	58
1-Mesure en masse.....	58
1-1-Collection sur filtres.....	58
2-Echantillonneurs gravimétriques en continu à "lecture directe".....	59
2-1- Méthode de la Jauge β	59
2-2- Microbalance oscillante (TEOM).....	60
3-Méthodes aérodynamiques.....	61
4-Méthodes optiques.....	63
4-1- Le compteur optique.....	63
4-2- Les lidar aérosols.....	64
5-Méthodes Electriques.....	65
5-1-Analyseurs de mobilité.....	65
5-2- Compteurs de noyaux de condensation.....	67
5-3-Echantillonneurs ELPI.....	68
6- Approche massique VERSUS approche en nombre.....	68
IV- Les méthodes d'évaluation des isocyanates dans l'air.....	68
1- Appareils à lecture directe (ALD).....	69
2- Méthodes d'échantillonnage et d'analyse en laboratoire (méthodes indirectes)....	70

Sommaire

3- Les indicateurs colorimétriques (méthode directe).....	71
V-Prélèvement de la fraction alvéolaire.....	71
1-Méthode de séparation par cyclone 10 MM.....	71
2-Le Capteur Individuel de Poussières CIP 10.....	71
2-1- Description du CIP 10.....	73
2-2-Sélecteur de la fraction respirable alvéolaire du CIP 10 R ou CIP 10 MR.....	74
VI-Prélèvement de la fraction inhalable.....	74
1-Méthode par filtration.....	74
2- Prélèvement de la fraction inhalable par le CIP 10.....	75
VII- Prélèvement de la fraction thoracique.....	75
1-Méthode par filtration.....	75
2- Prélèvement de la fraction thoracique par le CIP 10.....	76
VIII-Intérêt d'utilisation des méthodes analytique.....	76
IX-Conclusion.....	77

Partie expérimentale

Chapitre V : Partie expérimentale

I-Introduction.....	78
II-Matériels et méthodes.....	78
1-Matériels.....	78
2-Produits chimiques.....	78
3-Méthodes.....	79
A-Mesure de l'hygrométrie et de la température.....	79
B-Prélèvement sur CIP 10.....	79
1-Lavage des coupelles et des mousses de prélèvement.....	79
2- Etalonnage du débit de la pompe à coupelle rotatives (CIP 10).....	80
3- Mesure du débit de prélèvement sur filtre.....	81
4-Pesée des coupelles.....	81
5- Prélèvement sur le site.....	82
6-Choix des postes de prélèvement.....	83
7- Echantillonnage des poussières sur CIP 10	85
8-Calcul de la masse de la poussière collectée.....	86

Sommaire

9-Détermination de la concentration de la poussière collectée.....	87
C- Prélèvement sur filtre.....	87
1-Méthode.....	87
2-Vérification de l'étanchéité des cassettes porte filtre	87
3-Préparation de la solution étalon.....	88
III-Résultats et discussions.....	90
A-Etude de l'hygrométrie et de la température dans l'atelier.....	90
B-Prélèvement sur CIP 10.....	91
1- Concentrations des fractions prélevées en fonction de l'heure de prélèvement.....	91
1-1 Fraction alvéolaire.....	91
1-2 Fraction inhalable.....	96
1-3 Fraction thoracique.....	101
2- Concentrations des fractions prélevées en fonction des durées de prélèvement.....	103
3- concentrations des fractions prélevées en fonction des postes.....	105
3-1 Fraction alvéolaire.....	105
3-2 Fraction inhalable.....	106
3-3 Fraction thoracique.....	107
C-Prélèvement sur filtre.....	108
1-Résultats des analyses par HPLC.....	108
D-Conclusion.....	110

Conclusion générale

Recommandations

Perspectives

Références bibliographiques

Annexes

Glossaire

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, France.

AFNOR : Association Française de Normalisation.

ALD : Appareils à lecture directe.

ADME : Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique.

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ABS: Acrylonitrile Butadiène Styrène

AM: Poste ambiance de l'atelier

BAAE : Bronchoalvéolite allergique extrinsèque.

CSST : Centre Spécialisé de Soins pour Toxicomanes, France

CNC : Compteurs de Noyaux de Condensation

CIP10: Capteur Individuel de Poussières d'un débit nominal de (10 l/min)

CLHP : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance.

CLI : Colormetric Laboratories Inc.

DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement

DMCHA : Diméthylcyclohexyl amine.

DLCO : Diffusing Capacity of the Lung for Carbon Monoxyde (Capacité de Diffusion d'oxyde de carbon)

DMPS : Differential Mobility Particle Sizer

EPA : Environmental Protection Agency.

ENIEM : Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager (TIZIOUZOU).

ELPI: Electrical Low Pressure Impactor.

HDI : Diisocyanates d'hexaméthylène.

HMDI : Diisocyanatesdicyclohexylméthane

HCFC : Chlorofluorocarbures hydrogénés.

HSE: Health and Safety Executive, Grande Bretagne.

HRB : Hyperréactivité Bronchique.

HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performances.

INRS : Institut National de Recherche et Sécurité, France.

IPDI : Diisocyanates d'isophorone.

ISO : International Organization for Standardization.

IRSST : Institut Robert Sauvé de Santé et Sécurité au Travail, Canada.

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, France

IP : Poste injection des portes des réfrigérateurs.

Glossaire

IC : Poste injection des cuves des réfrigérateurs.

LIDAR : Light Detection And Ranging.

MDI : Diphénylméthanediisocyanate.

MP : Maladie Professionnelle

MPP : Méthoxyphényl- péperazine

NIOSH : National Institute For Occupational Safety and Health, Etats Unis.

NDI : Diisocyanate de Naphtylène.

ND : Non détectée.

NC : Poste nettoyage des cuves des réfrigérateurs.

ODTS : Organic Dust Toxic Syndrome .

OSHA: Occupational Safety and Health Administration, Etats Unis.

PPM : Partie par millions.

PM 10 : Particules en suspension d'un diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm .

PM 2,5 : Particules en suspension d'un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm .

PM 1 : Particules en suspension d'un diamètre aérodynamique inférieur à 1 μm .

PST : Particules totales en suspension.

PF : Peak flow, l'indice d'obstruction bronchique ; débit expiratoire maximale.

PMDI : Diphénylméthanediisocyanate Polymérique.

PUR : Polyuréthane.

PHS : Pneumopathies d'Hypersensibilité.

RIM : Réaction injection moulage

RADS : Reactive Airway Dysfunction Syndrome ;Syndrome d'Hyperréactivité des Bronches.

SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer.

Spp : Espèces

TDI : Toluènediisocyanate.

TMXDI : Diisocyanate de Tetraméthylènexylène

TEOM : Tapered Element Oscillating Microbalance.

VMEP: Valeur Moyenne d'Exposition Pondérée.

VECD : Valeur d'Exposition Courte Durée.

VPE : Valeur Plafond d'Exposition.

VME : Valeur Moyenne d'Exposition.

VLE : Valeur Limite d'Exposition.

Liste des figures

Figure I.1 : Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique.....	4
Figure I.2 : Pourcentage des particules déposées dans l'ensemble de l'appareil respiratoire (Total) et dans les différentes régions de celui-ci, en fonction de la taille Alv. : Région alvéolaire. TB : Région trachéobronchique. Sup. : Voies aériennes supérieures.....	5
Figure I.3 : Répartition des émissions de TSP , PM10, PM2,5 ; par secteur d'activité en région Wallonne (année 2004).....	7
Figure I.4 : Emission des poussières par secteur industriel en Nord - Pas-de-Calais en France en 2007.....	8
Figure I.5 : Lésions anatomiques causées par différents types de poussières.....	9
Figure I.6 : Les fractions conventionnelles représentées par zones 1 ;Alvéolaire , 2 ; Trachéobronchique , 1+2 ;thoracique, 3 ;Extrathoracique , 1+2+3 ; Inhalable.....	10
Figure I.7 : Nombre de distribution en taille des particules de béryllium.....	13
Figure II.1 : Schéma de réalisation de la mousse de polyuréthane.....	23
Figure II.2 : Méthode d'application de la mousse de polyuréthane injectée dans le domaine de l'isolation du bâtiment.....	24
Figure II.3 : Comportement en compression de mousses PUR.....	27
Figure II.4 : Principaux emplois des mousses de polyuréthane.....	31
Figure II .5 : Mousse de polyuréthane fabriquée en bloc continu	32
Figure III.1 : Schéma du procédé de fabrication du PMDI.....	40
Figure III.2 : Dépôt total et régional chez l'homme, en fonction du diamètre des particules inhalées.....	42
Figure III.3 : Les principales causes de l'asthme professionnel.....	49
Figure III.4 : L'état des poumons en cas d'atteinte d'asthme.....	49
Figure IV.1 : Distribution des fractions de taille des particules dans l'air ambiant.....	56
Figure IV.2 : Distribution des fractions de taille des particules en hygiène industrielle.....	57

Liste des figures

Figure IV.3: Schéma des différents éléments d'un dispositif de collection par Filtration.....	58
Figure IV.4 : Schéma de principe d'un étage d'impacteur.....	61
Figure IV.5: Schéma de principe d'un impacteur en cascade.....	62
Figure IV.6: Schéma du principe de mesure d'un compteur optique.....	63
Figure IV.7: Schéma d'un DMPS constitué d'un ADME et d'un CNC.....	66
Figure IV.8: Schéma du compteur de particules TSI 3020.....	67
Figure IV.9 : Les méthodes directes pour l'échantillonnage des isocyanates.....	69
Figure IV.10: Les méthodes indirectes pour l'échantillonnage des isocyanates.....	70
Figure IV.11: Schéma du CIP 10 porté par un travailleur.....	72
Figure IV.12: schéma des différents constituants du CIP 10.....	73
Figure IV.13: Schéma de la tête d'échantillonnage et de la courbe de la fraction respirable.....	74
Figure IV.14 : Schéma de la tête d'échantillonnage et de la courbe de la fraction inhalable.....	75
Figure IV.15: Schéma de la tête d'échantillonnage et de la courbe de la fraction thoracique.....	77
Figure V.1 : Coupelles rotatives pour échantillonnage des poussières.....	79
Figure V.2 : Mesure de la vitesse de rotation de la coupelle.....	80
Figure V.3: Mesurage du débit d'échantillonnage.....	80
Figure V.4 : Balance électronique (Kern ALS 220-4).....	81
Figure V.5: Conditionnement des coupelles de prélèvement.....	82
Figure V.6 : injecteur des portes équipé du CIP 10.....	83
Figure V.7: Injecteur des cuves équipé du CIP 10.....	83
Figure V.8 : Nettoyeur des cuves équipé du CIP 10.....	84
Figure V.9: CIP 10 en ambiance de l'atelier.....	84
Figure V.10 : Sélecteurs des fractions alvéolaires (a) thoraciques (b) et inhalables (c).....	85
Figure V.11 : Vérification de l'étanchéité des cassettes.....	88
Figure V.12: Température et humidité du prélèvement de 15 mn pour la journée du 28/05/2008 pour le poste IC Fraction alvéolaire.....	90
Figure V.13: Température et humidité du prélèvement de 15 mn pour la journée du 01/12/2008 pour le poste IC Fraction alvéolaire.....	90

Liste des figures

Figure V.14: Concentration alvéolaire dans le poste IP, prélèvement de 15 mn.....	91
Figure V.15 : Concentration alvéolaire dans le poste IP, prélèvement de 120 mn....	92
Figure V.16: Concentration alvéolaire dans le poste IC, prélèvement de 15 mn.....	92
Figure V.17: Concentration alvéolaire dans le poste IC, prélèvement de 120 mn....	93
Figure V.18: Concentration alvéolaire dans le poste NC, prélèvement de 15 mn...	94
Figure V.19: Concentration alvéolaire dans le poste NC, prélèvement de 120 mn...	94
Figure V.20: Concentration alvéolaire dans le poste AM, prélèvement de 15 mn....	95
Figure V.21: Concentration alvéolaire dans le poste AM, prélèvement de 120 mn...	95
Figure V.22 : Concentration inhalable dans le poste IP, prélèvement de 15 mn.....	96
Figure V.23 : Concentration inhalable dans le poste IP, prélèvement de 120 mn.....	97
Figure V.24: Concentration inhalable dans le poste IC, prélèvement de 15 mn.....	97
Figure V.25: Concentration inhalable dans le poste IC, prélèvement de 120 mn.....	98
Figure V.26: Concentration inhalable dans le poste NC, prélèvement de 15 mn.....	98
Figure V.27 : Concentration inhalable dans le poste NC, prélèvement de 120 mn...	99
Figure V.28: Concentration inhalable dans le poste AM, prélèvement de 15 mn.....	99
Figure V.29: Concentration inhalable dans le poste AM, prélèvement de 120 mn.	100
Figure V.30: Concentration thoracique dans le poste IC, prélèvement de 15 mn...	101
Figure V.31 : Concentration thoracique dans le poste NC, prélèvement de 15 mn.	101
Figure V.32: Concentration thoracique dans le poste AM, prélèvement de 15 mn.	102
Figure V.33: Concentration thoracique dans le poste AM, prélèvement de 120 mn	102
Figure V.34: Concentration alvéolaire et inhalable dans le poste IP, prélèvements 15 et 120 mn.....	103
Figure V.35 : Concentration alvéolaire, thoracique et inhalable dans le poste IC, prélèvements 15 et 120 mn.....	103
Figure V.36: Concentration alvéolaire, thoracique et inhalable dans le poste NC, prélèvements 15 et 120 mn.....	104
Figure V.37: Concentration alvéolaire, thoracique et inhalable dans le poste AM, prélèvements 15 et 120 mn.....	104
Figure V.38 : Concentration alvéolaire dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 15 mn.....	105
Figure V.39: Concentration alvéolaire dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 120 mn.....	106

Liste des figures

Figure V.40: Concentration inhalable dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 15 mn.....	106
Figure V.41: Concentration inhalable dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 120 mn.....	107
Figure V.42 : Concentration thoracique dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 15 mn.....	107
Figure V.43: Chromatogramme du dérivé MPP-MDI obtenu par HPLC de la fraction alvéolaire au poste pompe d'injection de MDI.....	108
Figure V.44 : Concentration des MDI en fonction des postes de prélèvement.....	109

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Mécanismes d'action et atteintes respiratoires associées à l'inhalation de poussières organiques.....	11
Tableau II.1 : Les principaux réticulants utilisés dans la fabrication des mousses de Polyuréthane.....	22
Tableau II.2: Les propriétés physiques d'une mousse de polyuréthane rigide produite en Belgique.....	25
Tableau II.3 : Coefficient d'isolation thermique pour différents matériaux.....	28
Tableau II.4: Différents types de polyuréthanes fabriqués à partir d'isocyanates.....	30
Tableau III.1: Les principales caractéristiques physiques du 4,4 MDI , PMDI , TDI , 2,4 TDI, 2,6 TDI et du HDI.....	38
Tableau III.2 : Application du MDI selon la forme commerciale.....	41
Tableau III.3 : Normes d'exposition des isocyanates ;MDI ,TDI ,HDI.....	44
Tableau III.4 : Affections professionnelles provoquées par les isocyanates.....	50
Tableau III.5 : Exemple de solution de décontamination.....	54

Introduction générale

Loin de présenter un problème ancien, la pollution de l'air des milieux de travail par les poussières reste un sujet d'actualité de par la complexité des phénomènes mis en jeu et l'impact sur la santé humaine.

En effet, en fonction de leur taille [1], de leur concentration et de leur composition chimique [2,3], les particules de poussières pénètrent plus au moins profondément dans le système respiratoire pour se déposer aux différentes parties de l'appareil respiratoire avec moins de possibilités d'être éliminées. En particulier les poussières fines de diamètre inférieur à 10 μm (inhalables) et surtout celle de diamètre inférieur à 2,5 μm (thoraciques et alvéolaires), présentent un impact sanitaire reconnu [4].

Plusieurs travaux récents tendent à démontrer une association positive entre le taux de poussières de diamètre inférieur à 10 μm et la mortalité immédiate en particulier les atteintes respiratoires et cardiovasculaires [5,6]

La médecine du travail joue un rôle primordial dans la prévention et la reconnaissance des maladies professionnelles cela par la définition des valeurs limites d'exposition visant à protéger les travailleurs durant toute leur carrière.

Dans le but de surveiller les atmosphères de travail et procurer aux travailleurs un milieu sain où ils peuvent exercer leurs tâches sans risque sur leur santé ; plusieurs techniques et appareils d'échantillonnage et d'analyse des poussières sont développés et commercialisés ces dernières années [7].

Les polyuréthanes occupent une place privilégiée dans le domaine des polymères, en raison de leurs propriétés et domaines d'applications. Grâce à leurs caractéristiques et à la relative facilité de leur mise en œuvre, les polyuréthanes, sont des produits dont l'évolution n'est pas encore terminée [8].

Introduction générale

Le procédé de fabrication et d'injection des mousses de polyuréthane destinées pour l'isolation thermique des réfrigérateurs ; source non négligeable d'émission de poussières ; fera l'objet dans le présent travail d'un échantillonnage et d'analyse pour l'évaluation des risques de maladies professionnelles.

C'est dans le contexte de l'évaluation de la qualité de l'air dans l'atelier de moussage (industrie de l'électroménager) que se place notre étude dont l'objectif principal est la caractérisation des émissions particulières générées à différents postes de travail ainsi qu'en ambiance de l'atelier.

Chapitre I
Les aérosols dans les milieux professionnels

I-Introduction :

Nombreuses études [9, 10,] ont montré que l'inhalation de substances dispersés dans l'air sous forme gazeuse ou particulaire (**aérosols**) peut être à l'origine de diverses pathologies chez l'homme [11,12] ayant des conséquences plus au moins graves selon leurs caractéristiques. Malgré l'amélioration sensible des conditions au travail et notamment la qualité de l'air dans les locaux industriels, la santé au travail reste plus que jamais une préoccupation constante des nombreux acteurs de la vie professionnelle.

Jusqu'alors , la gamme de taille des particules composants les aérosols présents dans l'air des milieux de travail pris en considération dans la problématique santé au travail pour la voie d'exposition inhalatoire, cutanée et par ingestion concernait principalement le domaine micronique (diamètre aérodynamique compris entre environ **1µm** et environ **30 µm**) ceci provient du fait que les aérosols émis présentent généralement une distribution en taille relativement dispersée avec une fraction massique micronique prépondérante [13].

D'autre part, les relations dose-effet ont été essentiellement établies par rapport à une dose « massique » ou « volumique », il en résulte un ensemble de dispositions de surveillance et de prévention professionnelle relatif au risque chimique basé sur une approche de l'exposition des personnes aux aérosols exprimée en concentration dans l'air en masse (**mg/m³**) ou en volume (**ppm**) [14,15].

Les dispositifs et les méthodes de prélèvement d'aérosols employés sont fondés sur l'approche « massique » de la mesure de la concentration et de la distribution granulométrique [16]. Le constat est identique pour la santé publique, que se soit au niveau des dispositions relatives à l'exposition aux particules présentes dans l'air ambiant [17] ou bien de la métrologie [18].

Dans l'environnement et principalement en zone urbaine, les aérosols sont principalement de nature anthropogénique via les procédés de combustion, les différentes industries et l'émission des véhicules à moteurs [19].

II-Généralités sur les aérosols :

Inventé par l'Allemand Schmauss en 1920, le mot **aérosol** désigne la suspension, dans un milieu gazeux (air, dans la plupart des cas), de particules liquides, solides ou les deux, présentant une vitesse limite de chute négligeable.

Dans l'air, dans les conditions normales, cela correspond à des particules de dimensions comprises entre quelques fractions de nanomètre et **100 µm**. En toute rigueur, l'aérosol est un système diphasique formé par des particules et le gaz porteur [20].

Les particules sont conventionnellement considérées comme en suspension si leur vitesse limite de chute maximale n'excède pas **0,25 m/s**. Dans l'air immobile à la température de **20° C** et à la pression de **101 KPa**.

On désignera comme **aérosols primaires**, les composés émis directement dans l'atmosphère, tel le SO₂ (émis par les sources de combustion) et comme **aérosols secondaires** les composés ayant subi pendant leur transit dans l'atmosphère des réactions chimiques c'est le cas de l'ozone aérosol secondaire issu de réactions photochimiques à partir de NO₂, aérosol primaire).

Le terme aérosol est générique : il recouvre tous les types de particules en suspension telles que **fumées, poussières, brouillard**.

Les fumées sont des dispersions de particules solides très fines (0,1 µm) engendrées par des procédés thermiques soit par condensation depuis la phase gazeuse, soit par combustion incomplète.

Les poussières sont des dispersions de particules solides dans l'atmosphère formées par un procédé mécanique ou par la remise en suspension depuis les lieux de dépôt.

Les brouillards sont des aérosols liquides produits par la condensation d'une vapeur ou la dispersion d'une phase liquide dans l'air [21].

III-Type d'aérosols :

1- Selon l'origine de formation des particules :

L'origine des aérosols peut être naturelle ou anthropique. Les sources naturelles sont les océans, les volcans, les feux de forêts, les particules terrigènes arrachées à la croûte terrestre par l'érosion éolienne, la végétation. Les sources anthropiques sont variées (transports, industries, incinération d'ordures ménagères, usines électriques, chauffage domestique, etc). Le devenir des particules est conditionné par leur taille. C'est pourquoi outre le classement effectué en fonction de leur origine naturelle ou anthropique, un autre classement est réalisé en fonction de leur granulométrie. Se pose alors le problème de la définition de la taille des particules.

2 - Selon la granulométrie des particules :

Le problème de la définition de la taille des particules à partir de leur diamètre suppose qu'elles soient toutes de forme sphérique or ce n'est pas systématiquement le cas. Par conséquent, il faut définir un diamètre équivalent applicable à tous types de particules quelle que soit leur forme. Le diamètre le plus souvent utilisé est le diamètre aérodynamique moyen. Il correspond à celui d'une sphère ayant la même vitesse de chute que la particule et une masse spécifique égale à **1g.cm-3**.

Le diamètre aérodynamique moyen d'une particule est donné par la relation suivante [22].

$$d_a = \sqrt{(\rho/\chi)} * d_{50}$$

ρ , masse spécifique de l'aérosol (en **g.cm-3**);

χ , facteur de forme dynamique.

Il représente le rapport des forces aérodynamiques s'exerçant sur la particule et celles s'exerçant sur une sphère de même volume et de même vitesse limite de sédimentation d_{50} , diamètre médian en masse de la distribution granulométrique des aérosols (en m).

D'un point de vue réglementaire, dans l'environnement extérieur les particules d'un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 10 μm seront appelées PM10 (inhalables), celles ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 2.5 μm PM2.5 (thoraciques) et celles ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 1 μm PM₁ (Alvéolaires). Cela s'applique pour une efficacité de collecte de 50 % [23].

En milieu de travail, les particules sont classées en fonction de leur capacité de progression dans l'arbre respiratoire ainsi la fraction inhalable (ou inspirable) d'un aérosol correspond au pourcentage de particules de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10 μm . La fraction, thoracique correspond aux particules de diamètre inférieur à 2,5 μm . La fraction alvéolaire (ou respirable) est définie par les particules de diamètre inférieur à 1 μm . En milieu du travail, les concentrations moyennes, évaluées sur 8 heures, pour les poussières réputées sans effet, ne doivent pas dépasser 10 mg/m³ pour les poussières totales et 5 mg/m³ pour les poussières alvéolaires [24].

La figure ci-après montre la pénétration des particules dans l'appareil respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique :

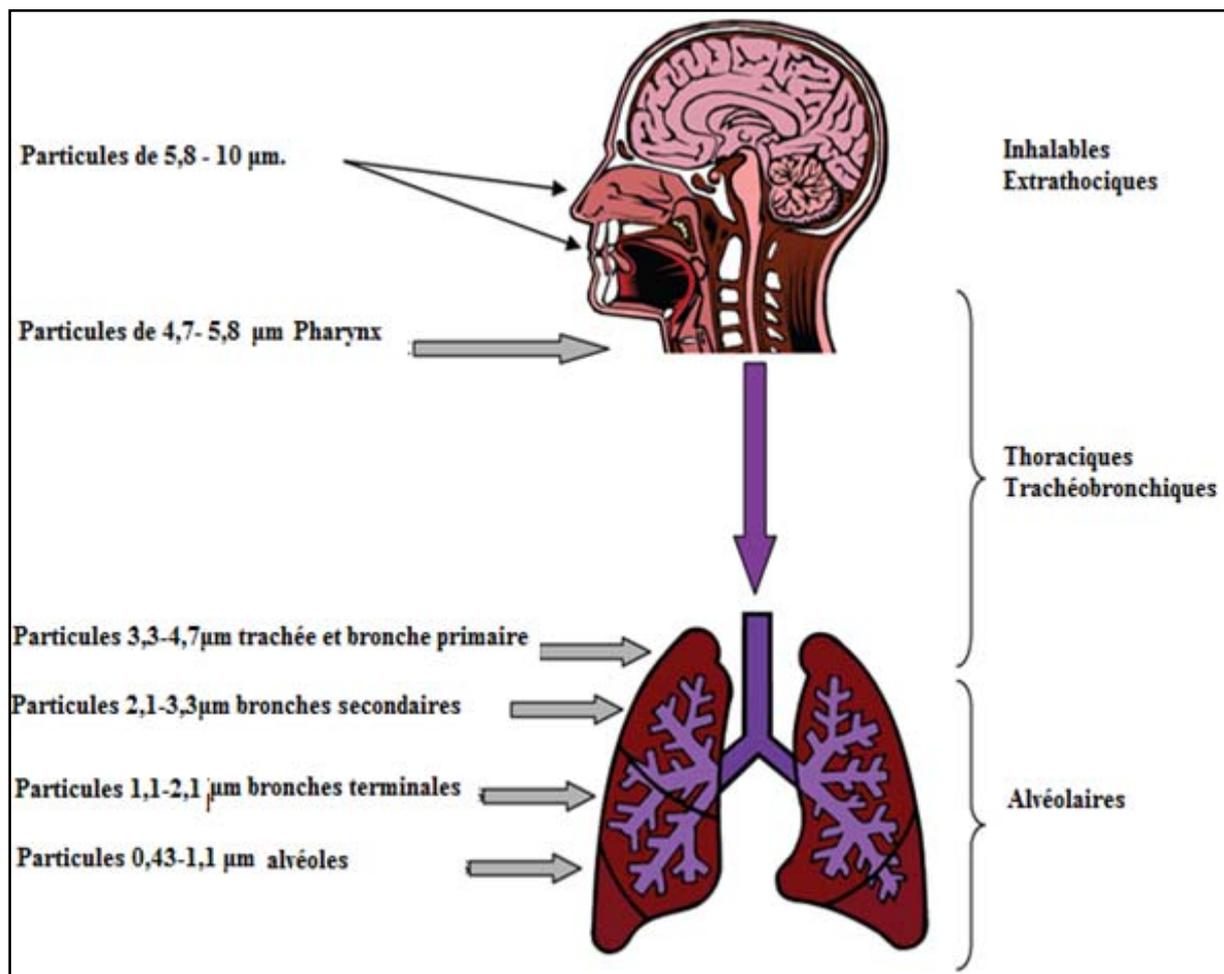


Fig. I.1 : Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique [25].

La figure I.2 montre le pourcentage de particules déposées sur chacune des trois régions. Les particules de 1 à 10 µm ont un comportement inertiel assez important ; elles se déposent en fonction de leur taille par impaction dans les voies aériennes supérieures. Ce comportement inertiel augmente avec la taille. Au-dessus de 10 µm, la taille devient trop grande et les particules commencent à ne plus être inhalées.

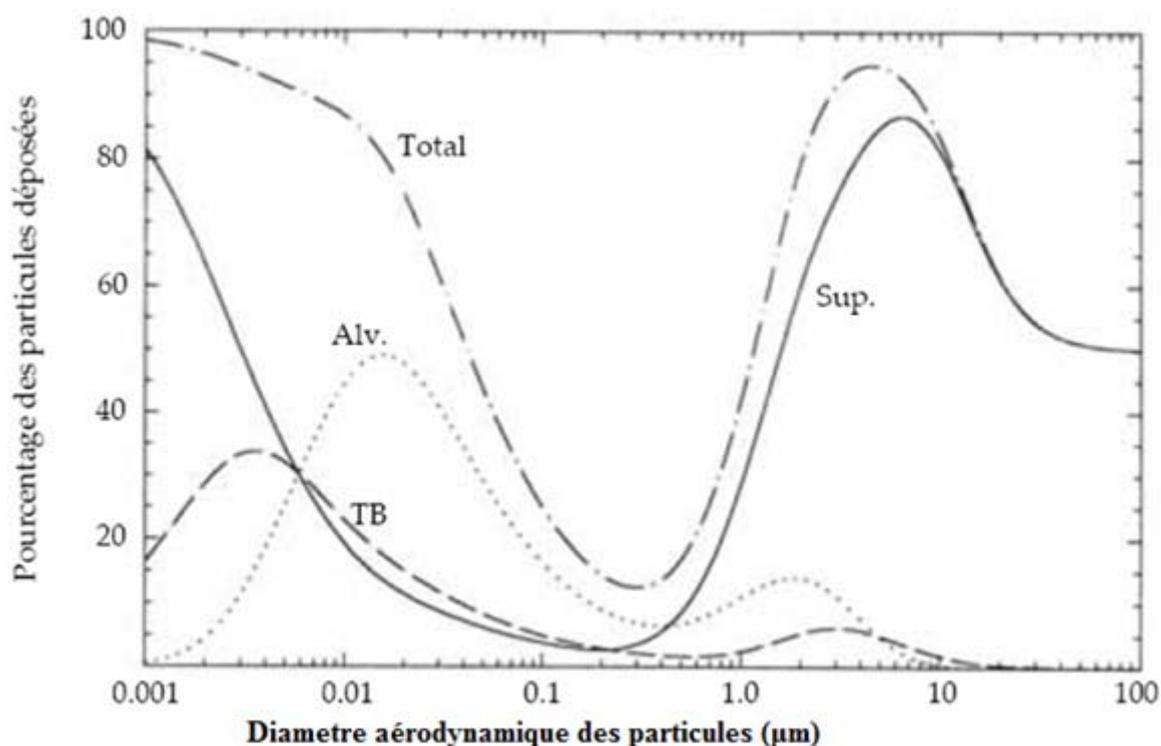


Fig. I.2 : Pourcentage des particules déposées dans l'ensemble de l'appareil respiratoire (Total) et dans les différentes régions de celui-ci, en fonction de la taille. Alv. : Région alvéolaire. TB : Région trachéobronchique. Sup. : Voies aériennes supérieures [26].

Les particules de 10 à 100 nm (inférieur à 0,1 µm) ont un coefficient de diffusion très important et leur comportement inertiel est négligeable. Elles se déposent alors de préférence dans la région alvéolaire, et d'autant plus que leur taille devient petite (le coefficient de diffusion augmente lorsque la taille diminue). Les particules de moins de **10 nm** ont un coefficient de diffusion tellement élevé, qu'elles vont se déposer par diffusion même dans les voies aériennes supérieures, qui ont des dimensions plus grandes.

IV-Sources des aérosols:

1-Dans les milieux de travail :

Sur les milieux de travail des particules sont émises dans l'atmosphère formant ainsi des aérosols ; par différentes sources qui dépendent du type d'activités et des procédés mis en jeu. On peut citer les procédés chauds comme ceux employés lors de l'élaboration et du traitement des métaux et alliages [27].

La métallisation, le soudage [28] Le brasage [29] L'utilisation des lasers qui couvre un domaine de plus en plus vaste dans l'industrie [30].

Tous ces procédés donnent naissance à l'émission en grand nombre de particules d'oxydes métalliques ou de métaux caractérisés par une fraction submicronique majoritaire de grandes surfaces spécifiques et dans beaucoup de cas de faible solubilité [31].

Une étude menée en Angleterre décrit l'exposition professionnelle aux fumées produites par les chariots élévateurs dans des dépôts et relève la présence de particules ultra-fines (aérosols fins) en nombre important [32].

Différents autres procédés sont à l'origine de génération de plusieurs types de poussières, qui selon leur taille et leur composition chimique peuvent causer des maladies professionnelles, dans certains cas mortelles, c'est pour cette raison qu'il faut tirer la sonnette d'alarme quant au contrôle de la qualité de l'air respiré par les travailleurs tout au long de leur carrière professionnelle.

2- Dans l'environnement :

La Région wallonne (sud de la Belgique) établit des inventaires d'émissions primaires de TSP, de PM10 et de PM2,5 (Classification des poussières dans l'environnement) depuis 2000. Les émissions wallonnes de poussières en suspension (TSP) ont été estimées, en 2004, à environ 46 000 tonnes. Ces émissions sont constituées pour : 53 % par des particules de diamètre compris entre 10 et 75 μm ; 15 % par des particules de diamètre entre 2,5 et 10 μm (PM10) ; 32 % par des particules fines de diamètre inférieur à 2,5 μm (PM2,5) [Fig I.3].

Les émissions de particules fines (PM2,5) représentent environ 68 % des émissions de PM10, ce qui correspond au pourcentage moyen observé dans les autres pays de l'Union européenne. Les principaux secteurs qui émettent des poussières et des particules dans l'air en Région wallonne (sud de la Belgique) sont l'industrie (essentiellement au niveau des processus de production) et les transports routiers [33].

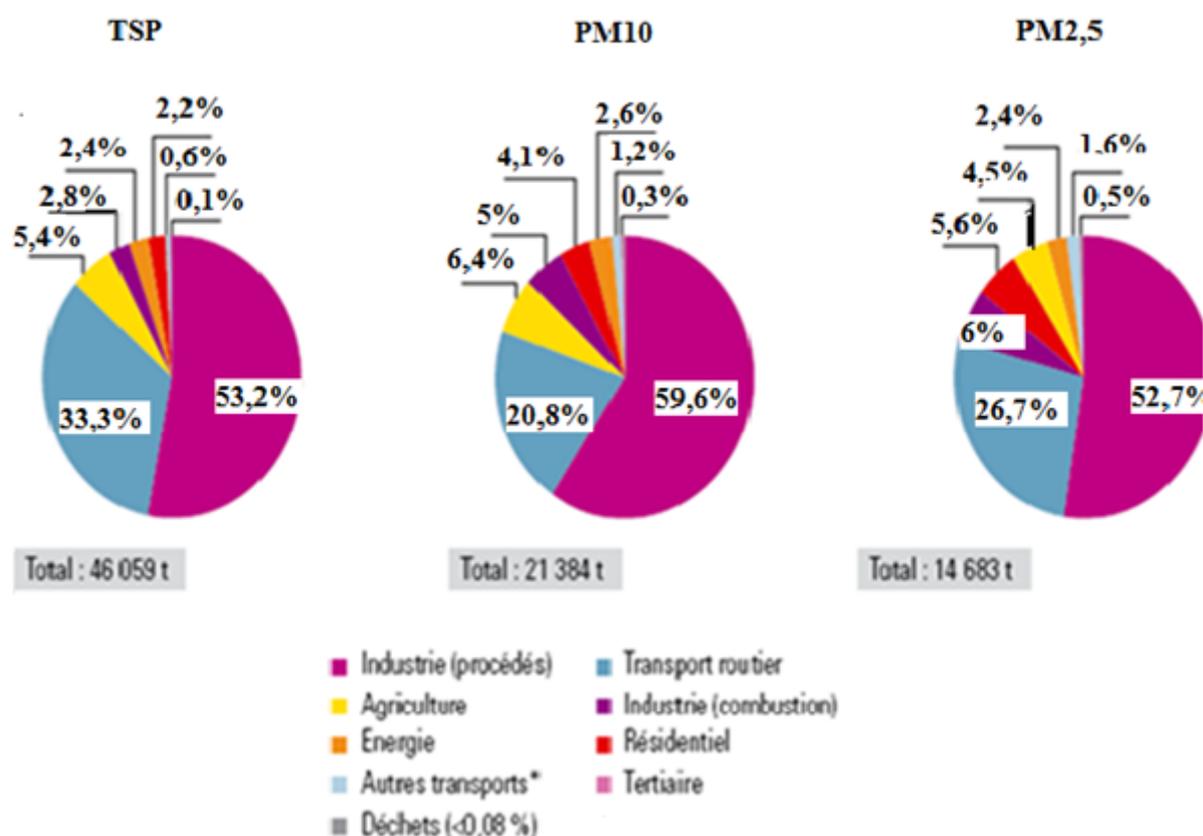


Fig. I.3 : Répartition des émissions de TSP , PM10, PM2,5 ; par secteur d’activité en région Wallonne (année 2004).

Les rejets de poussières, des établissements industriels en France recensés par la **DRIRE** (Direction Régionale de l’Industrie de la Recherche et de l’Environnement) sont évalués à 6 146 tonnes en 2007. Ils ont diminué de 2,3 % par rapport à 2006, alors qu’ils étaient estimés à 10 434 tonnes en 2000 (soit une baisse de 41,1 %) [33].

La sidérurgie est le principal émetteur de poussières, et ArcelorMittal à Dunkerque représente à lui seul 44 % des rejets régionaux. Les rejets sont prédominants dans la zone industrielle de Dunkerque. Comme le montre la figure I.4 :

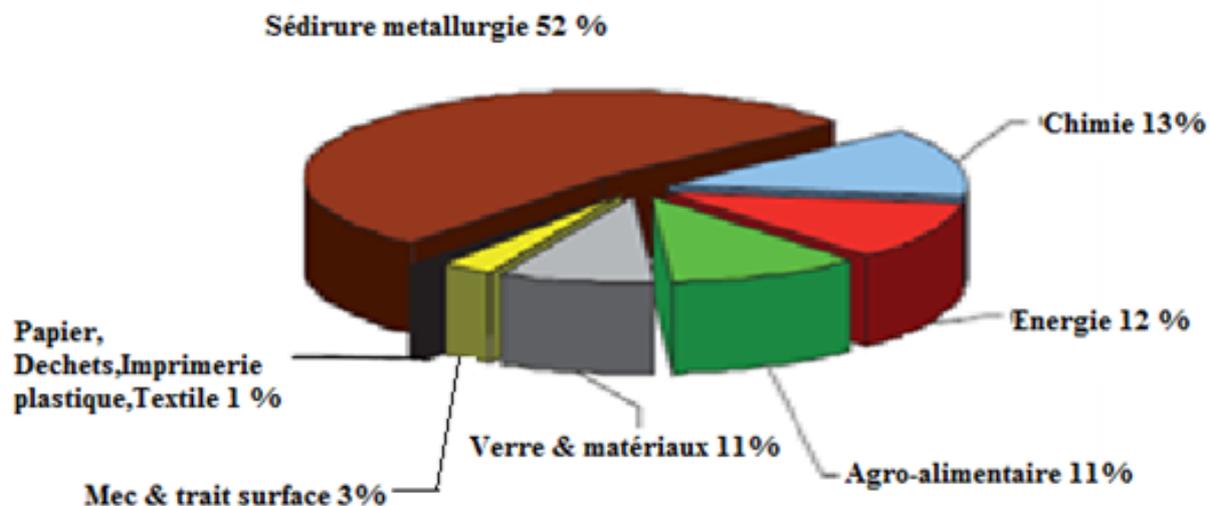


Fig. I.4 : Emission des poussières par secteur industriel en Nord - Pas-de-Calais en France en 2007 [34].

V- Effets des aérosols sur la santé :

Les aérosols sont reconnus pour leur effet néfaste sur la santé humaine plusieurs études ont rapporté différentes pathologies associés aux différents types d'aérosols selon plusieurs paramètres ;

La taille des particules ; Les particules les plus grosses (taille supérieure à $10\ \mu\text{m}$) sont retenues par les voies aériennes supérieures, tandis que les particules de taille intermédiaire (de 2.5 à $10\ \mu\text{m}$) atteignent la trachée et les bronches. Seules les particules les plus fines (taille inférieure à $2,5\ \mu\text{m}$) pénètrent les ramifications des voies respiratoires et sont les plus néfastes car elles ont une forte probabilité de se déposer dans les alvéoles pulmonaires et d'y rester durablement. Les plus fines particules, même à des concentrations relativement basses, peuvent donc irriter les voies respiratoires ou altérer la fonction respiratoire, surtout chez l'enfant et les personnes sensibles. Plusieurs travaux récents en démontrent une association positive entre les taux de PM_{10} et la mortalité immédiate, en particulier cardiovasculaire et respiratoire [35].

La quantité d'air respirée par un travailleur est de $10\ \text{m}^3$ au cours d'une journée de travail de 8h .ceci rend compte de la toxicité potentielle pour l'homme des polluants atmosphériques. La figure I.5 nous montre les différentes lésions pouvant être causées par un certain nombre de poussières :

1- Lésions Anatomiques :

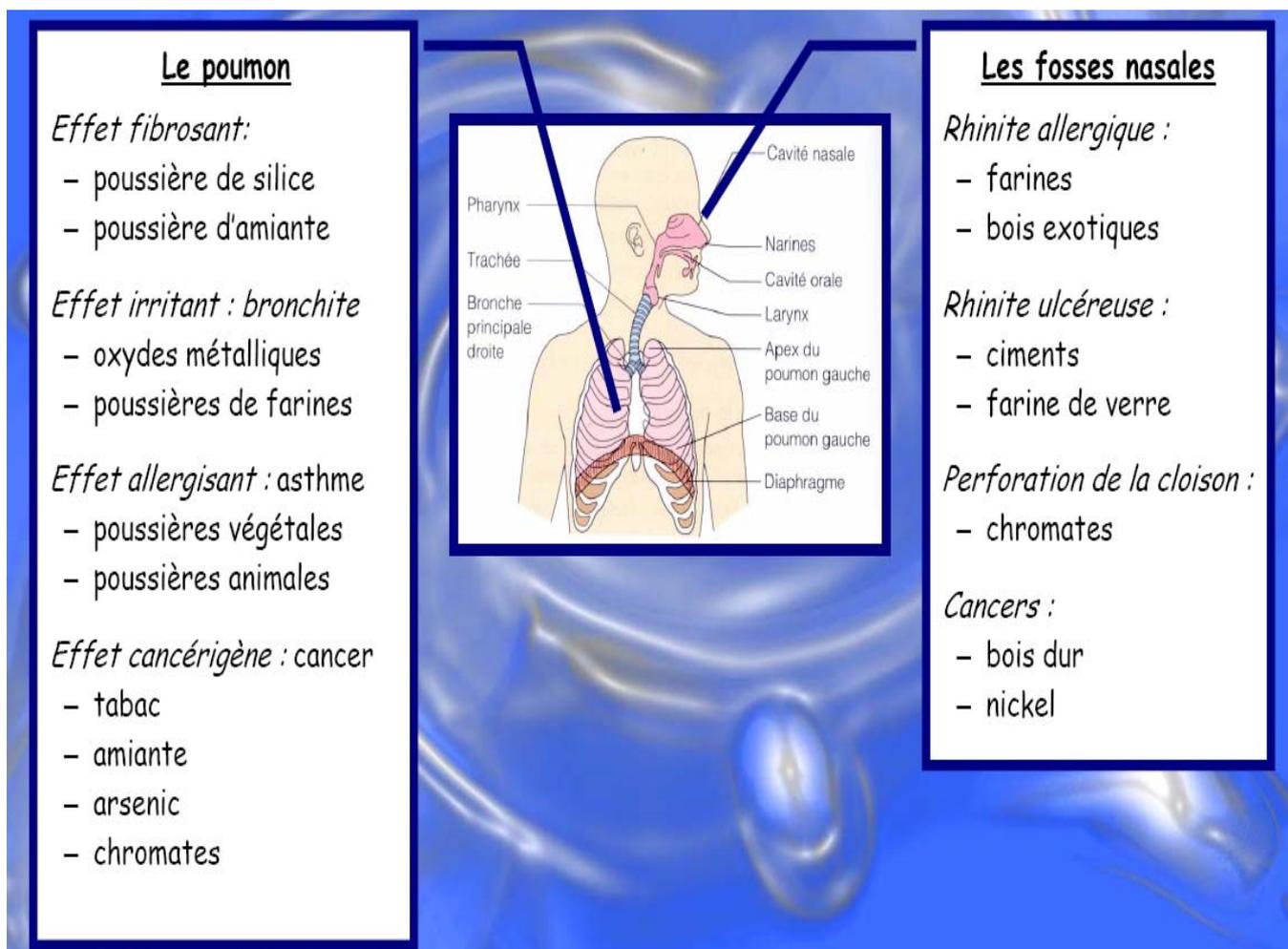


Fig I.5 : Lésions anatomiques causées par différents types de poussières [36].

Des études menées par l'Institut National de Recherche et Sécurité (INRS), ont montré que l'ingestion et la respiration quotidienne de poussières de farine étaient responsables de l'apparition de cancer des voies respiratoires, notamment au niveau des poumons, en fonction de leur taille et de leur concentration, les particules de poussières pénètrent plus ou moins profondément dans le système respiratoire (Figure I.6). Plus les particules sont fines, plus elles pénètrent profondément dans le système respiratoire avec moins de possibilité d'être éliminées par l'organisme [37].

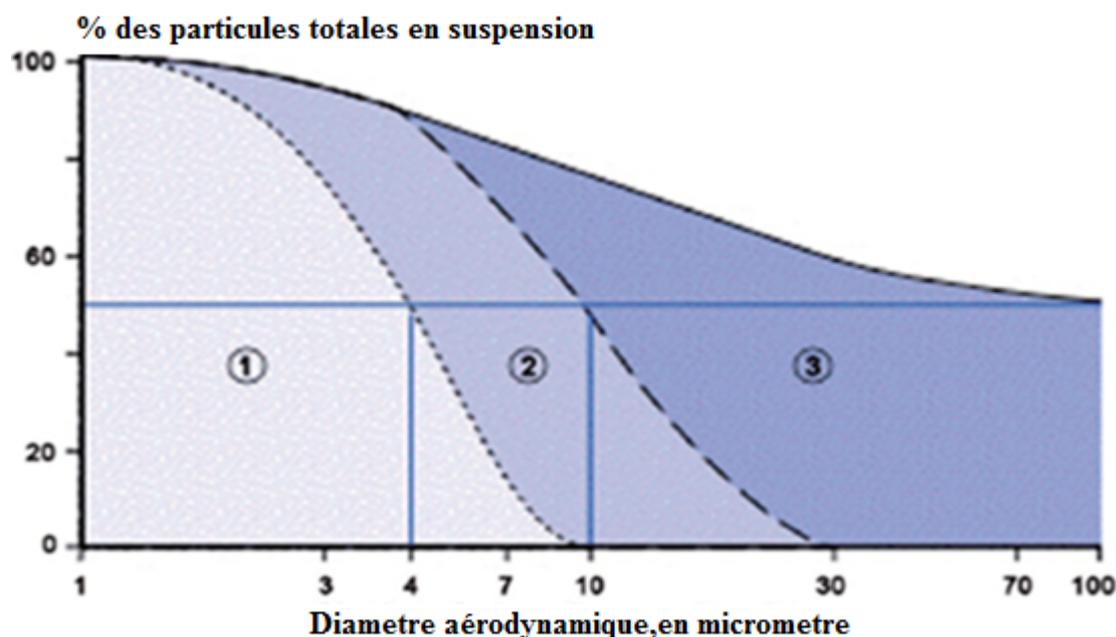


Fig I.6 : Les fractions conventionnelles représentées par zones ; 1-Alvéolaires, 2-Trachéobronchiques, 1+2-thoraciques, 3-Extrathoraciques, 1+2+3- Inhalables [37].

Par ailleurs, une étude toxicologique *in vitro* montre le rôle prédominant de la fraction ultra fine des fumées diesel dans la réponse inflammatoire et l'altération de l'ADN [38]. Chez les fondeurs, différentes pathologies du système respiratoire peuvent se manifester tels que des silicozes ou autres fibroses aux poussières mixtes [39] des obstructions bronchiques [40]. Et possiblement de cancer du poumon [41].

La connaissance de la composition chimique et morphologique des poussières inorganiques et des fumées métalliques sont peu développées ; La première étape de gestion du risque sur la santé des fondeurs provenant de l'inhalation des poussières et fumées métalliques se situe au niveau de l'identification physico-chimique de ces contaminants [42]. Le risque causé par les aérosols de nature organique pour les travailleurs en champignonnières est connu sous le nom de poumon des champignonnistes, une forme de BAAE (Bronchoalvéolite allergique extrinsèque) [43,44] Ces microorganismes sont aussi responsables du poumon de fermier et concernent d'autres professions en contact avec les poussières organiques [45].

Une étude menée dans une laiterie en France montre la prévalence du syndrome clinique « poumon de fermier » qui était de 1,4% dans une population de 5703 fermiers laitiers, et de

9,3% pour la bronchite chronique [46] ,Elle était de 1,7 % dans une étude sur des fermiers danois [47].

Pour certains auteurs, une exposition massive et soudaine aux aérosols comportant des bactéries ($10^8/m^3$) lors de l'utilisation des composts pourrait déclencher une sensibilisation ou une réaction allergique [48] avec présence d'anticorps circulants [49] Les 3 principaux mécanismes d'action [50] ainsi que le type d'effets sont présentés dans le tableau I.1.

Pour l'atelier de moussage faisant objet de notre étude nous avons constaté la présence d'excréments de pigeons dans plusieurs endroits de l'atelier en effet ceux-ci sous formes d'aérosols solides (poussières) inhalés vont se retrouver en présence d'humidité et de chaleur au niveau de l'arbre respiratoire (selon leur granulométrie) ou ils génèrent des bactéries pouvant occasionner divers infections respiratoires pour les travailleurs.

Tableau I.1: Mécanismes d'action et atteintes respiratoires associées à l'inhalation de poussières organiques :

Type de réponse	Pathologies
Inflammatoire (non allergique)	Irritation de la muqueuse oculaire et voies aériennes(MMI) Bronchoconstriction aigue Bronchites chroniques Organic Dust Toxic Syndrome (ODTS) ou pneumonithie toxique Asthme non allergique ou (asthme intrinsèque)
Allergie	Alvéolite allergique extrinsèque (ou pneumonite d'hypersensibilité) Rhinite allergique Asthme allergique
Infection	Pneumonie nécrosante (invasive, systémique) Bronchopneumopathie (non invasive, non systémique)

Une dizaine de publications mettent en évidence la possibilité d'effets toxiques généraux ou locaux chez les manipulateurs exposés aux aérosols de nature cytotoxique (produits agissant sur les cellules cancéreuses) de type irritation de la muqueuse nasale, nausée, céphalée, rougeur du visage, vertiges et sensation ébrieuse, dyspnées asthmatiformes, allergie respiratoire etc... [51].

Une étude faite par l'INRS portant sur l'exposition de 744 salariés aux poussières de coton et sur 464 non-exposés a montré que la symptomatologie broncho-pulmonaire aigue caractéristique de l'exposition aux poussières de coton est évoquée dans le questionnaire par 48 sujets (6,2 %) et objectivée par une chute du PF (peak flow ; l'indice d'obstruction bronchique : débit expiratoire maximale) chez 63 sujets exposés (8,1%). Ces valeurs sont significativement plus élevées que chez les salariés non-exposés.

Cette symptomatologie est liée au poste occupé actuellement : elle est la plus élevée chez les sujets travaillant aux postes les plus empoussiérés (grosse préparation et préparation filature) et augmente après l'âge de 50 ans et après une exposition de 20 ans. [52]

En 2001 en Nouvelle Zélande lors d'une enquête par questionnaire concernant 704 ouvriers de scieries de pin comparés à 592 témoins rapportent 18 % de sujets asthmatiques parmi les travailleurs du bois contre 12% chez les témoins [53].

La même année les résultats d'une enquête de type « cohorte rétrospective » sont publiés dans 20 ateliers artisanaux du souk des menuisiers à Marrakech concernant 242 sujets exposés aux poussières de bois comparés à 121 témoins. Les auteurs précisent que les mesures de prévention techniques dans tous ces ateliers étaient rudimentaires, rapportent 55,8% de rhinites chez les sujets exposés contre 16,5% chez les témoins, l'asthme étant présent chez 14,5% des travailleurs du bois et chez 8,3% chez des témoins [54]

En 2002 une enquête comparant 2033 menuisiers fabriquant des meubles à 474 témoins, a montré que malgré des taux d'empoussièrément relativement bas (moyenne arithmétique de concentration en poussière inhalable = $1,19 \pm 0,86 \text{ mg/m}^3$), relation dose-réponse est observée entre le niveau d'empoussièrément et la présence de symptômes d'asthme [55].

Quatre cas d'asthme sont rapportés par une consultation de pathologies professionnelles chez des surveillants de baignade d'un centre de loisir nautique [56]. Une dyspnée étiquetée syndrome de Brooks est survenue chez des maîtres-nageurs reçus en consultation de pathologie professionnelle [57].

Un diagnostic de fièvre d'inhalation aux poussières organiques (Organic Dust Toxic Syndrome) a été porté dans le cas de trois sujets employés de piscine qui avaient présentés des épisodes fébriles avec toux et asthénie en présence d'une contamination du système de ventilation par des spores *Cladosporium* et de nombreux autres germes [58].

L'exposition aux particules de béryllium est souvent la cause d'intoxication chroniques chez certaines personnes malgré la réduction significative des niveaux de concentration en masse et

la faible valeur limite d'exposition ; en fonction des postes de travail les valeurs d'exposition à ces particules allaient de 0,9 à 2 μm [59], Une première étude a révélé que, dans les zones où le risque était élevé alors que les niveaux de concentration en masse étaient faibles, l'aérosol était caractérisé par une forte proportion de particules ultra-fines [60] le nombre de distribution en taille des particules de béryllium est illustrée sur la figure I.7.

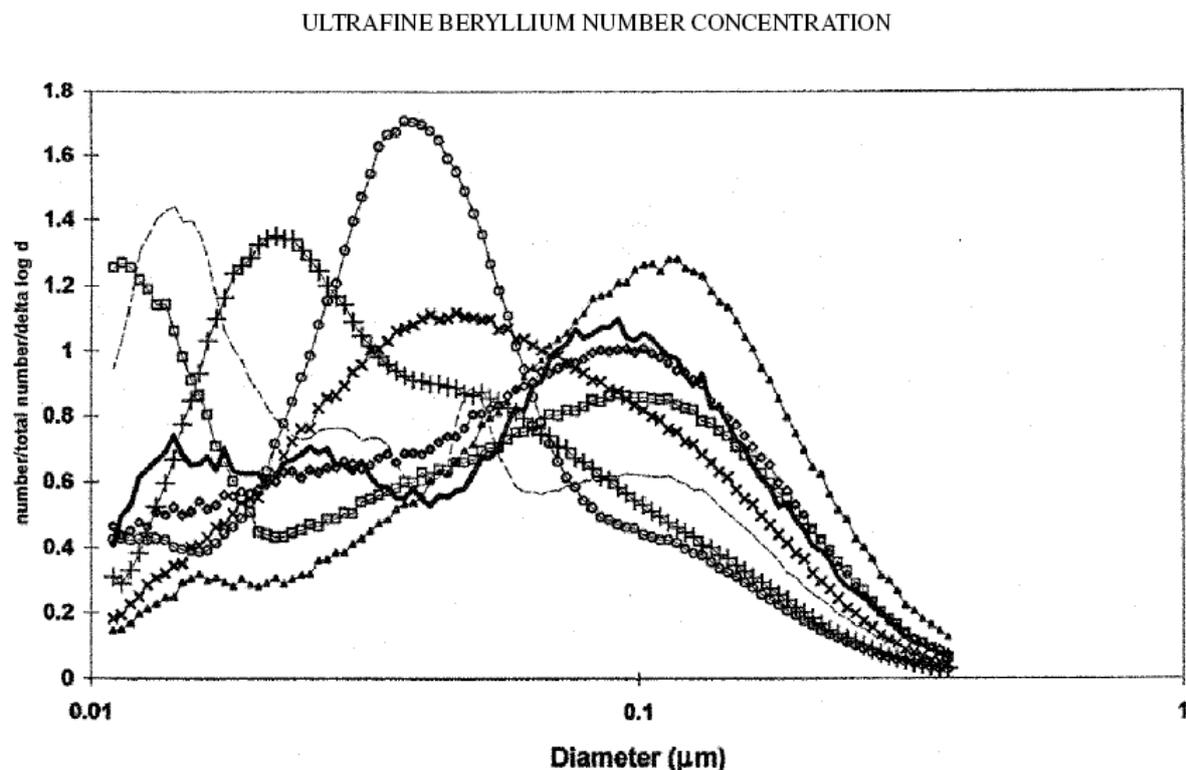


Fig I.7 : Nombre de distributions en taille des particules de béryllium

VI- Conclusion:

En conclusion, les particules en suspension dans les milieux de travail peuvent avoir des effets importants sur la santé des travailleurs. Par conséquent, l'origine, la source et la composition chimique de l'aérosol sont fondamentales pour définir la nature de l'exposition et l'impact sur la santé. Il est donc nécessaire de caractériser les aérosols, en considérant à la fois leur granulométrie et leur composition chimique pour prendre les mesures nécessaires à la réduction à savoir l'élimination de la possibilité de la survenue des maladies professionnelles à l'origine de ces aérosols.

Parmi les procédés générateurs d'aérosols dans les milieux professionnels on peut citer l'exemple du procédé de fabrication et d'injection des mousses de polyuréthane destinées pour l'isolation thermique des réfrigérateurs c'est le procédé sur lequel est portée notre étude.

Chapitre II
Les mousses de polyuréthane

I-Introduction :

Les polyuréthanes occupent une place privilégiée dans le domaine des polymères, en raison de leurs propriétés et domaines d'applications.

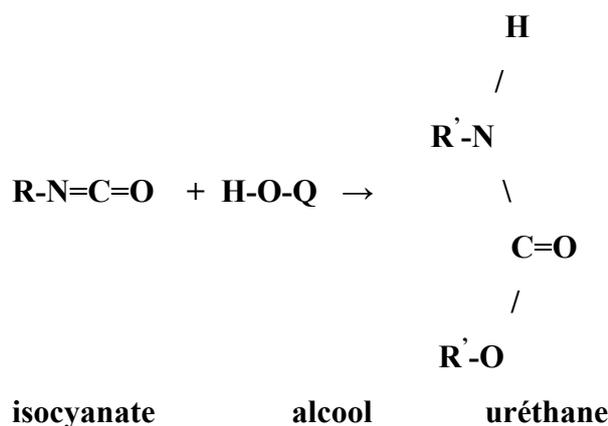
La mousse de polyuréthane est l'isolant le plus efficace et le plus performant disponible sur le marché. Elle procure un rendement supérieur à tous autres types d'isolant. [61, 62].

Elle présente la particularité d'être l'un des produits plastiques actuels que le transformateur moule directement à partir de monomères (les autres matières étant utilisées essentiellement à partir de polymères) [63]

Grâce à leurs caractéristiques et à la relative facilité de leur mise en œuvre, Les polyuréthanes, sont des produits dont l'évolution n'est pas encore terminée.

II- Généralités sur les mousses de polyuréthane :

Un polyuréthane est un polymère d'uréthane, c'est une molécule organique. On appelle uréthane, ou plus couramment « carbamate », tout composé produit par la réaction d'un isocyanate et d'un alcool selon la réaction de base suivante [64] :



Wurtz utilisait la réaction uréthane pour caractériser un glycol par action sur un isocyanate depuis 1849 [65].

Juste avant la seconde guerre mondiale, Otto Bayer a étudié les diverses réactions des glycols sur les isocyanates. Au 19e siècle, la formation d'uréthanes, suite à la réaction d'isocyanates et d'alcools, bien que connue, n'était alors qu'une curiosité de laboratoire. Ce n'est pas avant les années trente que des chercheurs, dont Otto Bayer et ses associés, ont découvert le potentiel commercial des polyuréthanes obtenus par polyaddition de polyisocyanates et de polyols, Otto Bayer découvrit comment faire un plastique utilisable, exempt de polyisocyanate et polyol en 1937 [66].

Ses objectifs étaient d'obtenir des fibres synthétiques, puis des élastomères en substitution du caoutchouc naturel. Dans un premier temps, il s'agissait de produits non expansés. Lorsque fût mise en évidence la réaction d'expansion par action de l'eau sur un isocyanate, les recherches, menées aux États-Unis par Du Pont de Nemours, Wyandotte, et en Europe par ICI et Bayer, aboutirent à la réalisation de mousses souples et rigides.

Dans les années 1955-1965 apparurent les mousses souples en bloc et moulées et les mousses rigides pour isolation. Dans un premier temps, l'isocyanate utilisé était le TDI (toluène diisocyanate).

La période de 1965 à 1980 fut marquée par un fort développement avec l'apparition des mousses à base de MDI (diphénylméthanediisocyanate). L'industrie française était représentée par Produits Chimiques Ugine Kuhlmann et Rhône Poulenc puis à travers des filiales de groupes

américains et allemands. C'est à cette époque qu'apparurent les premières mousses rigides structurales, les produits d'agglomération, les mousses antichoc à peau, etc.

La crise pétrolière des années 1980 amena une grande restructuration. Les producteurs de pétrole devinrent les principaux acteurs de ce marché en raison de leur possession de l'oxyde de propylène. De 1980 à nos jours sont apparues les mousses structurales dites RIM (réaction injection moulage), qui sont utilisées pour les pièces automobiles (pare-chocs, éléments de carrosserie) [61].

III-La mise en œuvre des polyuréthanes :

Les mousses de polyuréthane résultent de la réaction chimique d'un polyisocyanate avec des groupements ayant un hydrogène mobile, principalement des groupements hydroxyles. Cette réaction exothermique peut s'accompagner d'un dégagement gazeux, qui permet une expansion plus ou moins marquée de la mousse. D'autres réactions permettent d'obtenir des réseaux plus ou moins structurés. Ces réactions facilitées par des catalyseurs s'effectuent rapidement et à température ambiante, ce qui permet des cycles rapides de production, en grandes quantités.

Les polyuréthanes sont des matériaux dont les performances sont très variées selon les associations chimiques que l'on réalise, on trouvera aussi bien des variétés thermoplastiques que les variétés thermodurcissables ou élastomériques [67]

Cette facilité des polyisocyanates à réagir pour donner des polyuréthanes, et également des polyurées, permet une très large gamme d'applications s'accompagnant d'une grande variété de duretés et de masses volumiques.

Cela va de produits très souples et légers (dossiers d'ameublement) à des produits de hautes caractéristiques mécaniques (élément de cœur artificiel, pièce structurale d'automobile), sans oublier les peintures et adhésifs. Les mousses souples (légèreté et souplesse) et les mousses rigides (rigidité et bonne isolation thermique) constituent les tonnages les plus élevés de ce polymère. D'autres applications couvrent tous les secteurs de la vie industrielle et domestique.

IV-Matières premières rentrant dans la formulation des polyuréthanes :

1- Les isocyanates :

Parmi les isocyanates les plus utilisés pour la fabrication des mousses de polyuréthane on trouve les isocyanates aromatiques, plus au moins réactifs selon leur structure et leur degré de purification ce sont essentiellement :

Le diphenylméthanediiisocyanate (MDI) et ses homologues supérieurs largement utilisés pour la fabrication des mousses rigides (mousses pour isolation thermique).

1-1 Les isocyanates aromatiques (HDI ,IPDI) :

Ils sont réservés aux produits ne devant pas jaunir au cours du vieillissement (peintures) [67]

On utilise un mélange MDI +TDI pour les mousses haute élasticité ou haute résilience [68] Les isocyanates aliphatiques très toxiques et de prix élevé sont réservés aux applications devant résister à la lumière.

1-2 Toluènediiisocyanate (TDI) :

Le composé de base est le toluène. Il subit une opération de nitration puis l'action du phosgène COCl_2 permet l'obtention du groupement réactif.

Le processus de fabrication permet l'obtention d'un mélange d'isomères dans le rapport 80/20 :

- 80 % molaire de TDI-2,4, c'est-à-dire avec une position *para* réactive et une *ortho* peu réactive ;
- 20 % molaire de TDI-2,6, c'est-à-dire avec deux positions *ortho* peu réactives.

C'est un produit très fluide ($h = 3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) avec une odeur très forte.

Ces produits peuvent être utilisés séparément ou en mélange. Ce sont des liquides bouillant à 106-107°C sous pression atmosphérique, mais ayant des points de solidification entre 5°C et 21° C, suivant la teneur en isomère : 2-6

Point d'inflammation : 127°C.

Ils sont surtout employés dans la fabrication des mousses à base de polyesters ou de polyéthers. [69]

1-3 Le diphenylméthanediiisocyanate (MDI) :

Le MDI pur est le diphénylméthanediiisocyanate-4,4'. Il est peu stable à température ambiante et fond à 38 °C. Il dimérise à faible température et précipite, ce qui rend son stockage difficile et nécessite la réalisation de produits modifiés. Il sert surtout à la fabrication des élastomères de polyuréthane par réaction avec des polyesters, à base d'acide adipique et de tri-éthylène-glycol . En raison de sa faible tension de vapeur, il agit moins sur l'organisme que les précédents. [69]

Le produit le plus courant est le MDI brut avec n voisin de 2,7. Il s'agit d'un produit brun visqueux . Il nécessite des opérations de réglage de fonctionnalité, réactivité et viscosité. Chaque variété de MDI est spécifique à une application bien définie.

2-Les polyols (polymères poly-hydroxylés) :

Un polyol est défini par deux paramètres principaux :

- **-Nombre de groupements réactifs intervenant dans la réaction :**

Il s'exprime sous la forme d'indice d'hydroxyde I_{OH} , ou le nombre de fonctions OH par kilogramme de produit f_{OH} /kg.

- **-Fonctionnalité**

Nombre de fonctions réactives : 2 pour un diol, 4 pour un quadrol.

L'affinité du groupement isocyanate avec les atomes d'hydrogène et la possibilité industrielle d'obtenir des produits hydroxylés conduisent à l'utilisation d'une grande variété de polyols pour la formation du réseau uréthane.

Deux types de polyols sont couramment utilisés dans la chimie des polyuréthanes :

Les polyéthers.

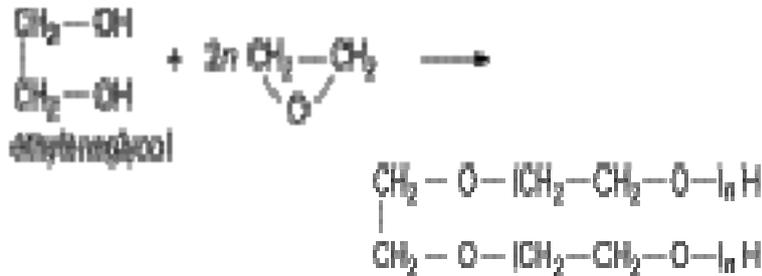
Les polyesters.

2-1 Les polyols polyéthers :

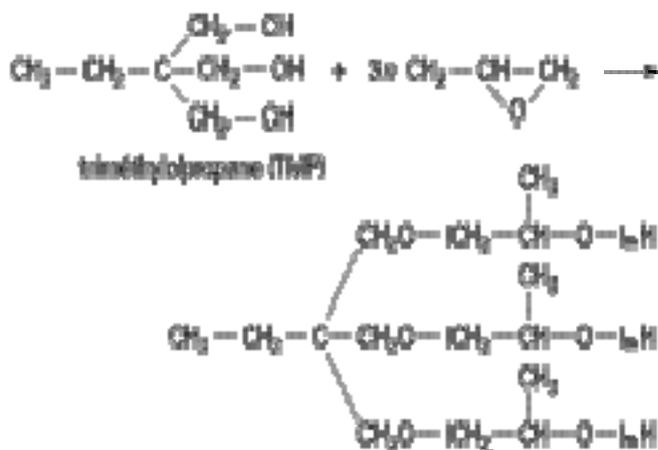
Ce sont les polyols les plus utilisés, donnent des produits plus élastiques.) [67]

Les mousses de polyuréthane fabriquées à base des polyéthers résistent à l'humidité [68]

Exemples de polyéthers :



diol + oxyde d'éthylène

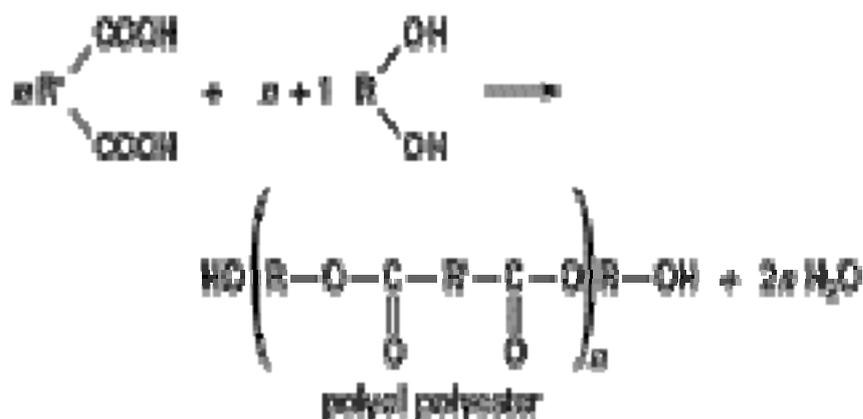


triol + oxyde de propylène

2-2 Les Polyols polyesters :

Pour certaines applications (fabrications des isolants ignifuges), il est nécessaire d'utiliser des composés ayant une bonne tenue à chaud et une bonne résistance à l'abrasion. L'emploi de polyols polyesters est alors recommandé. [61]

Il s'agit de produits résultant de la polycondensation de polyols sur des polyacides (ou leurs anhydrides).



Ils portent une meilleure tenue chimique, ils offrent une bonne résilience et une bonne tenue aux huiles, aux essences [68]. cependant leur principal inconvénient est la tendance à l'hydrolyse limitant la résistance dans des conditions sévères d'humidité.

3 Les Agents d'expansion :

3-1 L'eau

La particularité des polyuréthanes réside dans la réaction de l'eau sur l'isocyanate, qui libère du gaz carbonique et forme des fonctions urée. Cependant, la teneur en eau est limitée à la fois par l'exothermicité de la réaction et par la qualité du réseau final obtenu.

3-2 Les chlorofluorocarbones (CFC)

Jusqu'à dans les années 1990, l'expansion était assurée par un produit qui présente de grands avantages. Le trichlorofluorométhane CCl_3F .

Ce produit possède une température d'ébullition de $23,8^\circ\text{C}$ et une conductivité thermique de $7,8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à l'état gazeux.

3-3 Les chlorofluorocarbones hydrogénés HCFC :

En 1987, le retrait des CFC a été approuvé par plus de 175 pays. Cette transition est guidée par un accord international, soit le *Protocole de Montréal* relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone [70, 71].

L'apport d'un groupe méthyle permet de diminuer l'action sur la couche d'ozone.

Le plus utilisé dans le cas des mousses rigides est le HCFC 141b ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}_2$).

Sa température d'ébullition est de 32°C et il possède une conductivité thermique en phase gazeuse de $8,8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3-4 Le pentane :

Le pentane (C_5H_{12}) est sans effet sur la couche d'ozone. Cependant, il s'agit d'un produit inflammable, qui nécessite la réalisation d'installations antidéflagrantes. Sa conductivité thermique est de $14 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui donne des mousses avec un facteur d'isolation réduit à épaisseur égale, par rapport à l'emploi d'autres agents d'expansion.

4- Les Catalyseurs :

La formation de polyuréthanes et le dégagement de gaz carbonique ont lieu naturellement avec une vitesse de réaction assez lente. Il est nécessaire d'activer ces réactions, tout en évitant des réactions secondaires néfastes à la qualité du réseau. Il existe deux types de systèmes catalytiques.

4-1 Les catalyseurs aminés :

La présence d'un doublet électronique sur l'azote permet aux amines, principalement les amines tertiaires, de jouer un rôle primordial dans la formation du gel et de l'expansion. La formule devra être établie en cherchant l'obtention d'une réaction très fluide (répartition homogène dans le moule) et d'une polymérisation la plus rapide possible [72].

Les amines diffèrent selon :

- L'encombrement stérique ;
- La volatilité et l'odeur ;
- La longueur de la chaîne et la structure ;
- La solubilité dans le milieu.

L'amine la plus utilisée est la triéthylène diamine, ou diazobicyclo[2.2.2]octane, connue sous le nom commercial de DABCO.

Dans le domaine des mousses souples, on trouve aussi le bis-2-diméthylaminoéthyléther, Octoate stanneux [73].

Dans le cas des mousses rigides, l'amine la plus utilisée est la DMCHA (diméthylcyclohexyl amine).

4-2 Les catalyseurs métalliques :

Dans le cas des mousses dites classiques, il est nécessaire d'activer fortement la réaction uréthane. En effet, les polyols utilisés sont à faible teneur en OH primaires. On utilise pour cela des sels métalliques d'étain (Sn^{++}). Ce produit est utilisé à très faible concentration ; sa valeur conditionne la qualité de la mousse. L'inconvénient de ce produit est un manque de stabilité et une forte tendance à l'hydrolyse.

Dans le cas des mousses rigides , le sel d'étain utilisé est le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL) d'autres sels métalliques sont parfois employés (acétate de potassium, sels de calcium, etc.). [73]

5-Tensioactifs ou silicones :

Lors de la production de la mousse, un gaz est dispersé dans un liquide. Le produit doit être stabilisé pour éviter la réunion de bulles, ce qui ferait retomber la mousse (*collaps*).

Si la catalyse accélère la réaction et contribue à une stabilité chimique, les tensioactifs ou silicones jouent, eux, un rôle de stabilisation physico-chimique (interactions physiques avec la matrice). Durant la phase de réalisation de la mousse (expansion), on peut schématiser leur action :

- Nucléation et émulsification des produits, ce qui favorise le mélange des constituants ;
- Stabilisation du liquide en expansion (bulles) ;
- Dispersion des particules solides dans la matrice polymères ;
- Contrôle de l'ouverture des cellules.

Ce rôle est plus crucial dans le domaine des mousses souples, qui sont à cellules ouvertes [61].

6- Réticulants :

Le passage aux polyols très réactifs à la fois dans les mousses souples et dans les élastomères ne permet pas l'emploi de catalyseurs métalliques, qui sont trop puissants. Il est cependant nécessaire d'utiliser des réticulants . Ce sont des monomères mono ou difonctionnels, possédant des fonctions alcool ou amine. Leur rôle est double : ils réagissent avec l'isocyanate pour donner des liaisons qui relient les segments entre eux et apportent une plus grande stabilité du réseau. Dans le cas des amines (diamines), l'azote joue également un rôle catalytique. Ces produits à forte teneur en fonctions réactives consomment beaucoup d'isocyanates et sont souvent très hygroscopiques. Leur emploi doit donc être maîtrisé. Les principaux réticulants utilisés dans l'industrie des polyuréthanes sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les principaux réticulants utilisés dans la fabrication des mousses de polyuréthane

Nom	Fonctionnalité	Masse molaire (g · mol ⁻¹)	f_{OH} /kg ⁽¹⁾
Éthylèneglycol	2	62,07	32,22
Diéthylèneglycol	2	106,1	18,9
1,4-butanediol	2	90,1	22,2
Diéthanolamine (DEOA) ⁽²⁾	2	105	19
Triéthanolamine (TEOA) ⁽²⁾	3	149,19	20,1
Glycérine	3	92,07	32,57
Diéthyltoluènediamine (DETDA) ⁽³⁾	2	178,2	11,2
Méthylène-bis-4,4'- ortho-chloroaniline (MBOCA) ⁽⁴⁾	2	267	7,5

(1) Nombre de fonctions alcool par kilogramme de produit .
 (2) Les DEOA et TEOA sont très utilisées dans les mousses haute résilience.
 (3) La DETDA est utilisée dans les mousses structurales dites RIM.
 (4) Le MBOCA est utilisé dans les élastomères coulés.

7- Agents Ignifugeants ou regardants :

Les polyuréthanes sont des produits alvéolaires ayant souvent une masse volumique très faible. Comme tous les produits de ce type, ils sont inflammables.

Dans les formulations, on cherchera à améliorer le comportement au feu, en retardant ou en inhibant la propagation de la combustion. [74]

Ainsi on rajoute des additifs retardants pour améliorer le pouvoir ignifugeant de la mousse de polyuréthane [75].

La réaction de formation des polyuréthane est résumé sur la figure II.1 :



Fig. II.1 : schéma de réalisation de la mousse de polyuréthane [76].

V- Préparation des polyuréthanes :

Dans la préparation des polyuréthanes, on peut distinguer deux phénomènes [77]:

- La préparation de la résine.
- L'expansion éventuelle de celle-ci.

Dans le cas de matériaux cellulaires exemple les mousses rigides destinées pour l'isolation, ces deux phénomènes sont presque simultanés.

Les polyuréthanes se prêtent bien à la fabrication de produits expansés ou de mousses.

1- Mousses rigides :

Ces mousses présentent le matériau idéal lorsqu'il s'agit de remplir des cavités dans le but de l'isolation thermique (par exemple entre l'enveloppe intérieure et le carter extérieur d'un réfrigérateur ou l'isolation d'un tuyau métallique par expansion de mousse entre le tuyau et un chemisage en tôle) ou d'isoler des parois, même verticales, par des revêtements, lorsqu'il s'agit aussi de fabriquer des panneaux sandwichs.

Leur intérêt réside dans la facilité de mise en œuvre : coulée ou projection, et par la possibilité de pouvoir réaliser l'expansion à température ambiante.

Les mousses de polyuréthane rigide (PUR) sont utilisées depuis longtemps pour la réalisation de matériaux de structure et de revêtements divers [78,79].

Il n'y a pas de cuisson mais les moules doivent être préchauffés au moins entre 45-60°C. Selon le produit on trouvera la mise en œuvre manuelle, le moulage par injection réaction (RIM), la projection au pistolet [68].

Ces mousses rigides ont d'excellentes propriétés d'isolation thermique dans une large plage de température (-30 °C , +70 °C) .

La résistance chimique est bonne et l'accrochage pendant le moussage est satisfaisant sur le bois, béton, métal, céramique....

Les mousses rigides se rencontrent dans l'isolation thermique. En choisissant une expansion physique adéquate, On obtient des panneaux fabriqués en usine pour l'électroménager (réfrigérateur) le bâtiment ou des produits à mettre en œuvre sur place [remplissage d'espace creux en bâtiment ou projection sur murs, plafonds ...isolation de combles inaccessibles), Comme le montre la figure II.2:

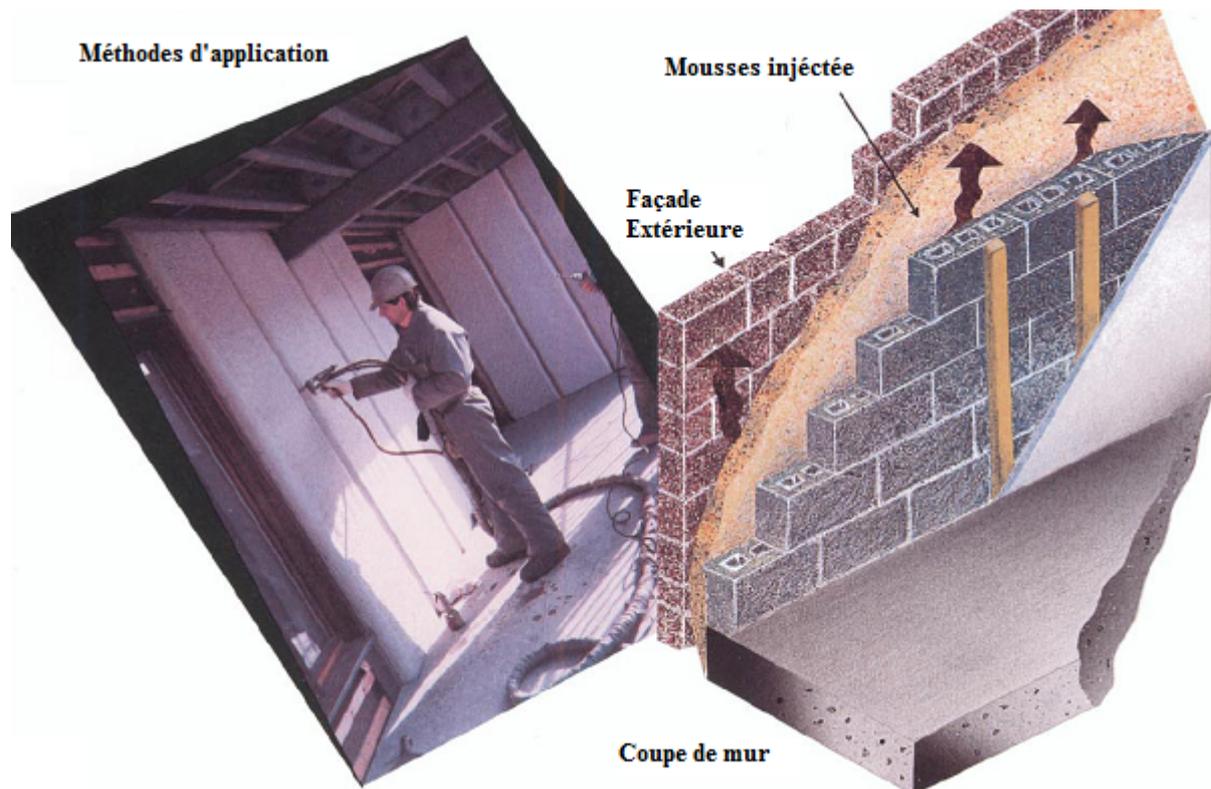


Fig. II.2: Méthode d'application de la mousse de polyuréthane injectée dans le domaine de l'isolation du bâtiment [80].

- **L'emballage :**

En moussant un PUR autour de l'objet à protéger dans un emballage rigide.

- **Le remplissage structural :**

En remplissant un espace libre entre deux plaques de structure, pour éviter par exemple l'entrée de corps indésirables (exemple : gouvernail de bateau, intérieur de planche à voile pour éviter à l'eau d'entrer) ou pour renforcer (rigidifier une pièce creuse).

- **L'ameublement :**

Les imitations bois (fausses poutres 60 Kg/m^3), faux bois ($200 \text{ à } 400 \text{ Kg/m}^3$) sont très répandues même si l'esthétique du résultat est discutable.

La technique utilisée pour les mousses rigides permet la réalisation de pièces avec peau intégrée et cœur cellulaire offrant rigidité, forte épaisseur, aspect, légèreté...ect. On fabrique ainsi des consoles d'ordinateurs, des boîtiers de télévision, des tables basses...

Les PUR, en utilisant une technique de mise en œuvre moins onéreuse, remplaceront le polystyrène ou l'ABS expansé pour de petites séries ou des pièces de grandes dimensions.

Sur le tableau II.1 sont illustrées les propriétés physiques d'une mousse rigide fabriquée en Belgique

Tableau II.2: Les propriétés physiques d'une mousse de polyuréthane rigide produite en Belgique [81] :

L'isolant polyuréthane TARECPUR 35 - 60 Kg/m3

Propriétés physiques générales:

Propriété	Norme	Unité	Valeur typique					
Densité nominale	(EN ISO 845) / (ASTM D 1622)	kg/m ³	35	37	40	42	50	60
Conductivité thermique à +10°C	(EN 12667) / (ASTM C 518)	W/m.K	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
Couleur			Crème	Crème	Crème	Crème	Crème	Crème
Proportion d'alvéoles fermées	(EN ISO 4590 méthode 1) / (ASTM D 2856 méthode B)	%	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95
Températures de service	Limite maximale	°C	+100	+100	+100	+100	+100	+100
	Limite minimale	°C	-180	-180	-180	-180	-180	-180
Résistance à la compression minimale à +23°C	Parallèle	kPa	190	210	250	270	370	500
	Perpendiculaire	kPa	120	130	160	190	250	340
Résistance à la traction minimale à +23°C	Parallèle	kPa	430	450	470	490	600	700
	Perpendiculaire	kPa	300	320	340	350	450	530
Stabilité dimensionnelle linéaire	(EN 1604) / (ASTM D 2126)							
	+93°C pour 24 heures	%	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
	-30°C pour 24 heures	%	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
	+70°C pour 48 heures et 95% HR	%	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Friabilité pour 10 minutes	(ASTM C 421)	%	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Coefficient de dilatation linéaire	(ASTM D 696)	m/m.K	40-70 x 10 ⁻⁶					
Absorption d'eau	(ISO 2896)	Vol %	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 5,0
Perméabilité à la vapeur d'eau	(ASTM E 96)	ng/Pa.s.m	≤ 5,5	≤ 5,5	≤ 5,5	≤ 5,5	≤ 5,5	≤ 5,5

2- Mousses semi-rigides :

Ce sont des mousses intermédiaires entre les qualités souples et rigides. La caractérisation essentielle de ces mousses est leur pouvoir amortissant. Elles peuvent être fabriquées en blocs continus et sont alors essentiellement à base de polyester. Découpées, elles servent à la confection de divers articles tel le rembourrage des pare soleil de voiture [69]. On les rencontrera avec ou sans peau intégrée, les mousses à peau intégrée (cœur cellulaire à peau compacte) permettent la réalisation directe de pièces d'aspect. On injecte un mélange avec un agent physique d'expansion. Les moules métalliques sont froids (20 à 30 °C) et leur inertie chimique empêche la gazéification de l'agent moussant (réalisation d'une peau compacte) alors qu'à cœur, la réaction exothermique favorise sa gazéification (température d'ébullition du produit dépassée).

On obtient ainsi des accoudoirs, planches de bord, volants automobiles [68].

- ✓ La densité des mousses semi-rigides varie de 30 à 90 Kg/m³.
- ✓ La résistance à la traction de 1,5 à 203 Kg/m³.
- ✓ L'allongement à la rupture de 70 à 85 %.
- ✓ L'élasticité au choc de 20 à 40 % [69].

La figure II.3 nous montre le comportement en compression de la mousse de polyuréthane

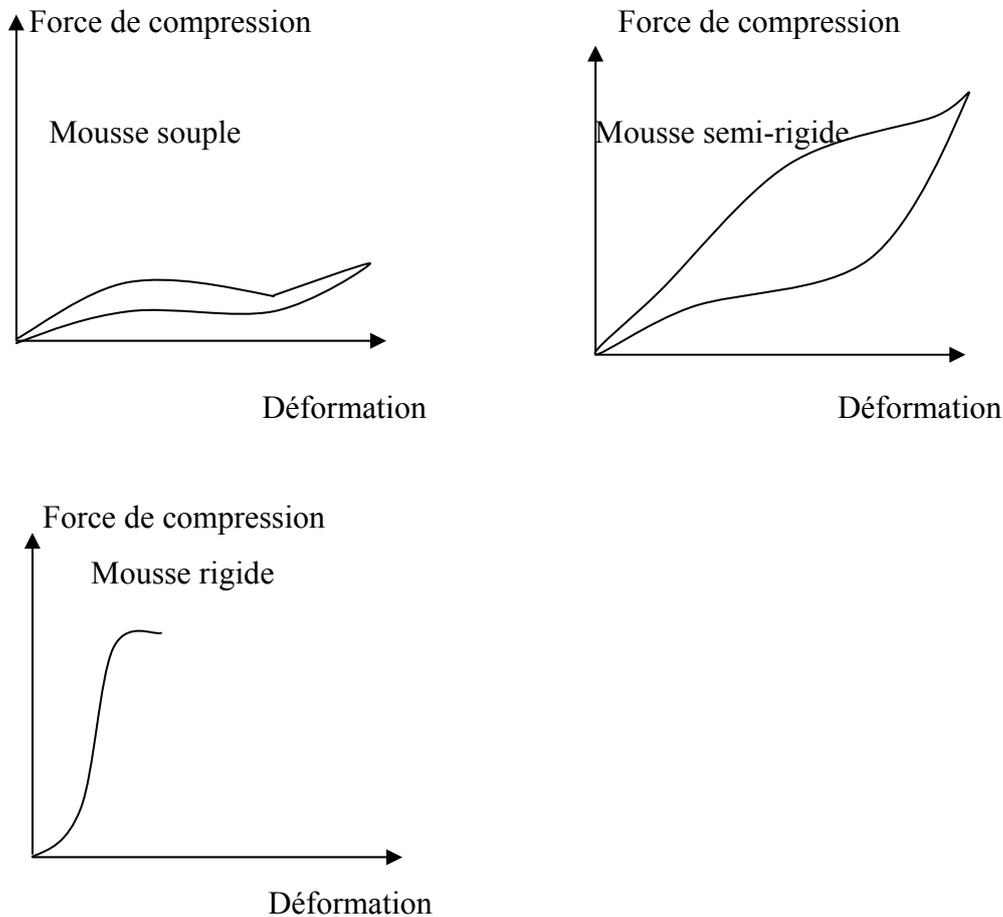


Fig. II.3: Comportement en compression de mousses PUR. ...) [68]

3- Mousses souples :

Parmi ces mousses on trouve les mousses souples en bloc ; leur masse volumique est de 10 à 60 Kg/m³. Les cellules sont en majeure partie ouvertes (95%). On les obtient à partir de polyesters ou de polyéthers et de TDI [73].

A la sortie de la tête de mélange, le produit est déposé sur une courroie transporteuse recouverte de papier. La montée de la mousse s'effectue alors que la courroie progresse (épaisseur maximale 1m). Ces mousses servent en automobile (sièges en mousses découpées), literie (matelas), ameublement, textile, (tissu avec mousse contrecollée) .

On peut trouver aussi les mousses souples moulées ; elles sont obtenues à base de polyéthers. Les moules métalliques défilent sous la tête doseuse de la machine de mélange. Le moule refermé est envoyé en étuve (8 à 20 min de 140 à 190 °C).

La mousse est démoulée. Ces mousses trouvent des applications dans le transport (sièges, accoudoirs, appuie-tête pour train, voitures, avions...) dans l'ameublement (fauteuils) dans les loisirs (jouets, poupées, ours, intérieurs de chaussures de ski) [68]. Le tableau ci-après résume le coefficient thermique pour différents types de mousses :

Tableau II.3 : Coefficient d'isolation thermique pour différents matériaux

Isolant	Coefficient d'isolation (Kcal/m ² /h/°C/m)
Mousse rigide de PUR (expansée au N pentane).	0.014-0.018
Mousse rigide de PUR (expansée au CO ₂)	0.025-0.30
Mousse rigide urée formol	0.032
Mousse rigide Polystyrène et phénolique	0.034
Laine de verre et de roche	0.035
Liège expansé	0.037
Aggloméré fibres minérales	0.040
Bois aggloméré	0.055

4- Les élastomères coulés :

Se sont des élastomères coulables à froid avec un polyol à longue chaîne. Généralement ces PUR sont chargés : Kaolin talc, oxyde de titane, noir de carbone. On les trouve en mono ou bicomposant.

La température maximale d'utilisation du produit final sera de 70 à 110°C. L'adhérence avec le bois, l'acier ou le verre sera bonne si on utilise une couche primaire d'adhérence en PUR. L'exposition aux UV entraîne une légère dégradation. On trouve leur application comme joints d'étanchéité, revêtement de sols sportifs (pistes), envers de tapis...

5- Les élastomères thermoplastiques :

Ces élastomères sont obtenus en chaînes linéaires à partir d'un isocyanate et d'un polyester. Ces produits se mettent en œuvre comme tous thermoplastique : l'injection, l'extrusion, le calandrage, la compression. Ces élastomères recyclables serviront à confectionner des engrenages bandages de roues de patin à roulettes, joints, talons de chaussures, chaussures de skis... En solution à 20% dans le diméthylformamide, on réalise des enductions de tissus pour les rendre imperméables.

6- Les élastomères microcellulaires :

Ces élastomères à fines cellules ont des densités de 0,5 à 0,9 . On favorise dans ce cas les liaisons uréthannes et urée.

L'agent d'expansion sera l'eau pour les élastomères à peau intégrée. La fabrication de semelles de chaussures ou de pare chocs de voiture se fera par RIM (Réaction Injection Modeling) .qui est un procédés de mise en forme des matériaux synthétiques polymériques à partir d'au moins deux composés chimiques liquides, réagissant très rapidement et qui sont mélangés sous haute pression et à contre –courant [69].

7- Peintures –verniss :

L'application de polyuréthane sur les simili-cuir vinyliques empêche la migration du plastifiant et permet ainsi de conserver la souplesse de l'enduit .En peintures les résines de polyuréthane présentent plusieurs avantages ; faible température de cuisson : (quelques heures à 60° C, deux heures à 120 °C).

Variation des propriétés, grâce à la diversité des formules permettant souplesses, dureté, élasticité, ect.

Adhérence exceptionnelle, stabilité au froid, résistance aux alcalis et aux solvants, facilité de pigmentation [68].

Dans le tableau II-4 sont résumés les différents types de mousses de polyuréthane pouvant être fabriquées à partir d'isocyanates :

Tableau II.4 : Différents types de polyuréthanes fabriqués à partir d'isocyanates :[82]

Diisocyanates et polyisocyanates utilisés dans les applications de polyuréthane	Champs d'application
TDI, PMDI	Mousse souple par extrusion et moulage
TDI, PMDI	Mousse rigide, collage sur place
PMDI	Mousse rigide, moulage, extrusion et vaporisation
PMDI, HDI	Liant
MDI et PMDI	Élastomères Moulage par injection
MDI, TDI, NDI, HMDI, TMXDI Prépolymères	Élastomères Moules d'élastomères
HDI, TDI et IPDI Polyisocyanates et HMDI Polyisocyanates	Revêtements Peinture à deux composants
MDI, TDI,	Revêtements flexibles à une composante, apprêt et scellant
PMDI	Mousse rigide de structure

D'après une étude de l'[Ademe](#) [l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, de France] , l'emploi des polyuréthanes se répartit comme le montre la figure II.4 :

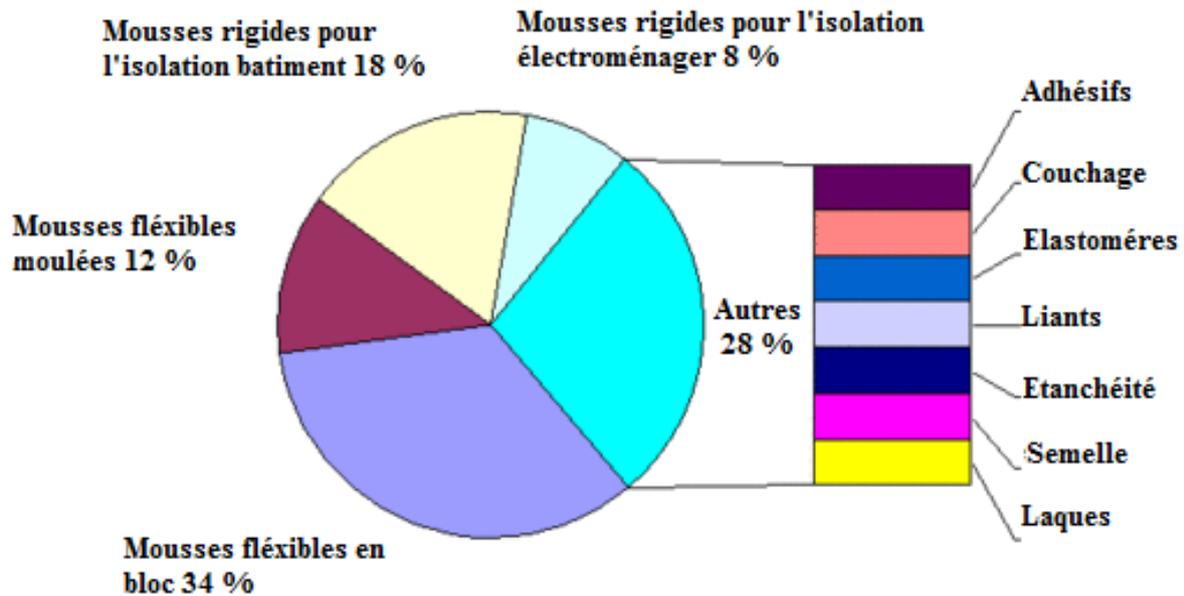


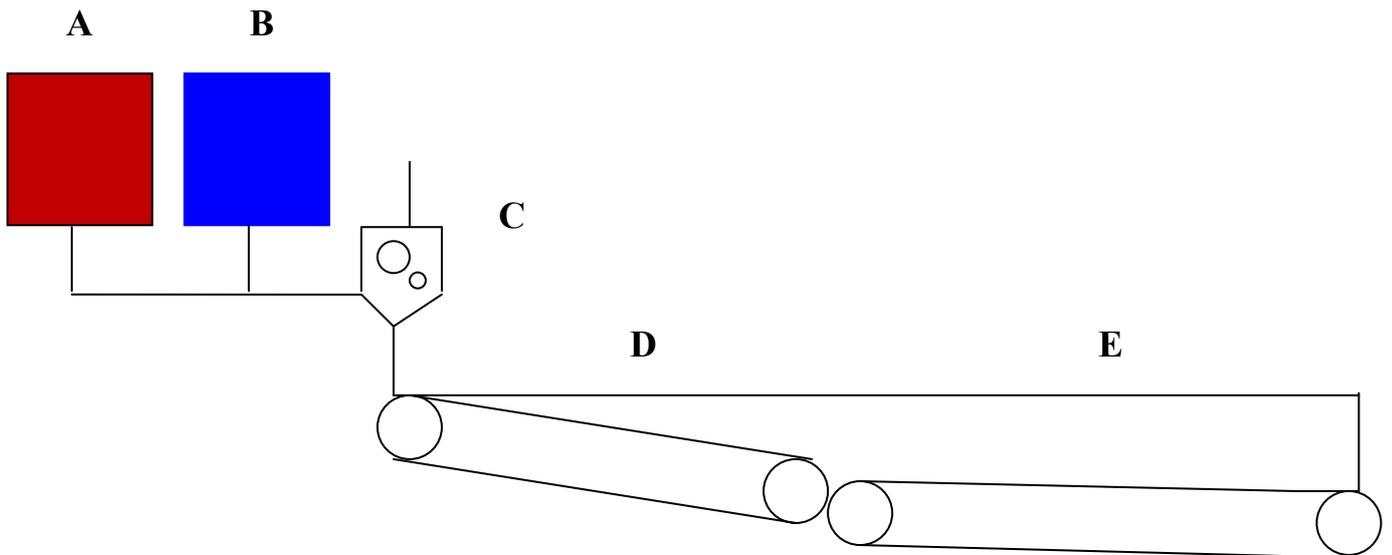
Fig. II.4: Principaux emplois des mousses des polyuréthanes.

Les polyuréthanes sont aussi utilisés en haute densité comme barrière pour prévenir le contact entre les différents polluants et l'environnement [83].

VI- Procédé de fabrication des mousses de polyuréthane :

La fabrication des mousses de polyuréthanes rigides ou souples a demandé la mise au point d'un procédé particulier qui a été adapté à la production de produits alvéolaires à propriétés mécaniques élevées : le moulage par réaction RIM (Réaction Injection Modeling) [84]

Le RIM a à son tour engendré le PRIM qui concerne les mêmes produits mais renforcé par des fibres. Dans tous les cas le principe est le même, il faut doser soigneusement les composants liquides ou pâteux, les mélanger rapidement jusqu'à parfaite homogénéité et les couler ou les injecter dans la cavité à remplir. La figure II.5 montre le procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane



A : Isocyanate

B : Polyol

C : Tête mélangeuse

D : Tapis roulant incliné

E : Convoyeur

Fig. II.5: Mousse de polyuréthane fabriquée en bloc continu.

VII-Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de mieux connaître les mousses de polyuréthane, les matières premières rentrant dans leur recette de préparation ainsi que les diverses applications que peuvent trouver ces matériaux.

La mousse de polyuréthane faisant objet de notre étude est une mousse rigide destinée pour l'isolation thermique des réfrigérateurs petit model fabriqués à l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager (ENIEM) de TIZI-OUZOU. Les différentes recettes utilisées pour sa préparation sont données en **annexe 1**.

Chapitre III
Les isocyanates

I-Introduction:

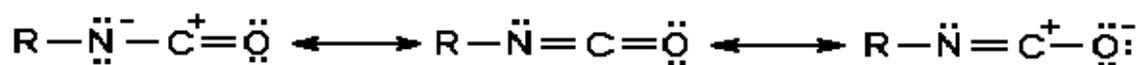
Les isocyanates sont des molécules organiques caractérisées par une ou plusieurs fonctions NCO [85]. Au cours de la deuxième guerre mondiale, en Allemagne, un premier isocyanate, le diisocyanate de toluène (TDI), a été produit industriellement. Ce dernier servait à la fabrication de mousse de polyuréthane selon un procédé développé par I.G. Farben . En 2000, plus de 3 millions de tonnes d'isocyanates ont été produites à travers le monde et cette quantité ne cesse d'augmenter [86].

Aujourd'hui encore, la grande majorité des isocyanates produits servent à la synthèse de polyuréthanes. Ces polymères entrent dans la composition d'une multitude de matériaux dont des peintures industrielles, des mousses souples pour le rembourrage, des mousses rigides pour l'isolation et des élastomères [87,88].

II-Classes d'isocyanates :

Les isocyanates peuvent être classés selon le nombre de groupements NCO qu'ils contiennent.

La représentation des trois formes de résonance du groupement isocyanate est donnée dans l'équation suivante :

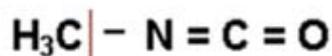
**I-Les monoisocyanates :**

Les monoisocyanates, ne contiennent qu'une seule fonction isocyanate « NCO » telle qu'illustrée par les trois formes de résonance ci-dessus. Les monoisocyanates sont utilisés comme intermédiaires dans des synthèses organiques [89].

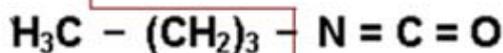
À grande échelle, ils servent à la production d'herbicides, d'insecticides et de médicaments pour les diabétiques [90].

- Exemples de monoisocyanates :

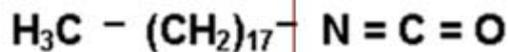
isocyanates de méthyl (MIC)



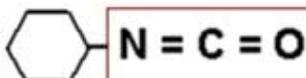
isocyanates de Butyl normal (nBU)



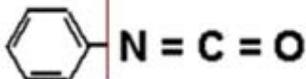
isocyanates d'octadécyl (ODI)



isocyanates de cyclohexyl (CHI)



isocyanates de phényl (CHI)



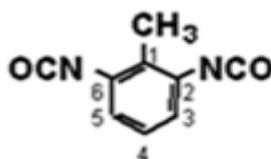
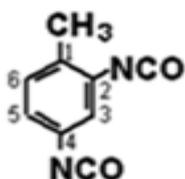
2- Les diisocyanates :

Ce sont les diisocyanates, caractérisés par deux fonctions **NCO**, qui sont les plus répandus dans l'industrie. Leur double fonctionnalité permet la polymérisation par polyaddition et ainsi la production de polyuréthanes. Ce sont les substances les plus simples pouvant réagir ensemble ou avec d'autres, pour former des polymères d'isocyanates. Ces petites molécules sont aussi appelées monomères. Au Québec, seuls les monomères sont réglementés [90].

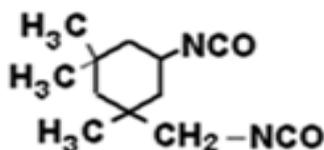
- Exemples de diisocyanates :

Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) $O = C = N - (CH_2)_6 - N = C = O$

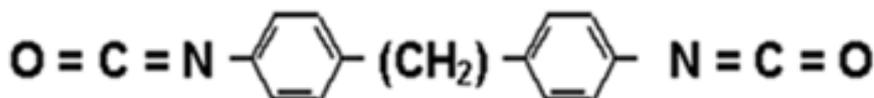
Diisocyanates de toluène (isomères 2,4 et 2,6) TDI



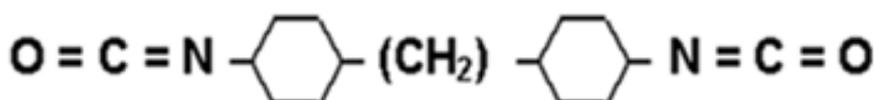
Diisocyanates d'isophorane (IPDI)



Diisocyanate 4-4 Diphénylméthane MDI



Diisocyanate 4-4 dicycloxéylméthane (HMMDI)

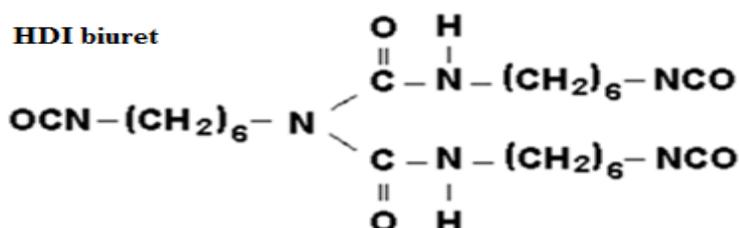


3-Les polyisocyanates :

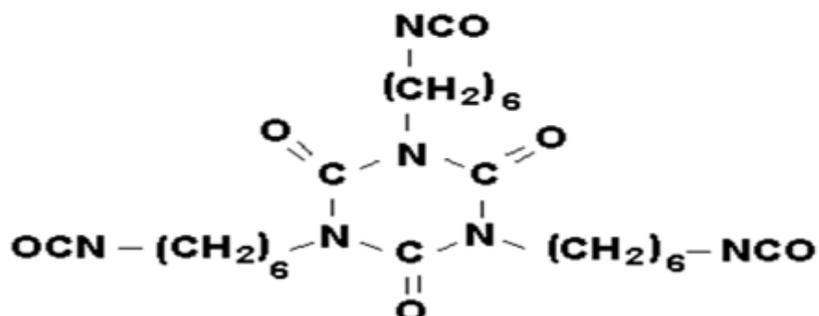
Ces produits contiennent au moins trois fonctions « NCO ». Ils sont souvent appelés prépolymères et contiennent plusieurs fonctions libres d'isocyanates. Les prépolymères peuvent être classés en deux catégories, soient les homopolymères et les oligomères. Les homopolymères sont composés du même monomère, alors que les oligomères sont fait d'homopolymères et de produits de la condensation de différents isocyanates et additifs, qui ne sont pas nécessairement tous des isocyanates.

Les produits d'usage industriel sont souvent composés d'un mélange d'isocyanates sous formes monomère et oligomère (polyisocyanates). La proportion de ces deux formes varie selon l'utilisation du produit et des différents procédés. Par exemple, les bases utilisées dans la peinture automobile, composées principalement de HDI, contiennent normalement moins de 1 % de monomères, tandis que les bases commerciales de MDI, servant à différentes applications, peuvent contenir une proportion de MDI monomère variant de 25 % à 75 % [90].

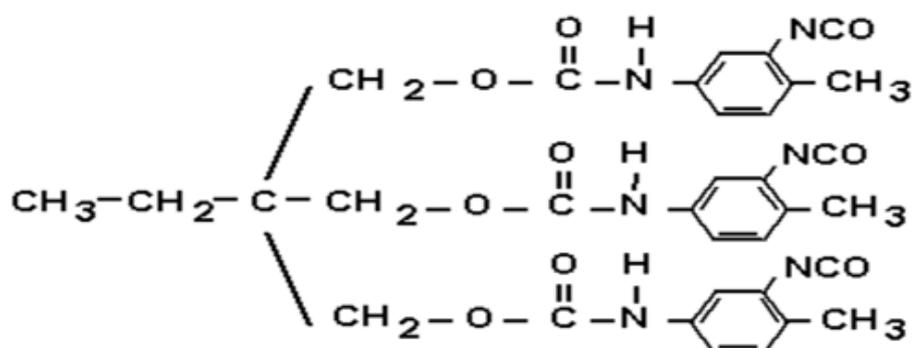
- *Exemples de polyisocyanates :*



Anneau isocyanates de HDI



Prépolymères de TDI (addition de TDI et TMP)



*III-Les Propriétés des isocyanates :**1-Les propriétés physiques :*

Les isocyanates se présentent sous forme de liquide incolore, très volatile, d'odeur acre, leurs vapeurs sont lacrymogènes.

Le 4-4 MDI se présente sous la forme de cristaux blancs ou jaunes pâles d'odeur légère de moisi.

Le TDI ainsi que chaque isomère se présente sous la forme d'un liquide incolore ou jaune pâle d'odeur piquante et pénétrante détectable à de faibles concentrations (de l'ordre de 1 ppm).

Ces deux composés (4,4 MDI et TDI) sont pratiquement insolubles dans l'eau qui les décompose mais sont solubles dans de nombreux solvants organiques : acétone, hydrocarbures benzéniques et chlorés.

Le PMDI se présente quant à lui sous la forme d'un liquide visqueux de couleur ambre foncée, c'est le produit utilisé dans l'industrie faisant objet de l'étude du présent travail.

Le HDI se présente sous forme d'un liquide incolore ou légèrement jaunâtre , volatil d'odeur piquante , pratiquement insoluble dans l'eau au contact de laquelle il se décompose. il est soluble dans de nombreux solvants organiques , en particulier le monochlorobenzène et l'ortho-dichlorobenzène.

Le tableau III.1 résume les principales caractéristiques physiques des isocyanates.

Tableau III.1: Les principales caractéristiques physiques des isocyanates [91, 92, 93] :

Masse molaire	250,26 (4-4 MDI)	174 ,16(TDI)	168,2(HDI)
Point de fusion	4-4 MDI : 39 à 43°C (selon la teneur en autres isomères) 2,4 MDI : 34 à 38 °C PMDI : 55°C (POUR 50 % de 4-4 MDI)		-67°C
Point d'ébullition	> 300 °C (4,4 MDI et PMDI) avec décomposition préalable	250 °C (TDI et 2,6 TDI)	112 °C sous 667 Pa
Densité	1,325 (4-4 MDI) 1,238 (PMDI)	1,22 (TDI et isomères)	
Densité de vapeur (air =1)	8,5	6 (TDI et isomères)	6
Tensions de vapeur à 20°C	4-4 MDI : < 0,002 Pa 2,4 MDI : 0.0014 Pa PMDI : < 0,005 Pa	TDI : 1,3 à 2 Pa à 20°C 2,4 TDI : 1,3 Pa à 20°C 2 ,6 TDI : 2 Pa à 20°C	1.4 Pa à 20° 133 Pa à 81.5°C 399 Pa à 102°C 1333 Pa à 127°C
Point d'éclair	211°C (4-4 MDI) 208 °C (PMDI)	127 °C en coupelle fermée (TDI et isomères)	135 °C en coupelle ouverte
Température d'auto inflammation	> 600 °C (4,4 MDI et PMDI)	> 600 °C (TDI et isomères)	454 °C (TDI et isomères)
Point de solidification		TDI : 10 à 14°C 2,4 TDI : 19,5 à 21,5°C 2 ,6 TDI : 18,3 °C	
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)			
Limite inférieure		0,9 (2,4 TDI)	
Limite supérieure		9,5 (2,4 TDI)	

A 25°C et 101,3 K Pa, 1 ppm= 7,12mg/m³

2-Les Propriétés chimiques :

Les isocyanates sont des composés très réactifs, ils polymérisent quand ils sont à l'état pur, en présence de divers catalyseurs, la réaction est exothermique, relativement lente en dessous de 20°, elle peut devenir violente à des températures plus élevées ou en présence d'acide ou de bases.

Le MDI (annexe 2), TDI se décomposent rapidement vers 275 °C avec émission de vapeurs toxiques d'oxyde d'azote. Ils s'hydrolysent au contact de l'eau avec formation de polyuréées solides et insolubles et de dioxyde de carbone gazeux pouvant conduire à une surpression dans les récipients fermés d'où l'intérêt du contrôle de la température lors de la manipulation et stockage du produit. Les acides, alcools, amines et les bases (soude par exemple) réagissent facilement avec le MDI : cette réaction s'accompagne avec une augmentation de la température, elle peut être violente à des températures élevées. Le MDI liquide peut attaquer certains types de plastiques et de caoutchouc [91,92].

Le HDI se décompose au dessus de 255°C avec émission de produits nocifs. En particulier des vapeurs nitreuses. Il est sensible à l'humidité et réagit lentement avec l'eau en forme du dioxyde de carbone gazeux et des polyuréées solides et insolubles. Cette réaction peut être la cause d'une élévation dangereuse de pression dans les récipients fermés.

Les produits qui possèdent un hydrogène actif, notamment les alcools réagissent avec le HDI. La réaction catalysée par la présence des produits basiques peut devenir violente. Les métaux usuels ne sont pas attaqués par le HDI [93].

IV-Fabrication des isocyanates :

Différents procédés servent à produire les isocyanates ; on décrit ci –après le procédé de fabrication d'un type de ces derniers à savoir les diisocyanates de diphenylméthane polymérique :

1-Fabrication du PMDI :

Un schéma de procédé en deux étapes quasi-universel s'est imposé qui comporte (Figure III.1) :

- La condensation du formaldéhyde avec l'aniline qui conduit à la formation d'un mélange de polymères de polyphénylamine (PMDA), produit réputé plus écotoxique que le MDI lui-même
- Puis la phosgénéation du mélange précédent qui donne le produit technique PMDI [94].

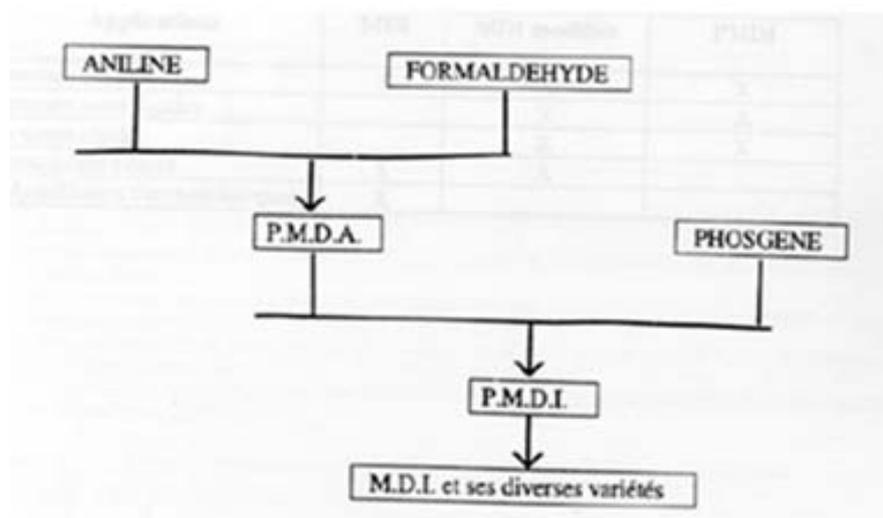


Fig. III.1 : Schéma du procédé de fabrication du PMDI.

Ce schéma fait clairement apparaître que la fabrication des diverses qualités de MDI passe par le produit technique PMDI. Il fait par ailleurs apparaître des similitudes (étape de phosgénéation notamment) avec la fabrication du TDI [94].

V-Domains d'utilisation des isocyanates :

On dénombre 8 grands secteurs d'activités industrielles utilisant les isocyanates, qui sont, par ordre d'importance décroissante :

- ✚ La fabrication des matériaux plastiques cellulaires rigides (mousses polyuréthanes et polyisocyanurates)
- ✚ La fabrication des matériaux plastiques cellulaires semi-rigides (polyuréthanes)
- ✚ La fabrication d'adhésifs spéciaux (industrie du bois...)
- ✚ Les élastomères (semelles de chaussures, rouleaux d'impression...)
- ✚ La fabrication de produits de protection de surface (peintures, vernis, enduits façades)
- ✚ Produits de jointoiement (connexions électriques)
- ✚ Polyuréthanes thermoplastiques (chaussures de ski, gainage de câbles électriques tuyaux...)
- ✚ Fibres (Spandex)

Une source BASF indique une répartition des utilisations selon la forme de MDI produite comme le montre le tableau qui suit.

Tableau III.2: Application des MDI selon la forme commerciale. [94]

Applications	MDI	MDI modifiés	PMDI
Mousses souples	X	X	X
Mousses semi-rigides		X	X
Mousses rigides		X	X
Elastomères coulés	X	X	
Polyuréthanes thermoplastiques	X		

VI-Exposition professionnelle aux isocyanates :

En milieu de travail, les isocyanates peuvent être inhalés sous formes de vapeurs ou d'aérosols (liquides ou solides) et ainsi agir sur différentes sections du système respiratoire [95]. Ils peuvent aussi être absorbés par la peau suite à un contact direct ou à l'absorption de vapeurs par les vêtements. Selon des expériences effectuées sur des rongeurs, l'absorption cutanée d'isocyanates pourrait induire des crises d'asthme [96].

Sous forme vapeur, les isocyanates franchissent facilement les voies respiratoires supérieures pour atteindre les alvéoles pulmonaires. Plus les isocyanates utilisés sont volatils, plus les risques d'exposition pour les travailleurs sont élevés. À titre d'exemple, la tension de vapeur du HDI à 25°C passe de 0,05 mm de Hg sous forme monomère [97] à 0,000075 mm de Hg sous forme de biuret [98].

Suite à leur mise en œuvre lors de différents procédés industriels, les isocyanates peuvent également se retrouver dans l'air sous forme d'aérosols. Ces derniers sont générés lors de procédés de pulvérisation ou suite à la condensation d'isocyanates sous forme vapeur. La profondeur de pénétration des aérosols dans le système respiratoire est déterminée par leur diamètre aérodynamique. Ainsi, seulement des particules avec un diamètre inférieur à 50 µm pourront franchir le larynx pour se rendre dans la trachée et les bronches alors que seulement des particules de moins de 10 µm pourront se rendre jusque dans les alvéoles comme le montre (la figure III.2) [99]. La littérature rapporte plusieurs cas d'asthme associés à l'inhalation d'aérosols à bases de prépolymère [100].

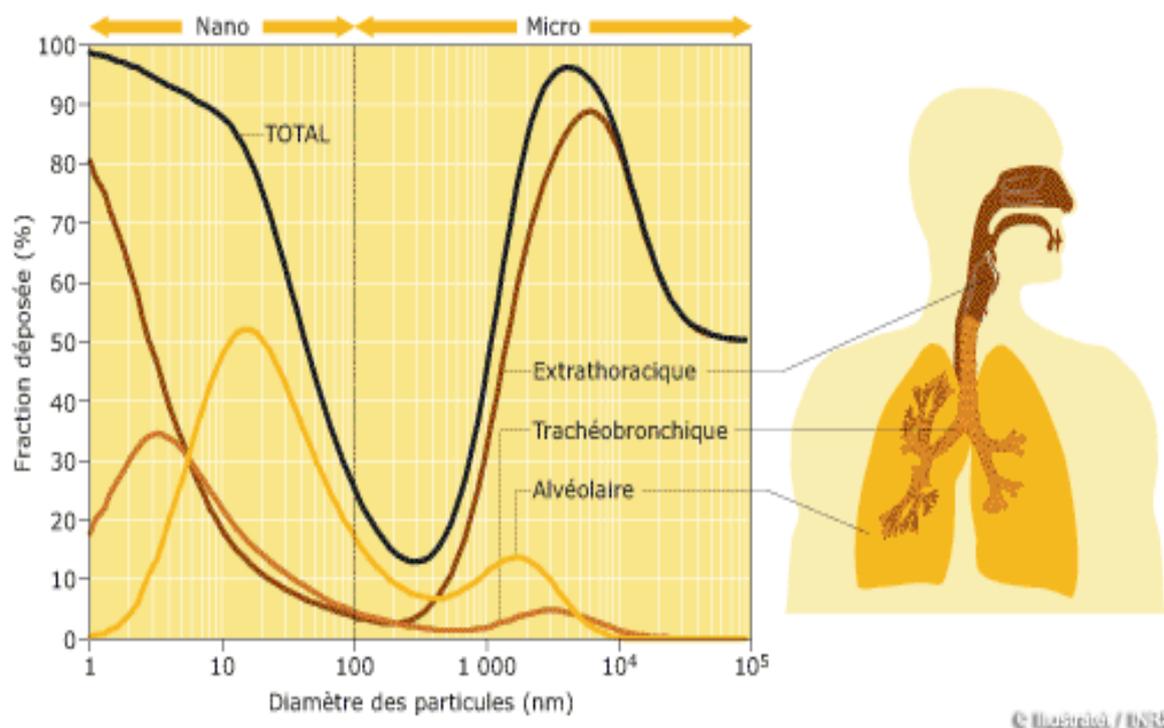


Fig. III.2 : Dépôt total et régional chez l'homme, en fonction du diamètre des particules inhalées [99].

VII- Normes d'exposition professionnelle aux isocyanates:

Les normes d'exposition visent à préserver la santé de la majorité des travailleurs pendant toute leur carrière. Celles-ci peuvent être exprimées de trois façons différentes en fonction de la période de pondération.

Ainsi, la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) correspond à l'exposition moyenne du travailleur au cours d'une semaine de quarante heures (40 h) à raison de huit heures de travail par jour. De son côté, la valeur d'exposition de courte durée (VECD) correspond à l'exposition moyenne du travailleur pour une période maximale de 15 minutes. Finalement, la valeur plafond d'exposition (VLE) est la valeur maximale d'exposition à ne pas dépasser même instantanément.

Au Québec, le Règlement sur la qualité du milieu de travail fixe les (VEMP) pour les monomères de HDI, de TDI et de MDI à 5 ppb (v/v), et pour le l'isocyanate de méthyl ,Me-i à 20 ppb (v/v). Malgré l'absence de norme spécifique, il est aussi mentionné que l'exposition aux bases de prépolymère doit être maintenue au minimum [101].

Aux États-Unis, les seuls diisocyanates réglementés par l'*Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) sont les monomères de MDI et de TDI avec des (VPE) de 20 ppb (v/v) [102].

Pour sa part, la Grande-Bretagne, par le biais du *Health and Safety Executive* (HSE), a exprimé ses normes en masse de fonctions NCO par m³ d'air de manière à englober tous les isocyanates dont les bases de prépolymère. La VEMP a ainsi été fixée à 0,02 mg (NCO) m⁻³ et la VECD, pondérée sur 15 minutes, à 0,07 mg (NCO) m⁻³ [103].

En Suisse les valeurs limites d'exposition aux isocyanates sont fixées comme suit [104] : VME isocyanate (monomères et prépolymères ; mesuré comme NCO total) 20 µg/m³ ; VLE : 40 µg/m³ en valeur instantanée à raison de 8 × 5 minutes par jour.

En France selon Le Règl. de l'Ont. 377/91, art. 1. l'exposition moyenne pondérée selon la durée, des travailleurs au toluène diisocyanate (TDI), au méthylène-diphénylisocyanate (MDI), à l'hexaméthylène diisocyanate-1,6 (HDI) ou à l'isophorone-diisocyanate (IPDI) doit être ramenée au niveau le plus bas qui soit pratique, mais ne dépasse en aucun cas la concentration dans l'air de 0,005 ppm ou de 0,2 µmole □ m³ [105].

Toutes les normes d'exposition énumérées précédemment ont comme limitation de ne pas discriminer les isocyanates à l'état vapeur des isocyanates sous forme d'aérosols. Les normes des isocyanates les plus utilisés dans l'industrie sont résumés sur le tableau ci-après.

Tableau III.3: Normes d'exposition des isocyanates ;MDI ,TDI ,HDI [106]

	MDI	TDI	HDI
TLV	0,005 ppm	0,005 ppm	0,005 ppm
DL50 (orale-rat)	31,6 g/kg	5,8 g/kg	738 mg/kg(pur) 10g/kg(polymère)
Plafond/STEL	0,02 ppm	0,02 ppm	0,02 ppm
Seuil olfactif	sup. au TLV (moisi)	0,4-2,4 ppm (doux, piquant)	0,01 ppm (fort,piquant)

VIII-Concentrations généralement rencontrées dans l'air des milieux de travail :

Une étude portant sur l'évaluation de l'exposition à l'isocyanate pendant l'application de la mousse de polyuréthane pulvérisée [107], a montré que les niveaux d'exposition, étaient tous bien au-dessus des 0,02 ppm exigés par le Ministère du travail comme plafond des expositions. Ils allaient de 0,115 ppm à 360 ppm. En fait, l'exposition la plus forte rapportée par le pulvérisateur dans les 15 premières minutes fut de 18 fois la norme [108].

Une étude de l'alvéolite aux isocyanates chez une couturière révèle que dans la majorité des cas les valeurs limites sont dépassées, en effet Sur la base des données expérimentales la collègue de travail de la patiente a procédé au marquage de pièces d'Alcantara .

Au cours des 90 minutes de prélèvement, les plus hautes concentrations d'isocyanates ont été mesurées par le capteur individuel situé dans la zone respiratoire de l'opératrice avec 32,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'analyse chromatographique a montré qu'il s'agissait presque exclusivement de diphenylméthane-4,4'- diisocyanate (MDI). Les valeurs enregistrées à faible distance des capteurs étaient nettement inférieures, de l'ordre de 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [109].

Une étude environnementale produite en 1988 dans les ateliers de carrosserie et de peinture, a permis de préciser l'exposition des travailleurs [110]. Des concentrations importantes d'isocyanates sous forme d'oligomère de HDI ont été retrouvées dans toutes les cabines (8cabines) à l'exception d'une seule dotée d'une ventilation verticale. Dans les trois cabines à ventilation verticale, les concentrations allaient de ND (<0.016 mg/m^3) à 1.68 mg/m^3 en oligomère aérosol de HDI et pour les monomères gazeux les concentrations étaient de l'ordre de ND (<0.002 mg/m^3) à 0.031 mg/m^3 .

Dans les cinq cabines à ventilation horizontale les concentrations variaient de 0.038 mg/m³ à 8.31 mg/m³ en oligomère aérosol de HDI et pour les monomères gazeux les concentrations allaient de 0.003 mg/m³ à 0.182 mg/m³ [111].

Une étude ayant pour objectif de détecter la présence des isocyanates dans un atelier de réparation de carrosserie révèle des concentrations assez importantes dépassant la norme exigée par la réglementation [112].

IX-Effets des isocyanates sur la santé :

L'accident le plus marquant illustrant le danger des isocyanates est survenu en 1984 dans une manufacture de pesticide située à **Bhopal en Inde**. Un réservoir contenant 41 tonnes d'isocyanate de méthyle a explosé suite au dégagement de dioxyde de carbone occasionné par une infiltration d'eau. L'émission d'isocyanate dans l'air a causé 1048 décès dans la population environnante [113]. Encore aujourd'hui, plus de 20 000 personnes demeurent handicapées suite à cet accident.

L'absorption se fait essentiellement par les voies respiratoires. L'emploi de ces produits en aérosols (peinture pulvérisée) favorise leur inhalation. L'absorption par voie cutanée fait encore l'objet d'une controverse. Les manifestations pathologiques sont dominées en fréquence et en gravité par des atteintes à l'appareil respiratoire.

Les isocyanates sont des molécules fortement réactives de par leur fonction « -N=C=O ». Ils peuvent réagir avec l'eau (H₂O) pour se transformer en amines, mais aussi avec d'autres groupes amines, alcools, composés sulfhydryle et acides carboxyliques. C'est ainsi qu'ils se lient avec les protéines sériques circulantes (albumine, laminine) et avec certaines protéines cellulaires, pour devenir des antigènes complets et déclencher une réaction allergique. L'élimination se fait essentiellement par les selles (50 %) ou par l'urine (15 %). Une certaine portion serait retenue plus longtemps dans l'organisme [114].

Les isocyanates, sont responsables d'importantes atteintes respiratoires en milieu professionnel rapportées dans de nombreuses publications. Il s'agit le plus fréquemment d'asthmes [115], mais aussi de syndrome de Brooks ou syndrome d'hyperréactivité des bronches (en anglais RADS) et d'alvéolites allergiques extrinsèques [116].

L'exposition survient soit en cours d'application, avant la polymérisation aboutissant à la formation du polyuréthane, soit par décomposition de ce dernier sous l'effet de la chaleur.

D'après une étude de cas dans le CHU Bretonneau en France, les isocyanates sont la première cause d'asthme chimique professionnel [117]. Une autre forme moins connue d'intolérance est constituée par les pneumopathies d'hypersensibilité (PHS). La première observation date de 1976 [118]. Depuis cette description initiale, seuls quelques cas individuels sporadiques ont été publiés. Parallèlement, alors que l'asthme aux isocyanates fait l'objet d'un tableau de maladie professionnelle (MP), les PHS aux isocyanates ne figurent dans aucun tableau [119].

D'après une étude réalisée à l'IRSST ; ces substances sont des irritants et des sensibilisants cutanés et pulmonaires dont la manifestation la plus sévère est l'asthme professionnel [120].

Une surexposition aux isocyanates peut aussi causer des dermatites, des conjonctivites, des intoxications aiguës et de l'hyperactivité asthmatique [121].

1- Pathologies Associées aux isocyanates :

1-1 Les effets irritatifs :

Tous les isocyanates sont des irritants de la peau (de la simple rougeur jusqu'à un dommage aux tissus), des muqueuses oculaires (une sensation de brûlure, un larmoiement, une conjonctivite et parfois jusqu'à un léger dommage à la cornée) et de l'appareil respiratoire (sécheresse ou douleur de la gorge ou du nez pouvant parfois aller jusqu'à une toux tenace).

Ces irritations des muqueuses ainsi qu'une dermatite de contact peuvent apparaître avec des concentrations de l'ordre de 0,05 ppm, quatre à huit heures après le début de l'exposition. Il est bien évident que ces problèmes vont également se manifester lorsqu'un travailleur est éclaboussé par ces produits. Lorsque l'irritation touche surtout les bronches, on parle de syndrome d'irritation bronchique.

A- Le syndrome d'irritation bronchique :

On reconnaît depuis 1985 un syndrome d'irritation bronchique aiguë attribuable à une très forte exposition (2 à 5 ppm), qui donne des symptômes ressemblant à ceux de l'asthme : c'est le Reactive Airway Dysfunction Syndrome, ou **RADS** [122]. Étant donné l'importance de l'exposition, tous les travailleurs exposés sont atteints. Il s'agit d'une brûlure des bronches qui se manifeste par d'importantes difficultés respiratoires (respiration sifflante).

B-La pneumonite :

Les conséquences de l'exposition des alvéoles pulmonaires aux isocyanates sont attribuables au phénomène d'inflammation : du liquide s'infiltré dans les alvéoles et le travailleur a l'impression de faire une bonne grippe : fatigue, essoufflement, toux et fièvre qui durent quelques heures. Dans les pires cas, on peut observer un véritable œdème pulmonaire avec détresse respiratoire.

1-2-Effets allergiques :

Lorsque les phénomènes allergiques se manifestent, surtout au niveau des bronches, on parle d'asthme professionnel, mais lorsqu'ils touchent davantage les alvéoles, on parle d'alvéolite allergique.

A-L'alvéolite allergique (alvéolite d'hypersensibilité) :

L'alvéolite allergique est une réaction inflammatoire des bronchioles terminales et des alvéoles que déclenche un mécanisme allergique. On en reconnaît une forme aiguë : une bonne grippe qui survient quatre à six heures après l'exposition et qui se caractérise par une fièvre, avec frissons et douleurs musculaires, accompagnés d'une toux et de difficultés respiratoires (de type oppression). Le tout rentre dans l'ordre en 24 à 48 heures de repos.

B- L'asthme :

Nous reprendrons ici la définition la plus récente, donnée par la Conférence canadienne de consensus sur l'asthme : *Affection des voies aériennes caractérisée par des symptômes persistants et paroxystiques (dyspnée, sensation d'oppression dans la poitrine, sibilances et toux), une obstruction variable du débit aérien, et une hyperréactivité bronchique à une variété de stimuli.*

De façon plus détaillée, dans le cas d'un asthme où des phénomènes allergiques sont en cause, on peut cerner trois mécanismes distincts qui contribuent à diminuer le diamètre des bronches. Premièrement, un œdème (enflure) de leur paroi, ensuite une contraction des muscles bronchiques et enfin, une sécrétion de mucus au centre des bronches.

- ***Asthme professionnel :***

Reprenons ici la définition la plus récente donnée par la Société canadienne de thoracologie pour l'asthme professionnel : *C'est un asthme provoqué par une exposition à un contaminant professionnel. Généralement, il s'agit d'un asthme d'installation nouvelle mais qui peut à l'occasion survenir chez des personnes déjà asthmatiques.*

De façon classique, lorsqu'un travailleur est exposé de façon répétée à des doses d'isocyanates relativement faibles (soit à partir de 0,003 ppm) habituellement sur une période de trois ou quatre ans, il peut développer une « sensibilité » aux isocyanates. Ceci veut dire que cet individu a développé les mécanismes allergiques qui vont répondre par la suite à une très faible exposition à cet agresseur (une dose dix fois plus faible que celle qui a conduit à la sensibilisation) [123].

On rapporte aussi des cas de sensibilisation sur quelques semaines lors d'expositions répétées à des doses relativement élevées [124] (insuffisantes toutefois pour causer un RADS). De la même façon, certains travailleurs vont présenter les symptômes de leur asthme au travail sans être incommodé à la maison (au début de la maladie plus particulièrement) ; La sévérité des symptômes résiduels et l'évolution vers une condition d'obstruction chronique dépendent du temps d'exposition avant l'apparition des symptômes, du temps où les symptômes étaient présents avant que soit posé le diagnostic et de la sévérité de la maladie lors du diagnostic [125].

C- Données générales sur l'asthme professionnel :

Plus de 200 produits organiques et inorganiques sont associés à l'asthme professionnel [126]. Dans les pays industrialisés, l'asthme professionnel est la maladie pulmonaire la plus fréquente. On estime que jusqu'à 15 % de tous les cas d'asthme pourraient être associés à une origine professionnelle. On évalue que 5 à 10 % des travailleurs exposés aux isocyanates développeront cette maladie [127].

Au Québec, depuis les 10 dernières années (1988-1997), le Comité des maladies professionnelles pulmonaires [128] diagnostique annuellement près de 200 maladies professionnelles. En tête de liste, les maladies reliées à l'exposition à l'amiante représentent en moyenne 73 cas/an (53 - 113 cas). L'asthme professionnel se retrouve en deuxième place, avec en moyenne près de 60 nouveaux cas par année, (entre 40 et 79 cas). La troisième place revient à la silicose avec 32 nouveaux cas par année en moyenne (18 - 45 cas).

Les cas de RADS (asthme induit par des irritants) représentent quant à eux une moyenne de 5 cas par année (entre 2 et 10 cas). Selon les statistiques de la CSST entre 1988-1996, sur un total de 531 cas d'asthme, 27 % étaient causés par les isocyanates 17 % par les poussières de farine, 9 % par les poussières de bois, 7 % les métaux, 7 % par les colles, résines ou résines époxy et 6 % par des crustacés [129]. (Voir figure III.3).

Cependant, il faut préciser que le nombre de cas rapportés par les statistiques sous-estiment (du simple au double) les cas d'asthme professionnel qui ont été réellement diagnostiqués [130].

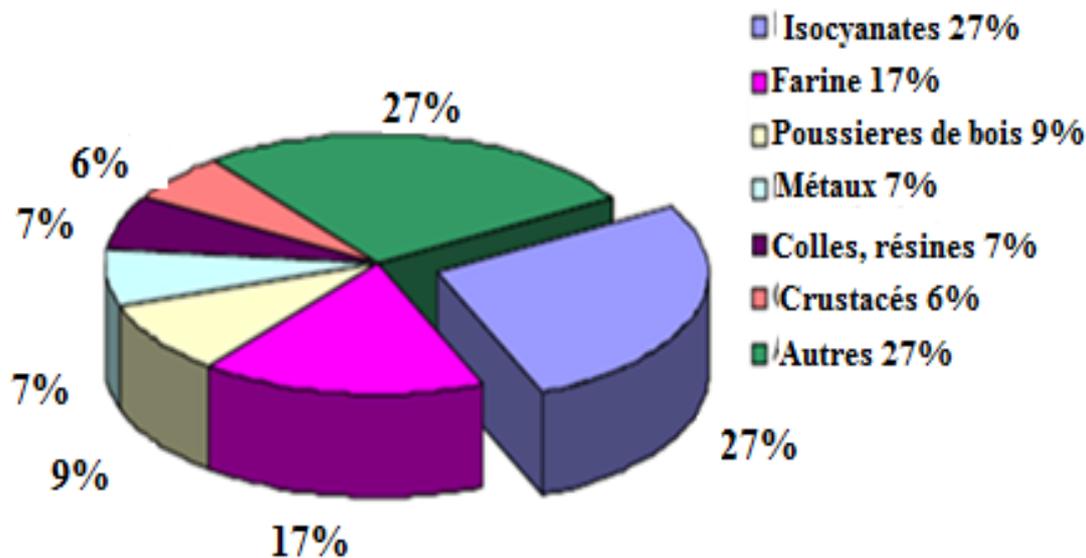


Fig. III.3 : Les principales causes de l'asthme professionnel [114].

La figure III.4 ci- après montre l'état du poumon en cas d'atteinte d'asthme

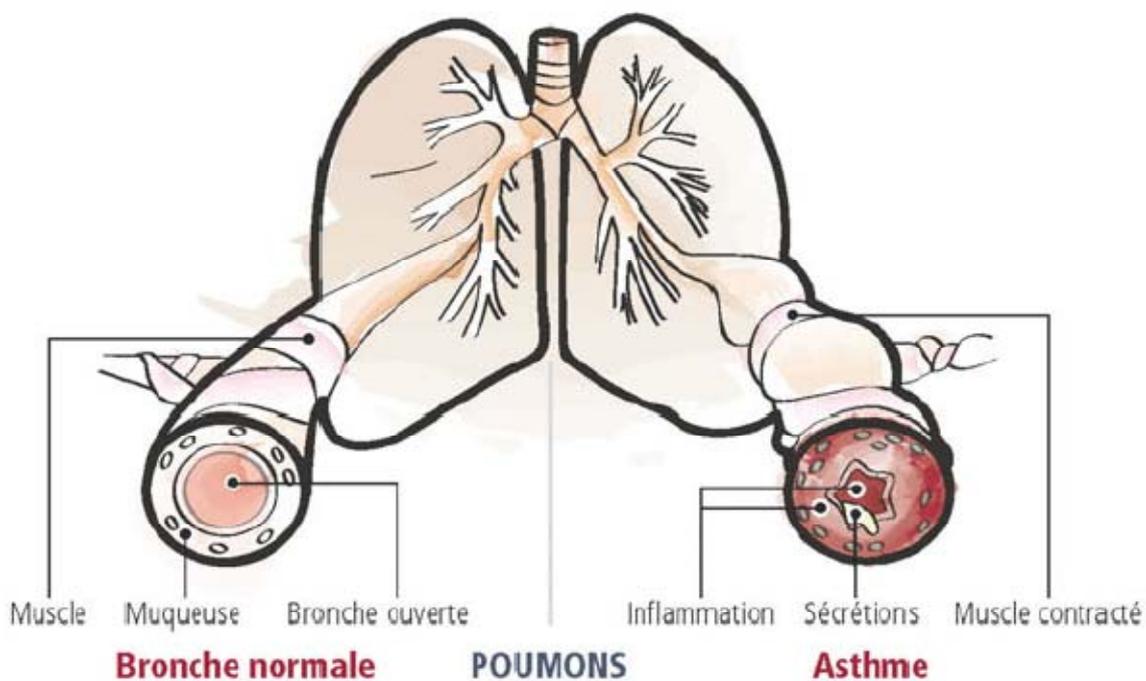


Fig. III.4: L'état des poumons en cas d'atteinte d'asthme [131] :

Sur le tableau III.4 sont résumées les différentes affections pouvant être causées par les isocyanates.

Tableau III.4 : Affections professionnelles provoquées par les isocyanates [132].

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Blépharo-conjonctivite récidivante	3 jours	Travaux exposant à l'inhalation ou à la manipulation d'isocyanates organiques, notamment : - Fabrication et application de vernis et laques de polyuréthanes, fabrication de fibres synthétiques ; - Préparation des mousses polyuréthanes et application de ces mousses à l'état liquide ; - Fabrication et utilisation des colles à base de polyuréthanes ; - Fabrication et manipulation de peintures contenant des isocyanates organiques.
Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test.	7 jours	
Syndrome bronchique récidivant.	7 jours	
Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test.	7 jours	
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	15 jours	
Pneumopathie interstitielle aiguë ou subaiguë d'hypersensibilité objectivée par : – des signes respiratoires (toux, dyspnée) et/ou des signes généraux ; – des signes radiographiques et/ou tomodensitométriques compatibles, lorsqu'ils existent ; – une diminution de la DLCO ou une hypoxie d'effort – des signes immunologiques significatifs : présence d'anticorps précipitant dans le sérum contre l'agent pathogène présumé responsable ou, à défaut, lymphocytose au lavage broncho-alvéolaire.	30 jours	
Pneumopathie d'hypersensibilité chronique avec altération des explorations fonctionnelles respiratoires (trouble ventilatoire restrictif ou obstructif), signes radiologiques compatibles et signes immunologiques significatifs : présence d'anticorps précipitants dans le sérum contre l'agent pathogène présumé responsable ou, à défaut, lymphocytose au lavage broncho-alvéolaire.	3 ans	

Pour le cas de l'ENIEM, l'entreprise se base sur le journal officiel où figure le tableau N°61 qui résume les affections pouvant être provoquées par les isocyanates (**annexe 3**)

X-Exposition des travailleurs aux isocyanates :

Une étude réalisée à partir des dossiers des travailleurs à la (CSST) [133] révèle les constats suivants :

De 1991 à 1996, la CSST a accepté 85 dossiers d'asthme professionnel attribuable aux isocyanates. L'étude de ces dossiers indique que 80 des personnes concernées sont des hommes. L'âge moyen des travailleurs est de 48 ans. La durée d'exposition moyenne aux isocyanates est de 18 ans l'information sur le métier exercé est disponible dans 83 des 85 dossiers étudiés. Près de la moitié des travailleurs (41) exercent le métier de peintre et débosseleur automobile.les peintres en structure d'acier , les finisseurs de plancher , les travailleurs de l'avionnerie et les travailleurs de l'isolation. Le point commun présent dans tous ces métiers est l'exposition aux isocyanates.

Selon une étude réalisée à l'hôpital de Brompton à London, suivie sur un total de 56 cas entre 1971 et 1979, les résultats révèlent 50 cas soit (89%) atteints d'asthme causé par l'exposition aux isocyanates. Soit 5% [134] des travailleurs exposés aux isocyanates développent l'asthme, fréquemment durant la première année de l'exposition au courant de leur vie professionnelle .Il est estimé aux Etats Unis qu'entre 50,000 et 100,000 personnes sont exposées aux isocyanates dans leur travail [135] c'est pour cette raison que l'étude de l'exposition de ces derniers est d'importance majeur.

Baur a établi ce diagnostic sur 14 sujets parmi 1 780 personnes exposés au MDI (soit une prévalence de 1 pour cent) [136]. Simpson [137] a retrouvé 9 cas (prévalence de 27 %) parmi les 34 ouvriers de moulage de polyuréthane exposés au 1,3bis (isocyanatomethyl) cyclohexane prepolymer (BIC), isocyanate dont l'utilisation a été ensuite abandonnée.

Ces données sont difficiles à interpréter en raison de l'importance du biais de sélection introduit par le départ rapide des sujets ayant une atteinte respiratoire (« healthy worker effect ») [138]. En ce qui concerne la responsabilité des isocyanates dans la PHS la chronologie des événements apparaît comme un argument décisif. Les signes ont régressé à la faveur de l'éviction spécifique. Il y a eu récurrence immédiate à l'occasion de ré exposition.

XI- La problématique de santé au travail :

Les propriétés physico-chimiques et les procédés de mise en œuvre ont un impact majeur sur le potentiel d'exposition des travailleurs aux isocyanates [139]. Ainsi, la tension de vapeur des produits étant plus grande pour de petites molécules que pour les plus lourdes de la même famille, on favorisera, dans les mélanges industriels, une teneur minimale en monomère lorsque celui-ci est volatil. C'est ainsi que les mélanges industriels contiennent maintenant moins de 1 % de monomère de HDI, très volatil et pouvant facilement être absorbé par voie pulmonaire alors que le MDI, presque non volatil, peut contenir jusqu'à 65 % de monomères [82].

Par contre, l'absorption pulmonaire peut provenir non seulement des isocyanates sous forme vapeur, mais également sous forme aérosol. En effet, plusieurs procédés peuvent générer des aérosols liquides ou solides qui sont aéroportés en milieu de travail. À titre d'exemple, l'utilisation de pistolet lors de l'application d'une peinture à base d'isocyanates génère des aérosols, dont la concentration peut être contrôlée par une ventilation adéquate et par un choix de l'équipement générant un minimum d'aérosols [140].

Les surfaces de travail contaminées, tout comme les outils ou les matériaux à base d'isocyanates peuvent également contribuer à l'absorption de ces substances, mais cette fois, l'absorption provient d'une exposition cutanée [141]. Notons finalement que la dégradation thermique de produits à base de polyuréthanes conduit à l'émission de différents isocyanates sous formes de vapeurs et d'aérosols [142]. L'évaluation de l'exposition des travailleurs aux isocyanates doit donc tenir compte de diverses variables dont les substances en jeu, les procédés industriels, le temps de réaction des produits mis en œuvre, les températures de travail et les conditions ambiantes générales dont la ventilation ainsi que des équipements de protection personnels portés par le ou les travailleurs qui offrent une barrière à l'absorption du produit.

En dépit des normes et des efforts soutenus de prévention, plusieurs travailleurs développent de l'asthme professionnel aux isocyanates et ne peuvent plus être exposés à ces substances, ce qui peut se traduire par des impacts financiers et sociaux très importants sur le devenir de ces personnes et de leurs familles.

Afin de minimiser les conséquences négatives du développement de cette maladie professionnelle, la CSST favorise le retour au travail de façon sécuritaire, lorsque médicalement possible, de ces personnes. Or, les limites des méthodes actuelles couramment utilisées dans les laboratoires d'hygiène industrielle [143] ne permettent pas de déterminer de

façon acceptable s'il y a possibilité de retour au travail de façon sécuritaire, ce qui signifie sans exposition ou à un niveau d'exposition beaucoup plus faible que 1 % de la norme actuelle.

Gilbert a fait une estimation (1996) du nombre d'utilisateur par classes de quantités annuelles transformées pour l'Europe (sur la base d'une analyse des flux correspondant à environ 10% de la production européenne).

XII- Les Solutions de décontamination en cas de déversement accidentel :

Compte-tenu des propriétés chimiques des isocyanates et en particulier de la formation de polyurées insolubles par réaction à l'eau, qui sont des produits quasi-inoffensifs et faciles à traiter en tant que déchets, la profession a préconisé diverses solutions liquides de décontamination pour usage lors de fuites accidentelles, contenant toutes de fortes concentrations en eau et des proportions variables d'ammoniaque, de carbonates de sodium, d'alcool (éthanol, isopropanol) ou de détergents , tableau III.5 [144]

Tableau III.5: Exemple de solution de décontamination.

Solution A	Solution B	Solution C
85% Eau	90-95 % Eau	50% Alcool
3% Ammoniaque concentré	5-10% Carbonate de sodium	45 % Eau
10% Isopropanol	0,2- 0,5 % Détergent	5% Solution
Ammoniaque		concentré

XIII-Conclusion :

Cette revue bibliographique sur les isocyanates a permis d'établir la définition exacte de ce terme et de mettre en avant l'impact sanitaire de cet élément sur l'Homme.

Les travailleurs des ateliers de production des mousses de polyuréthane, sont souvent exposés aux isocyanates générés tout au long de la fabrication particulièrement lors de la pulvérisation de cette dernière. Les niveaux d'exposition varient d'un poste à l'autre et peuvent entraîner chez les travailleurs des pathologies respiratoires dont principalement **l'asthme professionnel**.

D'après les résultats d'études effectuées dans l'objectif de diagnostiquer la présence de ces substances dans l'air des milieux de travail on déduit que ces substances présentent un danger réel pour la santé des travailleurs d'où il faut tirer la sonnette d'alarme pour protéger ces derniers et les mettre à l'abri de toute affection pouvant être causée par ces substances.

Parmi les méthodes de prévention et risques contre les pathologies professionnelles, le contrôle de l'atmosphère des milieux de travail reste un moyen efficace pour l'intervention précoce pour la réduction des effets sur les travailleurs, particulièrement en cas de fuites ou de rupture de ventilation d'où l'intérêt de développement des techniques de contrôle de la qualité d'air à savoir d'échantillonnage et d'analyse.

Chapitre IV
Les techniques d'échantillonnage et de mesure des aérosols

I-Introduction :

Depuis ces dernières années, les pollutions atmosphérique et industrielle et leur impact sur la santé humaine sont devenus un sujet de préoccupation pour les pouvoirs publics, les chercheurs et le grand public.

Un intérêt grandissant est porté à la composante particulaire de cette pollution et à son évolution du fait de l'augmentation de la contribution des sources mobiles (véhicules diesel) sur la concentration ambiante en particules fines.

L'aérosol atmosphérique est classiquement décrit selon son origine : naturelle ou anthropique. Les sources naturelles sont essentiellement constituées par les océans (embruns marins), l'érosion des sols, les volcans, les feux de forêts et de brousse. Les sources anthropiques sont très variées et sont constituées principalement par l'industrie (industries chimiques, cimenteries, industries extractives...), les transports (gaz d'échappement, usure des véhicules, usure de la chaussée...), les combustions (usines et chauffage domestique), l'incinération des déchets (ordures ménagères, déchets industriels et hospitaliers).

II-Les conventions granulométriques:

L'ensemble des conventions granulométriques se réfère au diamètre aérodynamique. Il correspond au diamètre d'une particule sphérique de densité égale à 1 g/cm³ ayant la même vitesse de dépôt que la particule mesurée. Le diamètre aérodynamique permet de quantifier la dimension d'une particule aérienne. Ce diamètre est différent du « diamètre réel » de la particule, il en est de même pour d'autres diamètres propres à certaines techniques de mesures (optiques, électriques...).

Le comportement des particules dépend dans une large mesure des mouvements et des propriétés intrinsèques du gaz porteur. Comptant parmi les principaux vecteurs de la pollution et de la radioactivité atmosphérique, les aérosols interviennent dans de nombreux phénomènes naturels (formation de nuages et de précipitations, visibilité, ...) et industriels (filtration, salles à poussières contrôlées, ...).

1-Dans l'air ambiant :

En termes de surveillance de la qualité de l'air, la communauté scientifique a adopté des fractions de taille. On distingue principalement les fractions TSP, PM10, PM2.5 et PM1. Ces fractions couvrent des distributions sensiblement différentes de celles décrites sur la figure ci-dessous (**Figure IV.1**).

Toutefois, ce sont ces fractions qui ont été retenues comme spécification cible pour les échantillonneurs.

TSP : Particules Totales en Suspension

PMx : Particules de diamètre aérodynamique médian inférieur à x μm .

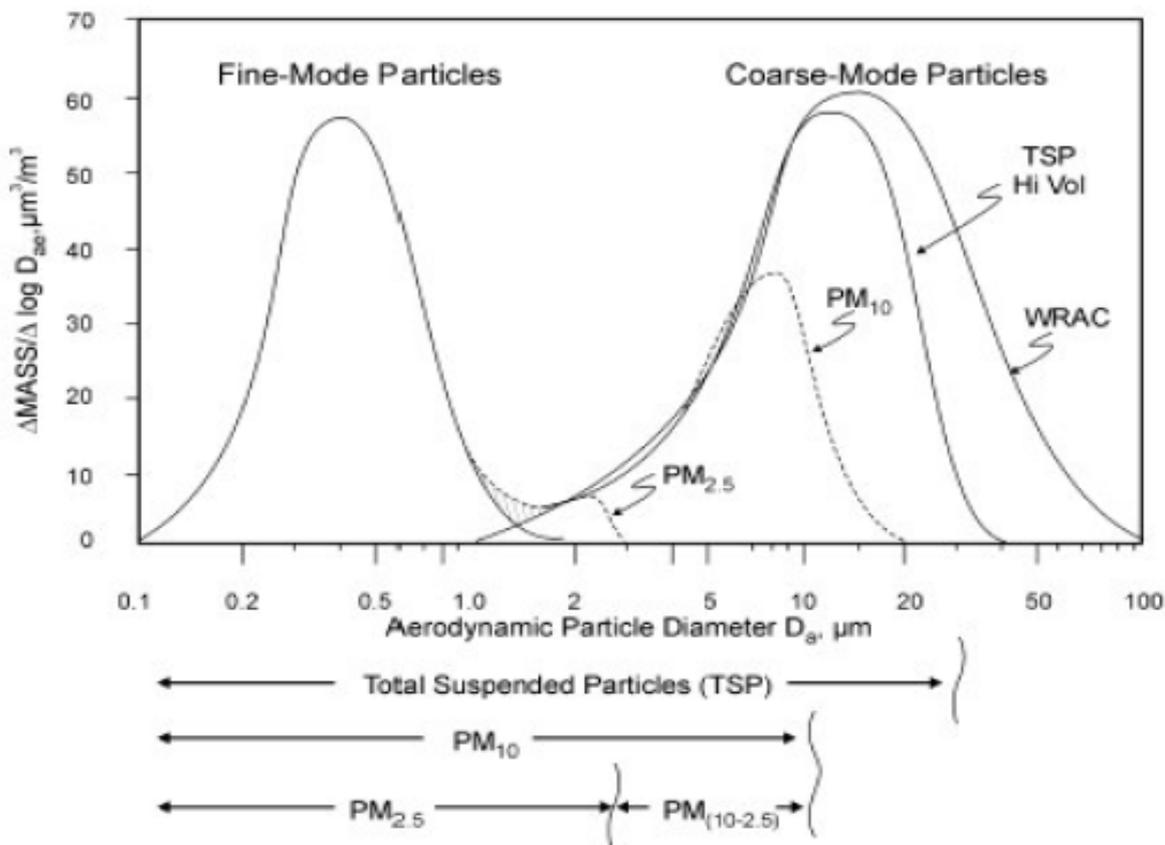


Fig. VI.1: Distribution des fractions de taille des particules dans l'air ambiant. [145]

2- En hygiène industrielle :

Dans le domaine de l'hygiène industrielle, le mesurage des aérosols sert à évaluer un risque pour la santé des personnes exposées et peut également fournir des données utiles aux études épidémiologiques. La comparaison des résultats obtenus à des valeurs limites d'exposition relatives aux substances présentes sert de base à cette évaluation, dans le cadre d'une stratégie de mesurage.

Les aérosols inhalés par l'homme sont fractionnés au cours de la pénétration dans les voies respiratoires. L'efficacité de pénétration est fonction de nombreux paramètres physiques et physiologiques mais en général croît lorsque la dimension des particules décroît. Seule une partie de l'aérosol ambiant « total » est inhalée et seules les particules les plus fines atteignent le poumon profond [146].

Les particules déposées à différents niveaux de l'appareil respiratoire peuvent provoquer des effets variés sur la santé qui dépendent de leurs propriétés toxicologiques et de leur site de déposition [147].

Les conventions de prélèvement utilisées dans le domaine de l'hygiène professionnelle sont différentes de celles adoptées pour l'air ambiant. Elles font référence aux conventions inhalable, thoracique et alvéolaire décrites, en accord avec l'ISO (International Organization for Standardization) et l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), dans la norme européenne EN 481 et transcrite en norme française X 43-276 [148]. Les définitions de ces fractions sont déduites du fractionnement de l'aérosol dans l'arbre respiratoire. :

- **La fraction inhalable** correspond à la probabilité moyenne d'inhalation, par le nez et par la bouche, des particules en suspension dans l'air. Cette fraction n'est valable que pour des vitesses d'air inférieure à 4 m/s,
- **La fraction thoracique** correspond à la probabilité moyenne de pénétration au-delà du larynx,
- **La fraction alvéolaire** correspond à la probabilité moyenne de pénétration dans les voies aériennes non ciliées (alvéoles).

Ces fractions sont représentées graphiquement en fonction du diamètre aérodynamique sur la **Figure IV.2** On peut constater que la convention thoracique est sensiblement identique à la fraction PM10 définie pour la mesure des particules dans l'air ambiant.

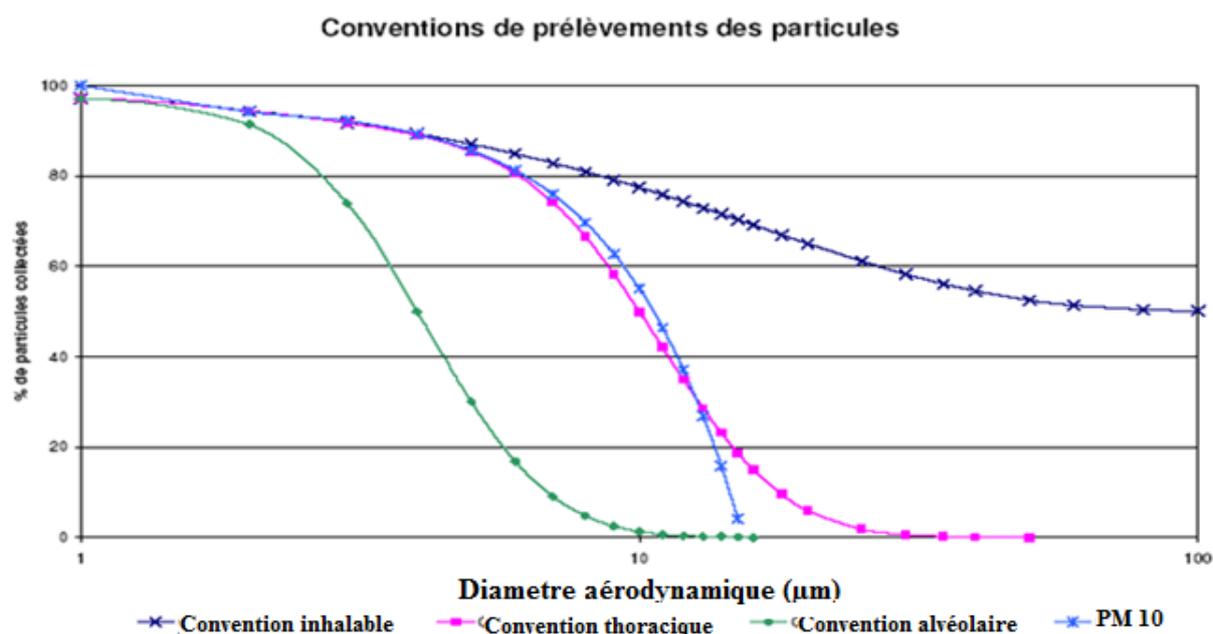


Fig. IV.2 : Distribution des fractions de taille des particules en hygiène industrielle [146].

III-Méthodes d'échantillonnage et de mesure des aérosols :**1-Mesure en masse :****1-1-Collection sur filtre :**

La méthode de collection sur filtre a été particulièrement développée pour la mesure de la concentration massique et de la composition chimique de l'aérosol. Son principe est de recueillir sur un média filtrant un échantillon représentatif de l'aérosol en suspension. L'échantillonneur est généralement composé d'une tête de prélèvement (par exemple un cyclone) qui permet de sélectionner une ou plusieurs granulométries, d'un porte filtre renfermant le média filtrant (filtre), d'un dispositif de mesure du débit et d'un système de pompage (**Figure IV.3**).

La tête de prélèvement est un dispositif destiné à éliminer du flux d'air échantillonné les particules d'un diamètre (aérodynamique) supérieur au diamètre de coupure du dispositif. Elle peut être utile pour simplement éliminer les insectes ou les gouttes de pluie ou de brouillard indésirables.

Une sélection en dimension de l'aérosol peut-être effectuée en interposant, entre l'entrée du dispositif et le filtre de collection, un système spécialement dimensionné pour assurer une classification en taille qui permettra de reproduire une fraction conventionnelle de l'aérosol prélevé. Les systèmes couramment utilisés sont les éluutriateurs, les impacteurs et les cyclones.

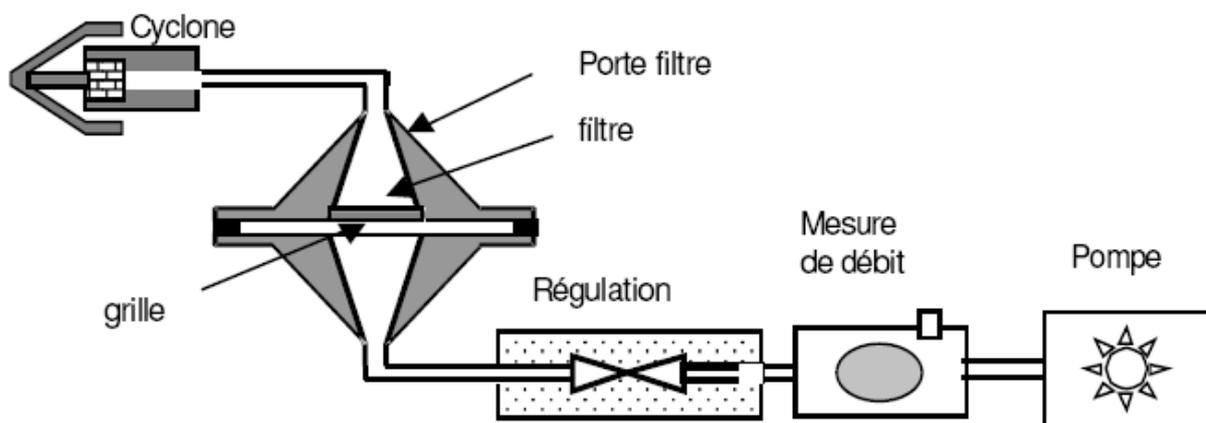


Fig. IV.3 : Schéma des différents éléments d'un dispositif de collection par filtration

Il existe un choix important de médias filtrants pour la mesure des aérosols. Les paramètres à prendre en compte lors de l'échantillonnage reposent principalement sur la méthode d'analyse effectuée a posteriori sur l'échantillon prélevé.

D'autres paramètres, comme l'efficacité de collecte, la perte de charge et les contraintes de coût sont également à prendre en considération.

Les analyses ultérieures sont généralement gravimétriques (détermination de la masse collectée par pesée). Cependant, des analyses plus fines peuvent parfois être effectuées (par exemple par spectroscopie de fluorescence X pour les métaux), afin de connaître la composition chimique des particules recueillies, ou bien encore par microscopie optique ou électronique, afin d'obtenir des observations sur leur taille ou sur leur morphologie.

Les principaux problèmes liés à l'utilisation des filtres résident dans l'occurrence d'artéfacts d'échantillonnage positifs (espèces gazeuses piégées dans le filtre) et négatifs (espèces particulaires volatilisées). Par exemple, il est démontré que jusqu'à 100% du nitrate d'ammonium peut être volatilisé à la surface de filtres en Téflon ou en quartz à des températures supérieures à 25°C [149]. Les pertes ne concernent pas uniquement les nitrates, Witz [150] rapporte une perte de nitrates, de chlorures et d'ammonium respectivement de 19 %, 65 % et 51 % pour des filtres en quartz stockés une semaine avant leur analyse.

A l'opposé, les filtres en cellulose (ou dérivés) sont susceptibles d'absorber l'acide nitrique et le dioxyde de soufre.

Eatough et al [151] ont également montré que des artéfacts positifs et négatifs importants affectent l'échantillonnage du carbone organique (OC) sur des filtres en quartz. Sachant que les composés organiques et le nitrate d'ammonium représentent à eux deux environ 50% de la masse d'aérosol (en milieu urbain ou peri-urbain). Des dispositifs existent pour limiter et/ou évaluer les artéfacts de prélèvement des inorganiques, principalement le nitrate d'ammonium. Il s'agit de placer une série de dénudeurs en amont du filtre et un filtre absorbant en aval (par ex. un filtre en Nylon pour HNO₃). Le dénudeur piège les espèces gazeuses susceptibles d'être absorbées par le filtre, et l'absorbant recueille les espèces particulaires évaporées du filtre. Pour les composés organiques, des solutions ont été proposées mais des recherches sont encore nécessaires dans ce domaine.

2- Echantillonneurs gravimétriques en continu à "Lecture Directe" :

Ce type d'échantillonneur, l'échantillonnage et l'analyse sont effectués directement par l'instrument et la mesure de la concentration massique est obtenue quasiment en temps réel

2-1- Méthode de la jauge β :

La méthode de mesure de la concentration des particules dans l'air ambiant, au moyen d'un dispositif basé sur l'absorption des rayons β par la matière [152] est définie par la norme AFNOR NF X43-017 [153].

Le principe repose sur l'absorption des rayons β de faible énergie par la matière, adsorption quasiment proportionnelle à la masse de matière traversée, avec un coefficient qui varie peu en fonction de la nature des particules collectées à l'exception des éléments très lourds.

La mesure est effectuée automatiquement avant et après formation du dépôt de poussières prélevées dans l'air ambiant et collectées sur un ruban filtre. La masse de poussières déposées est une fonction du rapport du premier comptage sur le second :

$$M = K.Ln \frac{N_1}{N_2}$$

Où : N_1 représente la mesure sur le filtre avant dépôt,

N_2 celle après dépôt,

K le coefficient d'absorption massique pour le rayonnement β déterminé lors de l'étalonnage.

La méthode de la jauge β peut être affectée par des artefacts ; par exemple le tube d'adduction (destiné à véhiculer jusqu'au filtre les matières particulaires prélevées) étant chauffé, il peut conduire à une perte des composés les plus volatils et donc à une sous-estimation des résultats.

2-2- Microbalance oscillante (TEOM) :

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) développé par Rupprecht & Patashnick [154], est composé d'une microbalance utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle, et d'un microprocesseur. Les particules aspirées au moyen d'une pompe de prélèvement sont déposées sur le filtre disposé en haut du cône et en augmentant la masse du système, elles produisent une décroissance de la fréquence naturelle de vibration. Cette variation de fréquence est enregistrée en continu et convertie en variation de masse par le microprocesseur. Dans ce système de balance, la fréquence d'oscillation obéit à l'équation suivante :

$$f = \sqrt{K/M}$$

Où :

f est la fréquence exprimée en Hz,

K est une constante propre à l'élément oscillant,

M est la masse.

La variation de la masse correspondant au changement de fréquence. Dans certaines conditions, il a été observé que les concentrations massiques mesurées par l'analyseur TEOM pouvaient être significativement plus faibles que celles mesurées par la méthode de référence pour l'air ambiant (filtration, cf. § 5.1). De nombreuses études attribuent principalement la divergence des résultats à la volatilisation importante d'espèces particulières semi-volatils dans le TEOM [155,156].

En effet, dans sa configuration standard, le TEOM collecte un aérosol sur un filtre chauffé à 50°C ce qui peut expliquer en partie la perte, par évaporation, des composés les plus volatils, comme le nitrate d'ammonium et comme certains composés organiques.

3-Méthodes aérodynamiques :

Les méthodes fondées sur les propriétés aérodynamiques des particules ont été développées principalement pour collecter les particules en vue d'une analyse ultérieure ou pour une classification en dimension. Les dispositifs les plus largement utilisés et étudiés sont les impacteurs dont le principe est fondé sur les propriétés d'inertie des aérosols. Ces systèmes se basent sur le fait que les particules ayant une inertie supérieure à une certaine valeur limite ne suivent pas les lignes de courant de l'air échantillonné. Tout dispositif d'impaction est caractérisé par sa courbe d'efficacité. Elle représente l'efficacité de l'impacteur à répondre à un nombre de Stokes donné. Un étage d'impaction est constitué d'un ajustage dirigeant un jet d'air à haute vitesse contre une surface solide. On aura alors une impaction des particules supérieures à un certain diamètre de coupure [153]. Chaque étage comportera donc une buse d'entrée et une surface d'impact, comme le montre la figure ci-dessous.

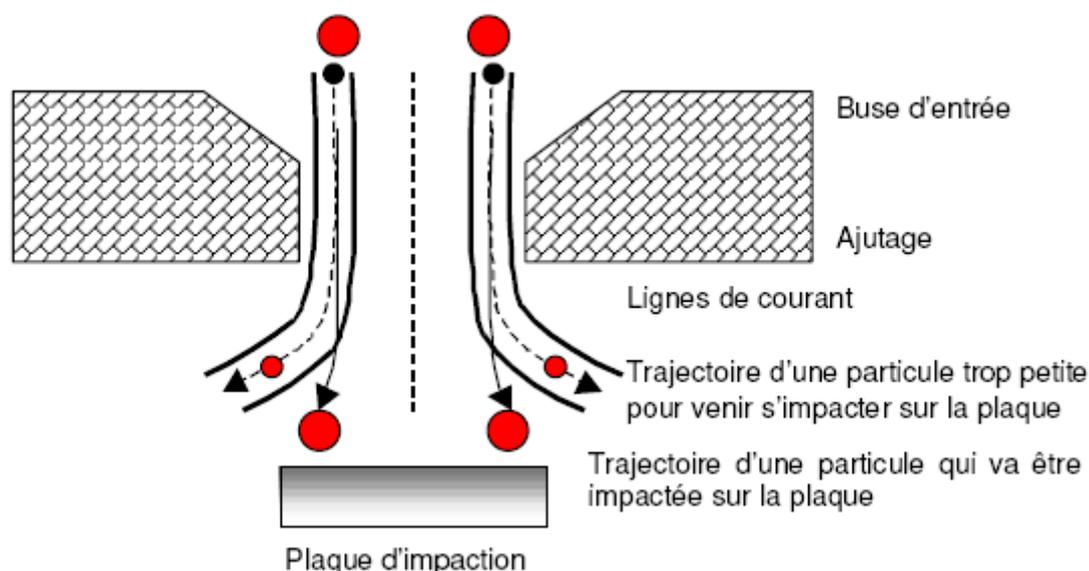


Fig. IV.4: Schéma de principe d'un étage d'impacteur.

Les aérosols sont aspirés au travers de la buse. Les particules ayant une taille supérieure au diamètre de coupure vont entrer en collision avec la plaque ; les autres, de diamètre plus petit et de vitesse plus élevée, vont continuer leur trajectoire jusqu'aux étages suivants (**Figure IV.5**).

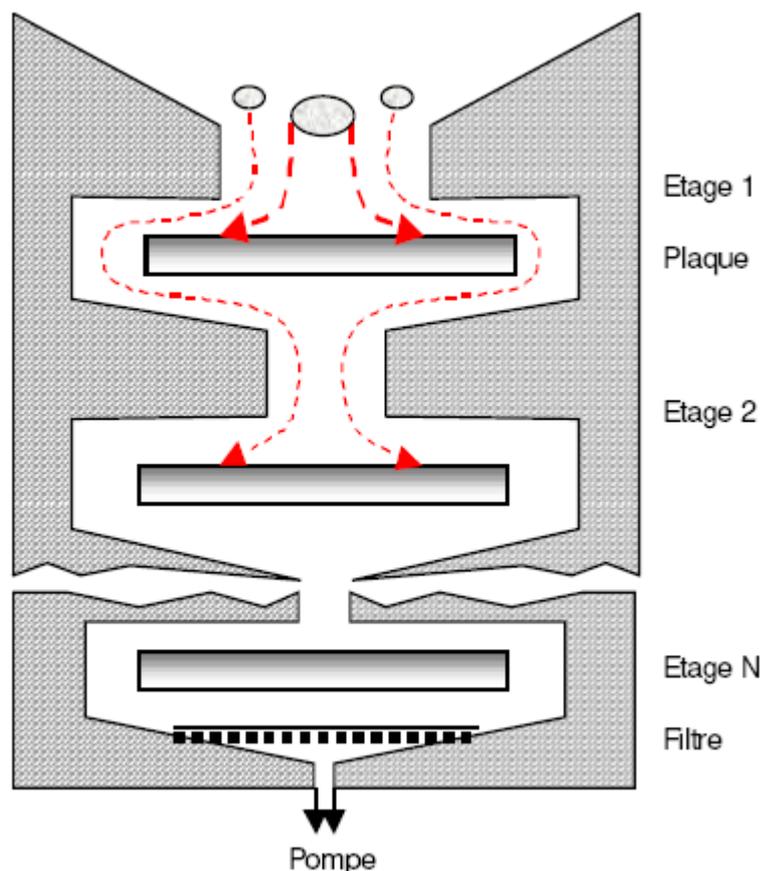


Fig. IV.5 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade [146].

Les impacteurs permettent un échantillonnage plus spécifique que celui effectué par les autres systèmes en raison de leurs diamètres de coupure extrêmement précis. Classiquement, les gammes dimensionnelles prélevées vont de quelques dixième de μm à $50 \mu\text{m}$ et permettent une séparation pouvant aller, pour les impacteurs commerciaux, jusqu'à 12 gammes de diamètre. Il existe plusieurs types d'impacteurs en cascade; la plupart peuvent être sujets au phénomène de rebond des particules sur les substrats d'impaction qui deviennent très critiques dans des conditions de faible humidité relative pour des particules peu "collantes" (particules de poussière minérale par exemple). Une fraction importante de ces particules peut aussi être perdue sur les parois de l'impacteur.

Du fait de la pression réduite dans les étages des impacteurs collectant les plus petites particules, il existe aussi un risque de volatilisation des espèces particulaires les plus volatiles.

- **Distribution Dimensionnelle :**

De nombreuses techniques permettant de mesurer la distribution dimensionnelle des aérosols ont été développées. Elles font appel aux différentes propriétés des aérosols (optique, électrique et aérodynamique ...).

4- Méthodes optiques :

Les aérosols sont, d'une manière générale, difficiles à quantifier de manière précise par techniques optiques car les interactions particules/lumières dépendent de beaucoup de paramètres. Les méthodes optiques font appel aux lois de diffusion de la lumière par les particules. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un volume de gaz contenant des particules en suspension, il subit une absorption et une diffusion. La quantité de lumière absorbée ou diffusée va être fonction de la concentration en particules. Différentes techniques ont été développées sur des méthodes dans l'axe (la microphotographie, l'ombroscopie, l'holographie, mais surtout l'extinction, la diffraction et la rétrodiffusion) et des méthodes hors axes (compteurs optiques et vélocimètres Doppler).

4-1-Le compteur optique :

Le compteur optique de particules est basé sur la mesure de l'intensité diffusée par une particule. Un faisceau laser est focalisé sur un volume de mesure à travers lequel les particules en suspension passent une par une. La quantité de lumière diffusée à un angle β , est alors mesurée par un détecteur (**Figure IV.6**). Des algorithmes sont ensuite utilisés afin d'obtenir la taille de la particule connaissant son spectre de diffusion angulaire.

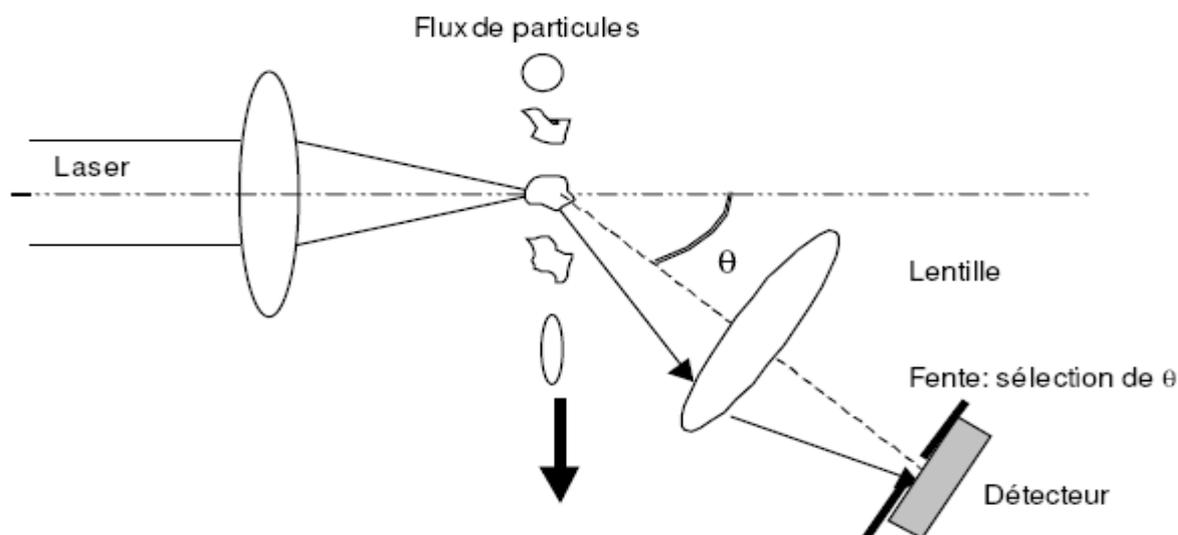


Fig. IV.6: Schéma du principe de mesure d'un compteur optique.

Calibrés sur la base de particules sphériques d'indice de réfraction similaire à celui de l'eau pure, les mesures de compteurs de particules peuvent se révéler problématiques dans le cas de particules non-sphériques, pour des particules absorbant la lumière ou pour une population d'aérosols dont l'indice de réfraction n'est pas homogène.

Des corrections à certains de ces problèmes sont possibles mais sont très rarement appliquées. Les diamètres mesurés sont donc des diamètres "optiques" qui ne sont pas linéairement proportionnels aux diamètres géométriques ou aérodynamiques. Enfin, les limites de détection en taille et l'efficacité de la mesure données par les constructeurs sont souvent très optimistes. Le domaine de dimension couvert par ces dispositifs est compris entre 0,1 à plusieurs dizaines de μm [145].

4-2- Les lidar aérosols:

Comme toutes les techniques optiques d'analyse, la mesure LIDAR (LIght Detection And Ranging), repose sur la connaissance précise de la signature optique des espèces présentes dans l'atmosphère. Faute de connaissance dans ce domaine, la grande majorité des LIDAR actuel ne fournit qu'une évaluation qualitative des aérosols, au travers de l'extinction ou de la visibilité atmosphérique et d'une première ébauche de caractérisation en évaluant le taux de particules sphériques présentes dans l'atmosphère par l'analyse du rapport de dépolarisation. Néanmoins, bien que reposant sur une analyse qualitative, ces instruments permettent de fournir en continu une documentation fine de la stratification atmosphérique et de sa dynamique. De ce fait, ils sont largement utilisés afin de fournir un suivi de la hauteur de la couche limite atmosphérique, une évaluation du bilan radiatif, voire de l'identification de certains paramètres météorologiques comme les zones de pré condensation susceptibles d'influencer fortement la nébulosité. Enfin, des études sont actuellement engagées, visant à coupler ces instruments, devenus très opérationnels, à des outils de modélisation multiéchelles, afin de fournir une information en continu sur la nébulosité présente dans toute la colonne atmosphérique et, à terme, de prendre en compte précisément l'action des aérosols dans les outils de modélisation physico-chimiques. Par ailleurs, plusieurs études récemment engagées ont fourni des premiers résultats encourageants sur la caractérisation quantitative des aérosols atmosphériques. Dans un premier temps elles ont été appliquées à la caractérisation des nuages stratosphériques polaires et à leur action sur le "trou d'ozone", et plus récemment ces études ont porté sur l'aérosol troposphérique et urbain.

Des modèles d'interaction lumière-matière ont été développés pour des particules non sphériques (sphéroïdes, fractales,...), qui ont permis de confirmer une forte dépendance en longueur d'onde de la réponse optique des particules .

5-Méthodes électriques :

La charge électrostatique des particules est une des propriétés importantes des aérosols. La plupart des particules portent des charges électriques, qu'elles soient produites naturellement ou artificiellement. Si ces particules sont soumises à l'influence d'un champ électrique, la force exercée sur elles peut devenir prépondérante. Si l'on considère que les forces de gravité et l'inertie des particules ainsi que les phénomènes de diffusion brownienne sont négligeables, le mouvement des particules est alors déterminé par la vitesse du fluide porteur, et la vitesse limite de dérive due au champ électrique [146]. Généralement, les méthodes fondées sur les propriétés électriques des aérosols peuvent être caractérisées par quatre étapes successives :

- **Le marquage des particules**, qui consiste à fixer sur les particules une ou plusieurs charges électriques, de façon à leur conférer une mobilité électrique qui deviendra le paramètre à déterminer. L'utilisation d'une source radioactive est généralement requise pour cette opération,
- **La séparation et la sélection des particules**, reposant sur leur propriété de mobilité électrique, la détection des particules,
- **L'inversion des données**, permettant de déterminer la répartition granulométrique à partir de la distribution basée sur la propriété étudiée.

5-1-Analyseurs de mobilité :

Il existe différentes catégories d'analyseur de mobilité qui peuvent être utilisées pour la mesure des ions ou des particules chargées. L'Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique (ADME) ou « Differential Mobility Analyser » (DMA) , est la version la plus perfectionnée des compteurs à ions. Ce système a conduit à la réalisation d'un ADME à écoulement axial qui a été ensuite commercialisé sous le nom de DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) (**Figure IV.7**), et de SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) pour sa version automatisée. L'aérosol est porté à l'équilibre de Boltzmann par passage dans un nuage d'ions bipolaires créé par une source radioactive de Krypton 85. Il entre ensuite à la périphérie du tube extérieur et il est distribué d'une façon régulière sur tout son pourtour.

L'air filtré pénètre dans l'analyseur le long de l'électrode centrale et contraint le débit d'air contenant l'aérosol à rester le long de l'électrode externe.

L'aérosol circule de haut en bas, les particules chargées positivement sont attirées vers l'électrode centrale portée à un potentiel négatif. Les particules ayant un domaine de mobilité étroit, correspondant aux paramètres de fonctionnement définissant la trajectoire des particules, passeront au travers des orifices placés à la base de l'électrode centrale.

Une mesure de concentration de ces particules sélectionnées est alors effectuée soit en utilisant un Compteur de Noyaux de Condensation (CNC), soit un électromètre. Le domaine de dimensions couvert par ce dispositif est compris entre 0,01 à 1 μm avec un très bon pouvoir de résolution .

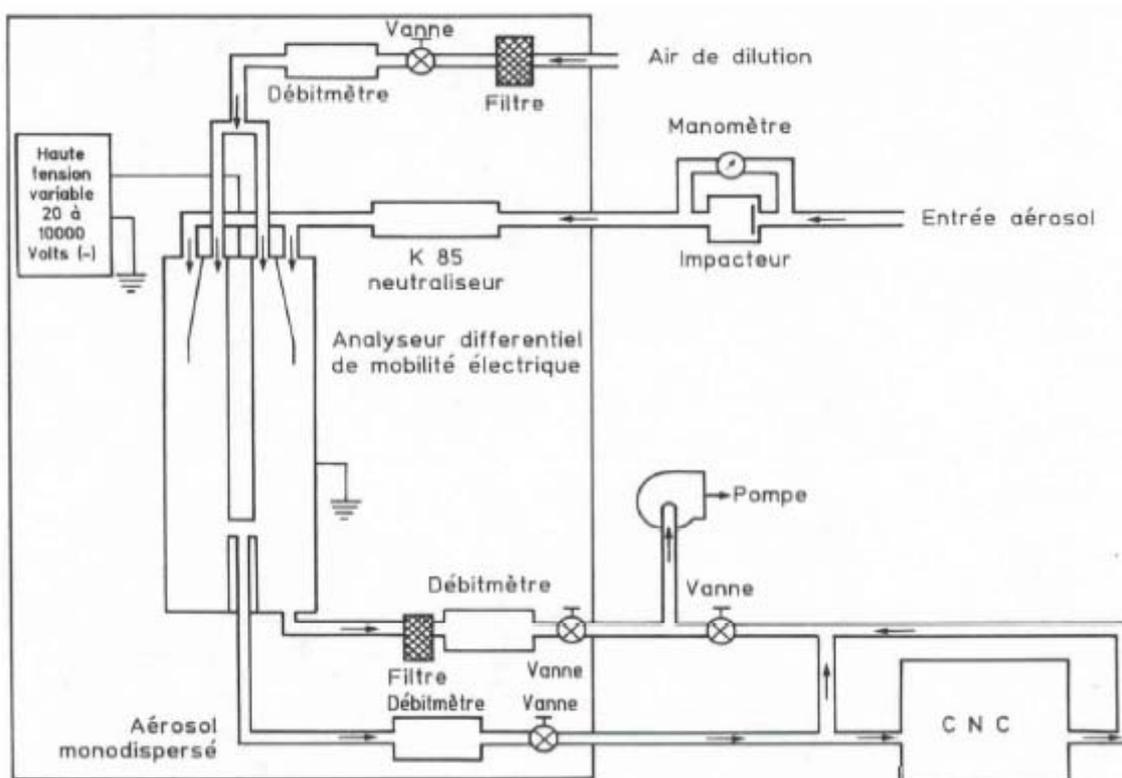


Fig. IV.7 : Schéma d'un DMPS constitué d'un ADME et d'un CNC .

Pour surmonter cet inconvénient, Wang et Flagan [157] ont proposé une méthode par balayage continu de tension (scanning) ce qui permet de scruter chaque classe de mobilité en continu et non plus "pas à pas". L'évolution porte essentiellement sur le logiciel d'inversion des données qui doit tenir compte du fait que les particules de mobilité, Z , extraites au temps t , ne seront détectées dans le CNC qu'au temps $t + dt$, dt représentant le temps de transfert de cette population entre l'analyseur et le détecteur.

Le gain en temps devient appréciable car une granulométrie est obtenue avec une scrutation de 30 secondes.

Ce dispositif a été commercialisé sous le nom de SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

L'utilisation des instruments en SMPS peut conduire à des différences avec un DMPS aux deux extrémités du domaine de tension balayé.

La résolution temporelle de ces techniques est comprise entre 3 minutes et trente secondes.

5-2-Compteurs de noyaux de condensation :

L'idée de faire grossir les particules atmosphériques par condensation de vapeur d'eau sursaturée de façon à pouvoir les détecter avec un microscope optique a été mise en œuvre pour la première fois par Coulier en 1875 puis par Aitken en 1888. A partir de ces travaux, on développera les Compteurs de Noyaux de Condensation (CNC) dont la conception évoluera tout au long du 20ème siècle pour aboutir à différents types qui varient dans la façon d'induire la sursaturation et de détecter les particules ayant grossi (figure IV.8). Les compteurs de particules disponibles aujourd'hui permettent de détecter avec une efficacité supérieure à 90% les particules dont le diamètre est supérieur à 5 nm et avec une efficacité supérieure à 50% les particules de 3 nm.

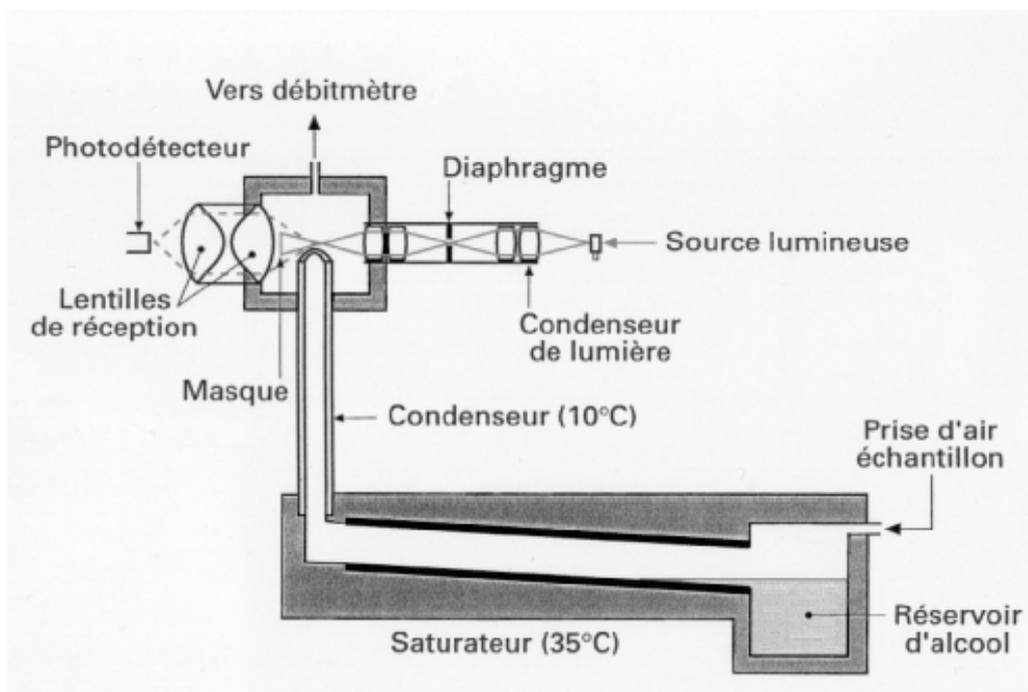


Fig. IV.8: Schéma du compteur de particules TSI 3020 [146].

5-3-Echantillonneurs ELPI :

Un système de mesure de la granulométrie par impaction (ELPI-Electrical Low Pressure Impactor), a été développé sur la base des impacteurs en cascade déjà commercialisés. Les particules sont chargées en entrée de l'impacteur et un électromètre enregistre les charges induites sur chacun des étages lors de l'impaction des particules. Le signal est alors analysé et inversé pour avoir accès à la granulométrie, de 15 nm à 10 µm.

Un programme d'acquisition permet en outre de pouvoir visualiser, en temps réel, les distributions en nombre, en volume et en masse de particules. Facile d'utilisation, l'ELPI est un instrument de mesure adapté à une détermination globale du spectre dimensionnel.

6- Approche massique VERSUS approche en nombre :

Il est essentiel de noter que la concentration en masse, et donc les structures de surveillance actuelles, sont avant tout influencées par les grosses particules [158]. En effet, la masse ou le volume pour une particule sphérique est proportionnelle au cube du rayon ou du diamètre. Une particule de 0,1 µm a un volume ou une masse un million de fois plus faible qu'une particule de 10 µm. Il sera donc difficile de mesurer sa masse en présence de particules de 10 µm. Réciproquement, en site pollué, le nombre de particules de 10 µm est très faible comparé à celui des particules de 0,1 µm. Les mesures en nombre ne permettent pas en général de les prendre en compte [159] (au minimum 70 à 80% des particules sont inférieures à 100 nm).

La mesure seule de la masse d'un aérosol ou celle uniquement du nombre de particules ne permet pas en général, et en particulier en site pollué, de représenter correctement l'ensemble du spectre granulométrique d'un aérosol polydispersé [159]. Une étude récente [160] portant sur un ensemble de stations de mesure européennes, montre qu'il n'existe pas de corrélation « universelle » entre d'une part les mesures PM, et d'autre part la concentration en nombre ($D > 10$ nm) : si la corrélation est bonne en site « propre », elle se dégrade en site pollué.

IV- Les méthodes d'évaluation des isocyanates dans l'air :

L'évaluation des isocyanates dans l'air est complexe parce que ces substances sont réactives et instables. Il faut faire soit une analyse instantanée (méthode directe), soit une analyse ultérieure en laboratoire (méthode indirecte). Dans le cas où l'on utilise la méthode indirecte, les substances doivent être stabilisées et dérivées durant le prélèvement ou immédiatement après, de manière à les préserver jusqu'à l'analyse en laboratoire [161].

La présence de différentes formes physiques, telles que des vapeurs et des aérosols, de même que la présence simultanée, pour un même isocyanate, de monomère et d'oligomère pose un problème particulier. En effet, certaines opérations, comme la pulvérisation, génèrent de fortes concentrations d'aérosols, des petites gouttelettes en suspension dans l'air, qui pourront exposer le travailleur à des concentrations supérieures à ce qu'elles seraient uniquement si elles provenaient de l'évaporation. Les méthodes d'évaluation doivent permettre de reconnaître les différents isocyanates, dont les principales formes que l'on trouve en milieu de travail sont le HDI, le TDI, le IPDI et finalement le MDI [161].

1- Appareils à lecture directe (ALD) :

Les ALD sont considérés comme des méthodes directes parce qu'ils permettent d'évaluer immédiatement les quantités de contaminants dans un établissement. Certaines entreprises au Québec possèdent de tels instruments de mesure et il semble important de connaître leur efficacité en ce qui concerne les isocyanates [162].

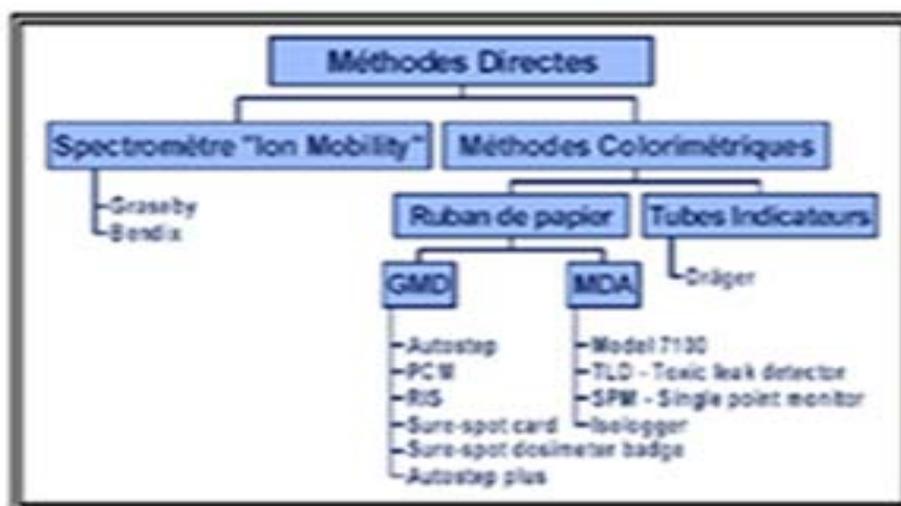


Fig. IV.9 : Méthodes directes pour le dosage des isocyanates.[161]

La figure IV.9 montre trois grandes catégories de méthodes directes : les spectromètres à mobilité ionique, les méthodes colorimétriques par tube indicateur de Draeger ainsi que les méthodes colorimétriques où une pompe aspire un échantillon à travers un papier imprégné d'un réactif qui se colore en présence d'isocyanates.

L'IRSST a évalué plusieurs des appareils de cette dernière catégorie.

2-Méthodes d'échantillonnage et d'analyse en laboratoire (méthodes indirectes) :

La Figure IV.10 résume les diverses méthodes actuellement utilisées un peu partout dans le monde pour l'évaluation en laboratoire des isocyanates dans l'air des milieux de travail. Compte tenu de la grande réactivité de ces substances, les méthodes sont toutes basées sur leur stabilisation par dérivation, normalement avec une amine secondaire, pour une analyse ultérieure en laboratoire (méthode indirecte).

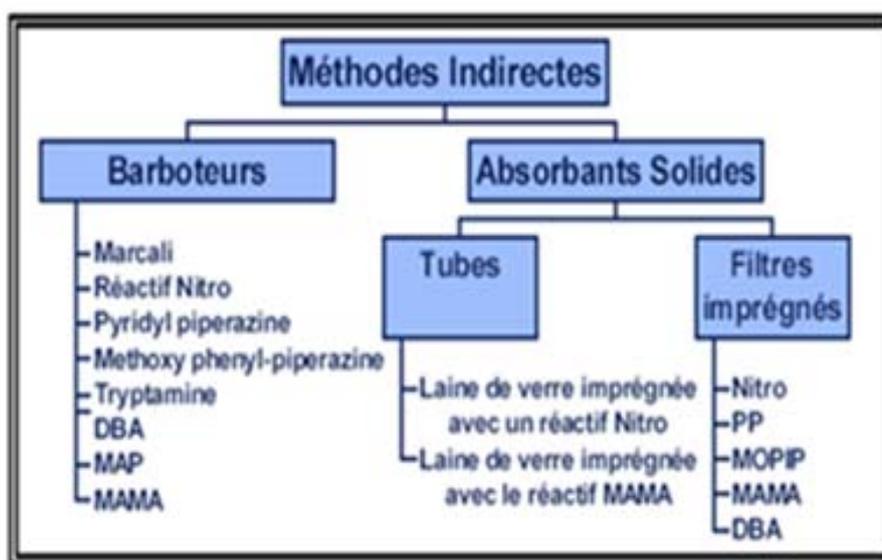


Fig. IV.10 : Méthodes indirectes pour le dosage des isocyanates. [161]

Il existe deux principaux systèmes de prélèvement des isocyanates, soit le barboteur et le filtre. Le barboteur ne permet pas de distinguer entre les phases aérosol et vapeur et surtout, il s'avère peu pratique en milieu de travail compte tenu des déversements potentiels, de l'évaporation du solvant et du danger de bris. De plus, ce système est d'une efficacité limitée pour prélever des aérosols plus fins qu'un micromètre.

Les systèmes de cassette avec filtre ont, soit une ou deux membranes filtrantes. La cassette à un seul filtre doit dériver tous les isocyanates durant l'échantillonnage sans en séparer les aérosols et les vapeurs. Le système à double filtre doit être défait immédiatement après l'échantillonnage afin de dériver la fraction aérosol. L'IRSST a choisi d'élaborer un système à double filtre pour pouvoir distinguer les formes physiques des isocyanates et aussi pour s'assurer que leur fraction aérosol soit complètement dérivée après l'échantillonnage. Avec le système à un seul filtre, il est possible que des gouttelettes d'aérosol ne pénètrent pas efficacement le filtre pour rejoindre le réactif.

De plus, l'utilisation d'une cassette plutôt que d'un barboteur simplifie et facilite beaucoup l'intervention. Les méthodes d'analyses en laboratoire sont relativement semblables en ce qui

concerne l'ensemble de celles dont il est question dans la littérature, la grande majorité utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

3- Les indicateurs colorimétriques (méthode directe) :

Des indicateurs colorimétriques ont été mis au point par Colormetric Laboratories Inc. (CLI) pour permettre la détection d'isocyanates sur des surfaces Il s'agit de faire un frottis de surface avec un matériel contenant un produit qui réagit avec les isocyanates et se colore ainsi en rouge orangé.

Il existe différents types de matériaux, certains servant à effectuer des frottis de surface, d'autres pouvant être appliqués directement sur la peau, par exemple à l'intérieur d'un gant pour en mesurer l'efficacité de protection. De plus, des indicateurs ont été fabriqués pour les isocyanates aliphatiques (HDI et IPDI) et d'autres, pour les aromatiques (TDI et MDI) .

L'apparition d'une couleur sur le matériel indique la présence d'isocyanates libres en surface, mais ne donne aucune indication sur leur nature ou leur concentration. Ces indicateurs colorimétriques permettant d'obtenir un résultat immédiat, ils sont utilisés comme outils de dépistage d'un risque d'exposition potentiel par voie cutanée. La caractérisation et la quantification doivent par contre être effectuées au moyen des méthodes indirectes.

V-Prélèvement de la fraction alvéolaire :

1- Méthode de séparation par cyclone 10 MM :

Le prélèvement de la fraction alvéolaire par cette technique est décrit dans la norme NF X 43 259 [163]. La tête de prélèvement composée d'un support porte filtre est associée à un cyclone dont l'intérêt est de séparer les particules par des forces d'inertie centrifuge pour ne récolter sur le filtre que les particules correspondant à la fraction alvéolaire. Cet ensemble qui constitue la tête de prélèvement est raccordé par un tuyau flexible à une pompe portative d'un débit nominal de 1,7 l/min.

2- Le Capteur individuel de poussières CIP 10 :

Le prélèvement de la fraction alvéolaire par la méthode de la coupelle rotative est décrit dans la norme NF X 43-262 [164]. Le CIP 10 (Capteur Individuel de Poussières d'un débit nominal de 10 litres/minute) l'équipement qu'on utilisera pour notre partie expérimentale est un appareil autonome de petites dimensions destiné à la mesure de la concentration des poussières en suspension dans l'atmosphère.

L'appareil se présente sous la forme d'un bloc compact, composé de deux parties (Figure IV.11) :

Une tête de prélèvement (partie supérieure) équipée d'un chapeau protecteur des orifices d'entrée d'air et des moyens de sélection des particules à mesurer,

Un boîtier (partie inférieure) renfermant les éléments de fonctionnement : batteries et prise de recharge, moteur, interrupteur magnétique, circuits électroniques.

La technique de fonctionnement du CIP 10, est basée sur la méthode par impaction sur mousse rotative.

Cette technique consiste à aspirer l'air chargé en particules en faisant tourner une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes à grande vitesse et à capter ces particules dans cette même mousse. La coupelle rotative a donc deux propriétés, celle de ventilateur par entraînement de l'air et celle de collecteur des particules [145].



Figure .IV.11 : Schéma du CIP 10 porté par un travailleur [165]

2-1- Description du CIP 10

Le schéma du CIP 10-R (version poussières Respirables alvéolaires) représenté sur la (Fig. IV.12) comporte :

- Un chapeau protecteur d'entrée d'air
- Un sélecteur pouvant accepter différents dispositifs de séparation de poussières
- Une coupelle rotative équipée d'un filtre en mousse de polyuréthane (ou de la coupelle à liquide pour le CIP 10 M) et montée sur l'arbre du moteur.
- L'enceinte de la coupelle rotative avec son orifice de sortie d'air
- Le boîtier renfermant les éléments de fonctionnement :

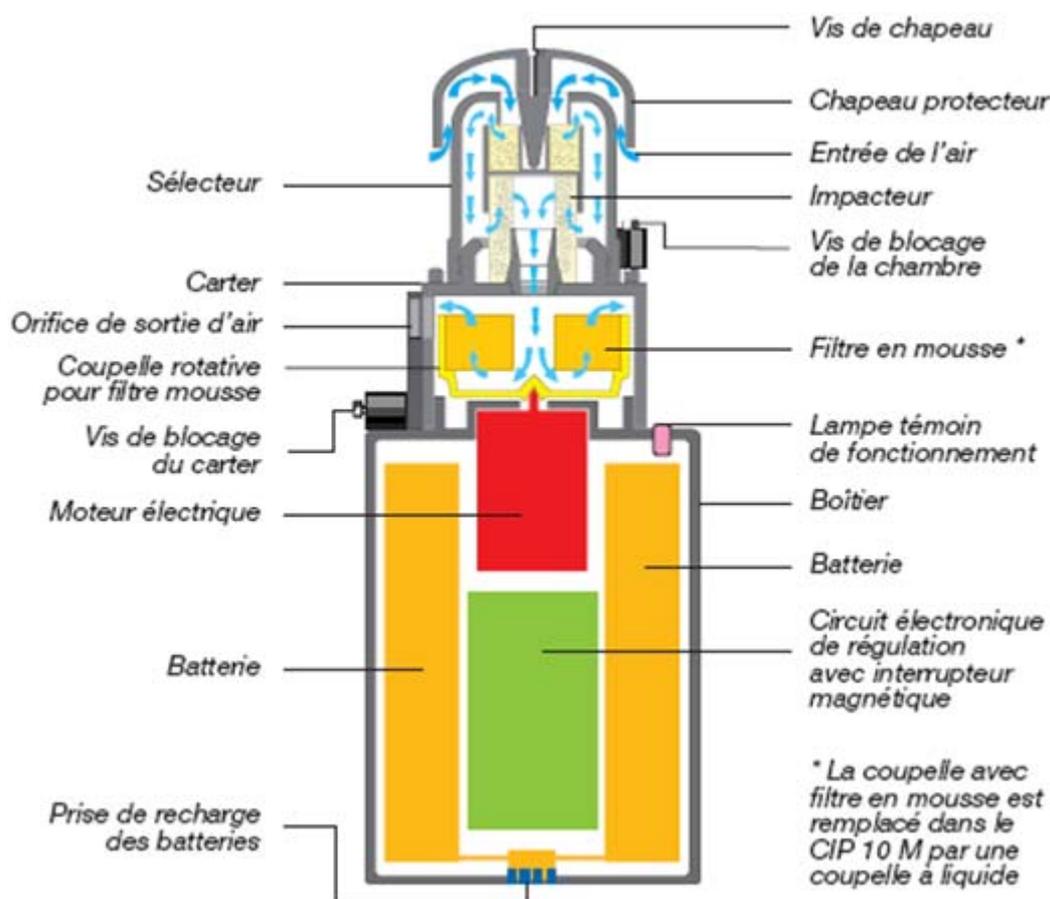


Fig. IV.12 : schéma des différents constituants du CIP 10 [165].

2-2- Sélecteur de la fraction respirable alvéolaire du CIP 10 R ou CIP 10 MR :

La sélection des particules Respirables alvéolaires est réalisée par impact sur une mousse de polyuréthane de grade 45 (45 pores par pouce linéaire) suivie d'une filtration sélective par une autre mousse de même grade. Les fractions d'aérosols obtenues sont en accord avec les normes CEN AFNOR 481 et ISO 7708, à l'exception des très fines particules [164].

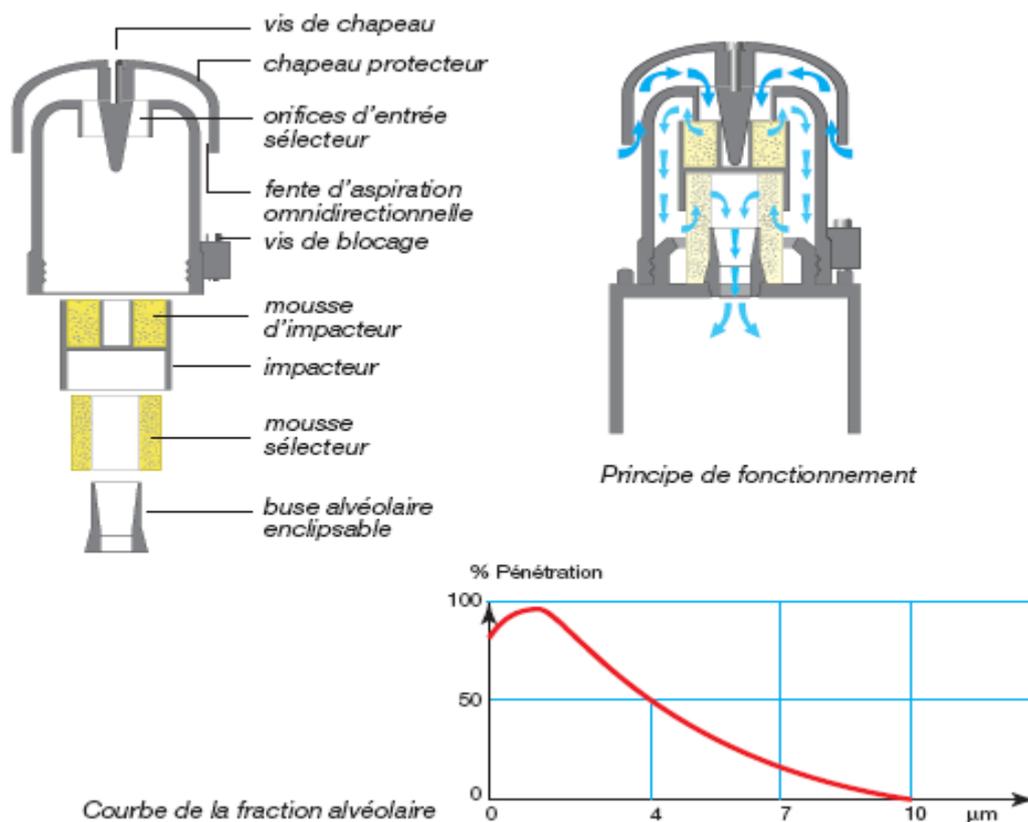


Fig. IV.13: Schéma de la tête d'échantillonnage, la courbe de la fraction respirable et du principe de fonctionnement du CIP 10 R [165].

VI- Prélèvement de la fraction inhalable :

1-Méthode par filtration :

Le prélèvement de la fraction inhalable par la technique de filtration est décrit dans la norme NF X 43.257 [166]. A l'inverse de la méthode de séparation par cyclone, le prélèvement de la fraction inhalable est réalisé en utilisant une tête de prélèvement constitué uniquement d'un système porte-filtre dont le diamètre d'ouverture est égal à $4,1 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$. Les particules prélevées sont directement collectées sur le filtre sans séparation préalable. Le système porte filtre est raccordé par un tuyau flexible à une pompe portative d'un débit nominal de 1 litre/minute.

2- Prélèvement de la fraction inhalable par le CIP 10 :

Un nouveau modèle de sélecteur de la fraction Inhalable a été développé pour minimiser les éventuels dépôts sur les parois internes supérieures et mieux répondre aux exigences de la norme EN 481. L'aérosol est désormais forcé de suivre un écoulement concentrique convergeant vers un point central de reprise menant dans un conduit vertical.

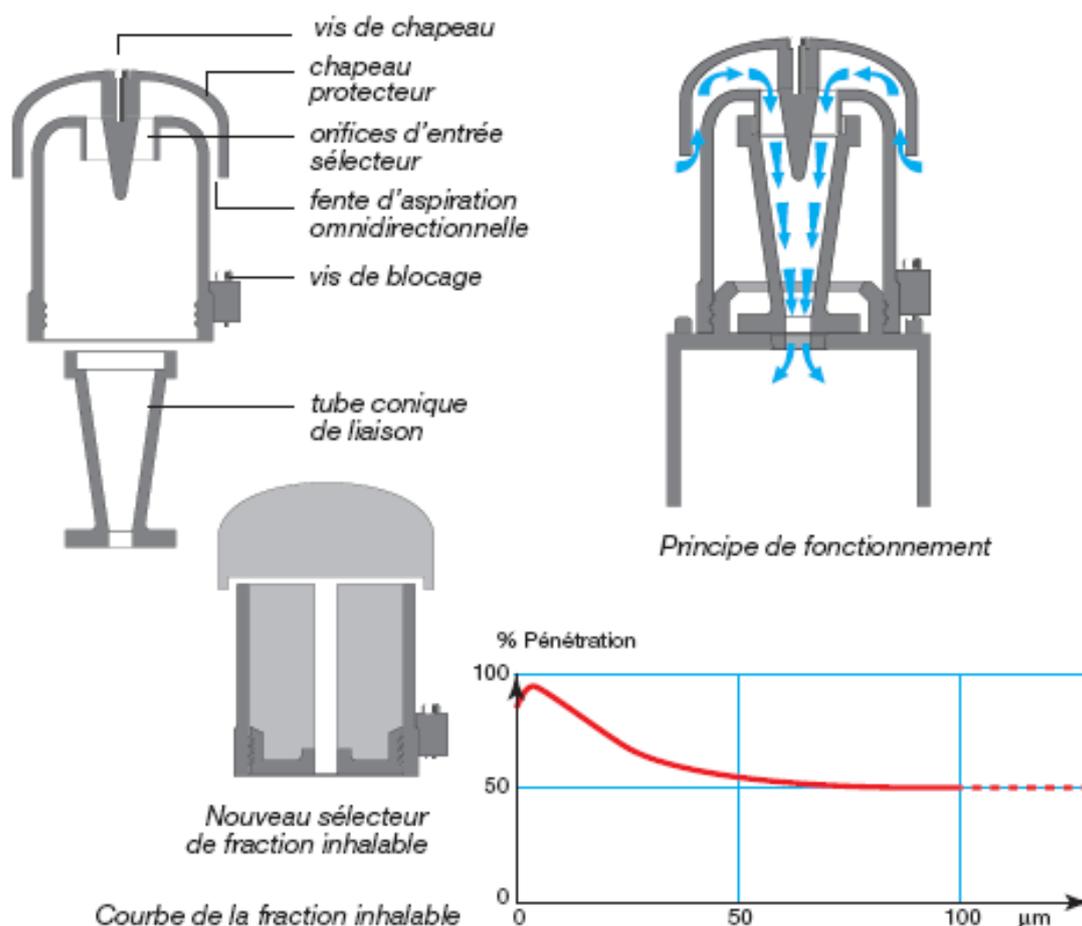


Fig. IV.14 : Schéma de la tête d'échantillonnage et de la courbe de la fraction inhalable [165].

VII- Prélèvement de la fraction thoracique :

1- Méthode par filtration :

Le prélèvement de la fraction thoracique par la technique de filtration est décrit dans la norme NF X 43.050 [167].

La sélection des particules est assurée par huit orifices cylindriques de 1,6 mm de diamètre distribués sur un cône en acier inoxydable. Les particules les plus grossières sont impactées sur la surface externe du cône.

2- Prélèvement de la fraction thoracique par le CIP 10 :

La sélection des particules Thoraciques est réalisée par déflexion à 90° des filets d'air en direction des 8 orifices distribués radialement sur la périphérie d'un tube cylindrique en acier inoxydable. Les plus grosses particules présentant des forces d'inertie importantes ne sont pas défléctées et sont captées à la base du sélecteur [165].

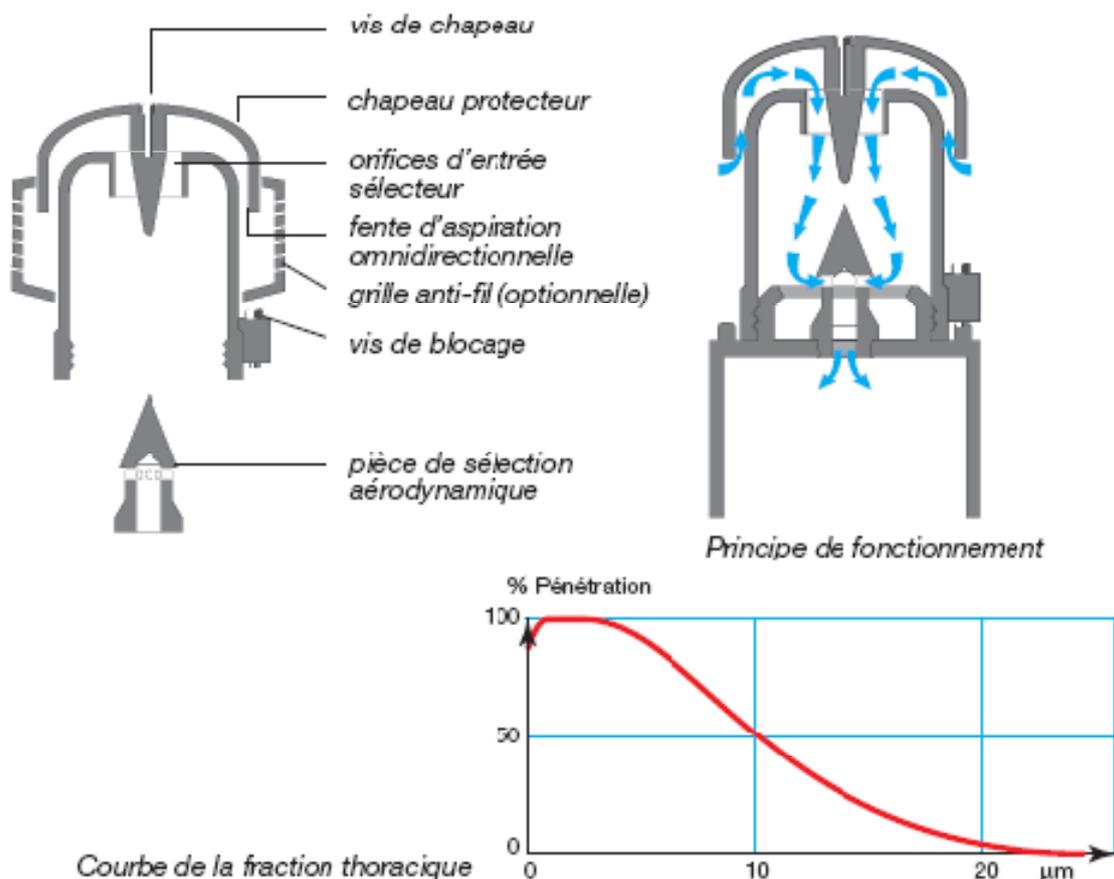


Fig. IV.15 : Schéma de la tête d'échantillonnage et de la courbe de la fraction thoracique

VIII- Intérêt d'utilisation des méthodes analytiques :

Plusieurs méthodes analytiques et automatiques sont utilisées pour l'échantillonnage et la mesure des aérosols dans l'air, d'après une étude comparative, menée dans cinq (5) sites en suisses [168] entre ces deux méthodes, il s'est avéré que malgré le gain sur les moyens déplorés pour la collecte des échantillons, le gain sur le temps et le facteur humain, la méthode analytique (manuelle) donne toujours une meilleure précision sur les résultats par rapport à la méthode automatique.

VIII-Conclusion :

L'implication des aérosols dans la pollution atmosphérique et la santé est largement reconnue et étudiée depuis longtemps dans l'air extérieur comme dans l'air des locaux de travail ou d'habitation. Des réglementations visent à limiter les concentrations, notamment dans l'air extérieur et des locaux de travail. Leur caractérisation repose sur des conventions et des méthodes différentes (PM10, fraction alvéolaire...) qui conduisent à des résultats qui ne sont pas forcément comparables. L'étude des aérosols nécessite la caractérisation de nombreux paramètres : répartition granulométrique, évolution temporelle des concentrations, composition chimique, nombre... Qui détermineront le choix des techniques de prélèvement à utiliser dans la stratégie de mesure.

Chapitre V
Partie Experimentale

I- Introduction :

Le travail effectué à L'ENIEM (Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager) sise à la zone industrielle de Oued Aissi ; wilaya de TiziOuzou, au sein de l'atelier R1 (atelier de montage des réfrigérateurs petit modèle à l'unité froid) consiste à faire des prélèvements de poussières et aérosols de MDI générées par les postes d'injection de la mousse de polyuréthane et de nettoyage des cuves et des portes ainsi qu'en ambiance de l'atelier à l'aide de deux techniques de prélèvement, la coupelle rotative et la cassette équipée de filtres .

II-Matériels et méthodes :**1-Matériels :**

- | | |
|--|---------------------------------|
| -CIP 10 (coupelle rotative) | -Tubes en verre |
| -Cassettes porte filtres | -PH-mètre |
| -Stroboscope manuel | -Gang non talkés |
| -Tachymètre numérique | -Seringue à filtre |
| -Granulometre laser | -Filtre pour seringue (0,22 µm) |
| -Débitmètre électronique à lame de savon | -Glacière étanche |
| -Etuve | -Plaque chauffante |
| -Balance analytique (0,1 mg de précision) | -Agitateur électrique |
| -Thermo hygromètre | -Agent mouillant |
| -Papier filtre | -Spatule |
| -HPLC (Jasco 807-IT) | |
| -Boîte étanche pour le transport des supports de prélèvement | |
| -Verrerie (bechers, pipettes, propipettes, verre de montre, tube en verre, fioles (25ml, 500ml)) | |

2-Produits chimiques

- | | |
|---|-----------------------|
| -Acétate de sodium 98 % | -Acide sulfurique 99% |
| -1-(2méthoxyphényl)- péperazine 97,0 % | -Acétonitrile 98 % |
| -Diphenylméthane-4,4-diisocyanate 98 %. | - Eau distillée |

3- Méthodes :

A-Mesure de l'hygrométrie et de la température :

A l'aide d'un thermo hygromètre (HANNA .HI 8564), on procède à la mesure de l'humidité et de la température dans les postes de prélèvement à des moments différents de la journée (matin, milieu de la journée, l'après midi).

B- Prélèvement sur CIP 10 :

Avant de procéder au prélèvement de la poussière, les coupelles sont préparées au laboratoire selon la méthode suivante :

1-Lavage des coupelles et des mousses de prélèvement :

-Dans une cuve contenant une solution chaude de produit mouillant, les mousses, coupelles et couvercles sont lavés soigneusement.

-Rinçages avec l'eau distillée.

-Séchage dans une étuve à **55°C** pendant **12h**.

-Prélèvement avec **5 coupelles** (fig. V.1) (1 coupelle témoin et 4 coupelles pour le prélèvement).



Fig. V.1 : Coupelles rotatives pour prélèvement des poussières.

2- Etalonnage du débit de la pompe à coupelle rotative (CIP 10):

Avant de mettre en marche le CIP10 pour le prélèvement, nous avons procédé à l'étalonnage du débit de la pompe selon la fraction à prélever. Pour la fraction alvéolaire la pompe doit être réglée à un débit de 10 L/mn, pour ce faire ; dans les laboratoires Recherche Dynamique des Moteurs et Vibroacoustique (FSI) et Machines Electriques (FHC) de l'université M'Hamed Bouguerra de Boumerdes, nous avons réglé la vitesse du CIP 10 à l'aide d'un stroboscope manuel (EUROSAP-LME, MAO.475) et d'un tachymètre numérique (CHAUVIN ARNOUX C.A 27).

• Stroboscope :

- Nous avons marqué un point sur la coupelle rotative
- La coupelle est placée sur le CIP 10.
- La pompe équipée de sa coupelle est mise en marche.
- Le stroboscope est placé en face de l'appareil (fig. V.2)
- Réglage de la vitesse de la pompe par la vis de réglage jusqu'à avoir la vitesse voulu donné par le stroboscope une fois le point marqué sur la coupelle est stable.
- La vitesse ainsi mesurée est de 7125 tr /mn ce qui correspond à un débit de 10 L/mn [169]

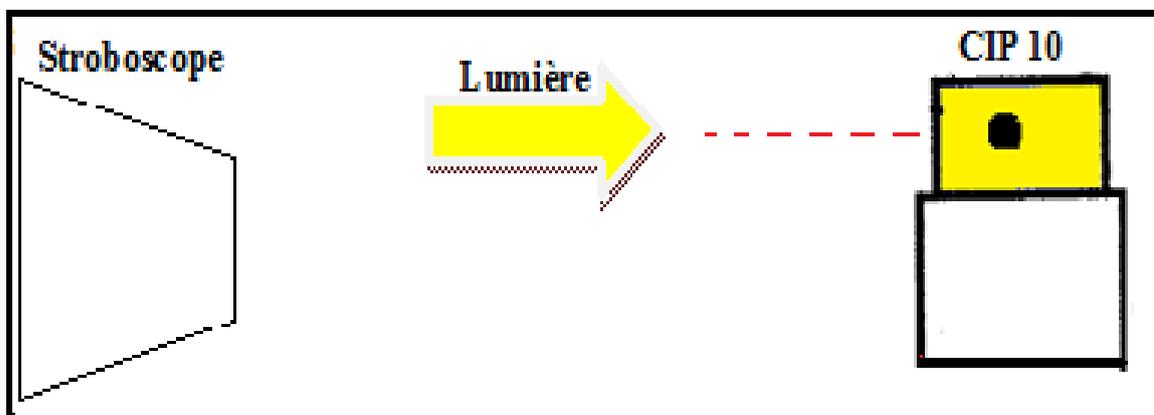


Fig. V.2 : Mesure de la vitesse de rotation de la coupelle.

3- Mesure du débit de prélèvement sur filtre:

La vérification du débit du dispositif d'échantillonnage est effectuée à l'aide d'un débitmètre électronique à bulle de savon (Mina-Buck Calibrator , 0,1 - 3 l/min) connecté à l'entrée de la cassette équipée d'un filtre (Fig. V.3).

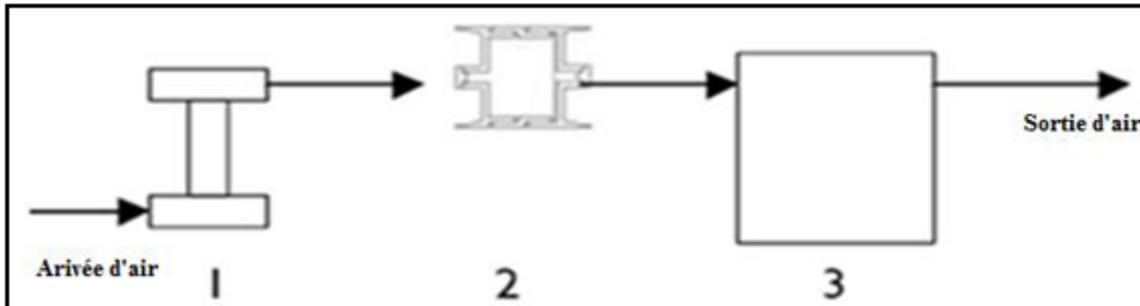


Fig. V.3 : Mesurage du débit d'échantillonnage.

- 1-Débitmètre électronique à lame de savon.
- 2- Cassette d'échantillonnage équipé de son filtre.
- 3- Pompe de prélèvement.

4-Pesée des coupelles :

Au Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites (LMMC) de l'Université de Boumerdes, et à l'aide d'une balance analytique (Kern ALS 220-4) d'une précision de 0,1 mg (fig. V.4) nous avons pesé les coupelles avant et après prélèvement et mesuré la température et l'humidité au moment de la pesée à l'aide d'un thermohygromètre (HANNA, HI 8564) .



Fig. V.4: Balance analytique (Kern ALS 220-4)

5- Prélèvement sur le site :

Sur le site, nous avons procédé aux prélèvements (avec les coupelles préparées comme expliquer si dessus):

- La mousse de polyuréthane séchée, est placée à l'intérieur de la coupelle rotative, on laisse déborder d'environ 1mm.
- Sa mise en place est terminée en appliquant la coupelle contre une surface plane et propre.
- La tête de prélèvement est placée sur le boîtier en positionnant la fente de sortie d'air du coté opposé à la lampe témoin puis verrouiller.
- L'appareil (CIP 10) est mis en route en vérifiant la lampe témoin de marche.
- L'heure est notée au début de chaque prélèvement, t_i (temps initial correspondant au début de prélèvement), le CIP 10 est placé sur le torse de l'opérateur dont on veut mesurer l'exposition.
- En fin de prélèvement le témoin de marche est vérifié, le temps final est noté t_f (temps final correspondant à la fin de prélèvement)
- Les coupelles sont mises soigneusement dans un bûcher en verre couvert avec du papier cristal et mis dans une glacière étanche pour éviter toute contamination des coupelles par l'air extérieur (fig V.5), puis transportées au laboratoire.

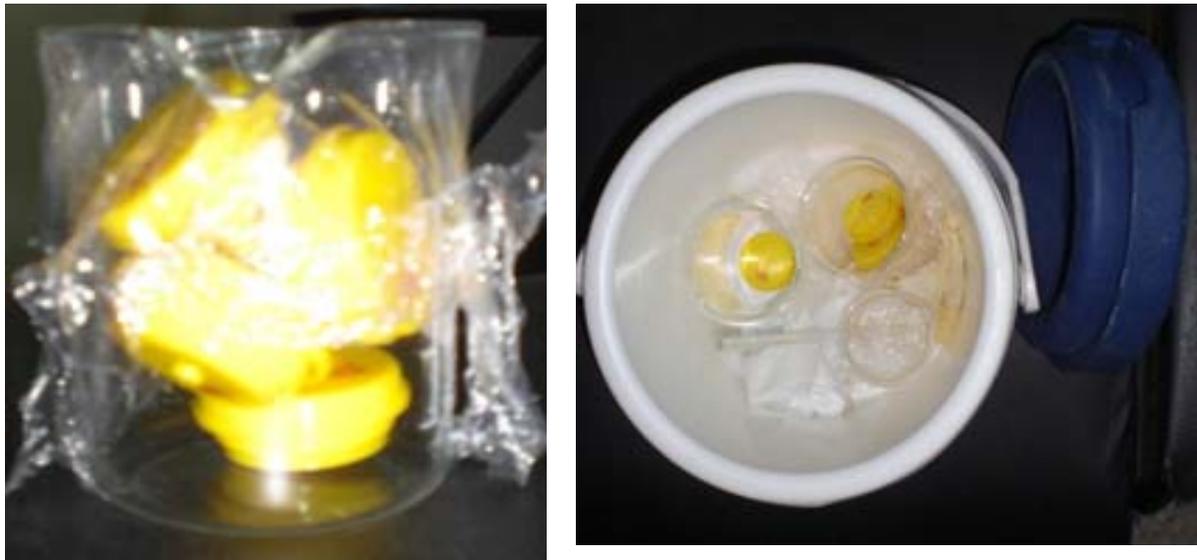


Fig. V.5: Conditionnement des coupelles de prélèvement

6-Choix des postes de prélèvement :

Pour les sites de prélèvement nous avons mené une enquête au niveau des ateliers avec l'aide du médecin de travail, (**annexes 4, 5**) en se basant sur les données de cette enquête et sur les plaintes enregistrées des travailleurs, les postes d'injection et de nettoyage des cuves et des portes ainsi qu'en ambiance de l'atelier sont retenus (**fig. V.6, V.7, V.8, V.9**).



Fig. V.6 : injecteur des portes équipé du CIP 10.



Fig. V.7: Injecteur des cuves équipé du CIP 10.



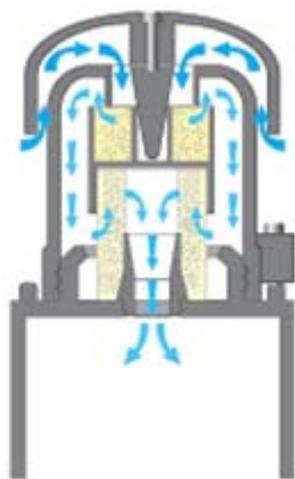
Fig. V.8 : Nettoyeur des cuves équipé du CIP 10



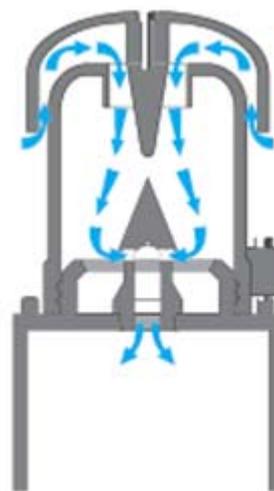
Fig. V.9 : Le CIP 10 en ambiance de l'atelier:

7- Echantillonnage des poussières sur CIP 10 :

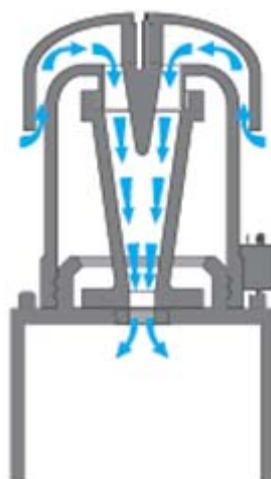
Nous avons procédé au prélèvement de la poussière par le CIP 10 équipé des têtes des fractions alvéolaire (a), thoracique (b), et inhalable (c) (fig V.10) [170], en plaçant ce dernier sur le torse des travailleurs, l'appareil va simuler le poumon du travailleur ce qui fait que la poussière prélevée représente la poussière inhalée par celui-ci pendant l'exécution de sa tâche pour des durées de 15 mn pour l'évaluation de la concentration limite et 120 mn pour l'évaluation de la concentration moyenne à différentes périodes de la journée (la matinée, milieu de la journée et l'après midi).



(a)-Sélecteur de la fraction alvéolaire



(b)-Sélecteur de la fraction thoracique



(c)-Sélecteur de la fraction inhalable

Fig. V.10 : Sélecteurs des fractions alvéolaire (a) thoracique (b) et inhalable (c).

8- Calcul de la masse de la poussière collectée :

A la fin de chaque série de prélèvement et après pesée des coupelles nous procédons au calcul de la quantité de poussières collectées selon la méthode qui suit :

$$M_m = M_{mf} - M_{mi} \quad (1)$$

$$M_t = M_{tf} - M_{ti} \quad (2)$$

$$M = M_m \square M_r \quad (\text{mg}) \quad (3)$$

Où : M_m : Différence de poids des coupelles de mesure avant et après prélèvement.

M_{mi} : Masse de la coupelle avant prélèvement

M_{mf} : Masse de la coupelle après prélèvement.

M_t : Différence de poids des coupelles témoins avant et après prélèvement.

M_{tf} : Masse de la coupelle témoin après prélèvement

M_{ti} : Masse de la coupelle témoin avant prélèvement

M : Masse de la poussière

M_r : Moyenne des différences de poids des coupelles témoin.

- **Calcul du volume de l'air prélevé :**

Le débit du capteur individuel de poussières (CIP 10) est de **10 (l □ mn)**

Nous avons retenus deux durées de prélèvement:

- Pour l'évaluation de la concentration limite $t_1 = 15$ mn
- Pour l'évaluation de la concentration moyenne $t_2 = 120$ mn

- **Calcul du volume de l'air aspiré en 15 mn:**

$$\text{Débit } D = \frac{V}{t} \quad (\text{L} \square \text{mn}) \quad (4)$$

$$D' \text{ où : } V = D \times t \quad (5)$$

$$V_1 = D \times t_1$$

$$V_1 = 10 \times 15 = 150$$

$V_1 = 150$ L

- *Calcul du volume de l'air aspiré en 120 mn :*

$$V_2 = D \times t_2$$

$$V_2 = 10 \times 120 = 1200$$

$V_2 = 1200 \text{ L}$

9-Détermination de la concentration de la poussière collectée :

La concentration en ($\text{mg} \cdot \text{m}^3$) est déterminée par la formule :

$$C = M \cdot V \text{ (mg} \cdot \text{m}^3\text{)} \quad (6)$$

Où : **M** : masse des poussières prélevées déterminées selon la relation (3).

V : volume de l'air prélevé.

C- PRELEVEMENT SUR FILTRE :

Ce mode de prélèvement permet de mesurer la concentration d'aérosols de MDI dans l'air de l'atelier de moussage, dans trois postes différents, pompe d'injection des MDI (a_1), injection des portes (a_2) et en ambiance de l'atelier (a_3) pour une heure de temps.

1- Méthode :

L'échantillonneur est une cassette porte filtre contenant un filtre en fibre de verre de 37 mm de diamètre, imprégné d'une solution de MPP à 3 g/l dans un mélange dichlorométhane / n hexane. Les filtres sont ensuite séchés sous la hotte.

Un volume de 60 l est prélevé sur le filtre pour comparaison à la VME des MDI qui est de $0,05 \text{ mg/m}^3$ [171].

2- Vérification de l'étanchéité des cassettes porte filtre :

L'étanchéité des cassettes est vérifiée selon la méthode décrite par P.A. BARON [172] en réalisant le montage de la figure V.11,

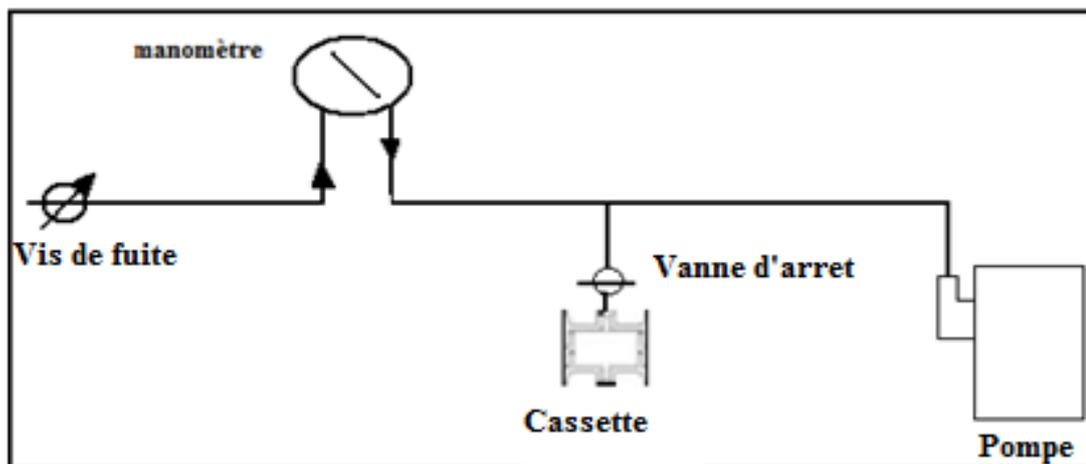


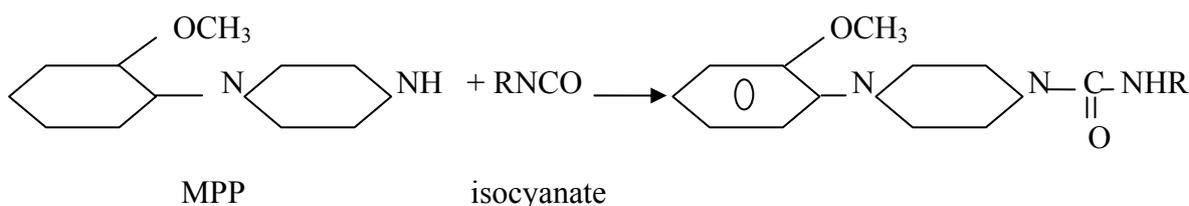
Fig. V.11 : Vérification de l'étanchéité des cassettes.

3- Préparation de la solution étalon :

Une quantité de 50 mg de dérivé est dissoute dans 100 ml de méthanol, des quantités de la solution mère ainsi obtenue sont diluées dans l'acétonitrile pour couvrir une concentration de 0,01 à 5 µg/ ml.

Les isocyanates réagissent avec le 1-(2méthoxyphényl)- péperazine [173] présente sur le filtre pour former les dérivés uréides correspondant. Ce dérivé est ensuite quantifié par chromatographie liquide.

- Réaction ISOCYANATE-MPP :



La concentration dans l'air de l'atelier est calculée selon la relation :

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} = (C_x - C_b) \frac{v}{V} \frac{M_1}{M_2}$$

Où :

C_x (mg/l): concentration de dérive MPP dans la solution analysée.

C_b (mg/l): moyenne des concentrations de dérivé MPP dans les témoins .

v (μ l) : volume de la solution analysée.

$V(L)$: volume d'air prélevé.

M_1 (gr/mol) : masse molaire du MDI (250 gr/mol).

M_2 (gr/mol) : masse molaire de son dérivé (634 gr/mol).

C_x est déterminé sur des courbes d'étalonnage obtenues par injection dans la colonne chromatographique, de solutions étalons.

Cinq solutions étalons ont été analysées. La fraction alvéolaire est prélevée dans les postes ; pompe d'injection des MDI (a_1), injection porte (a_2) et Ambiance de l'atelier (a_3).

III-Résultats et discussion :

A- Etude de l'hygrométrie et de la température dans l'atelier :

Vu l'influence de l'hygrométrie et de la température sur les prélèvements des poussières nous avons mesurer l'humidité et la température dans les postes concernés ,les résultats sont montrés sur les figures V.12 et V.13 :

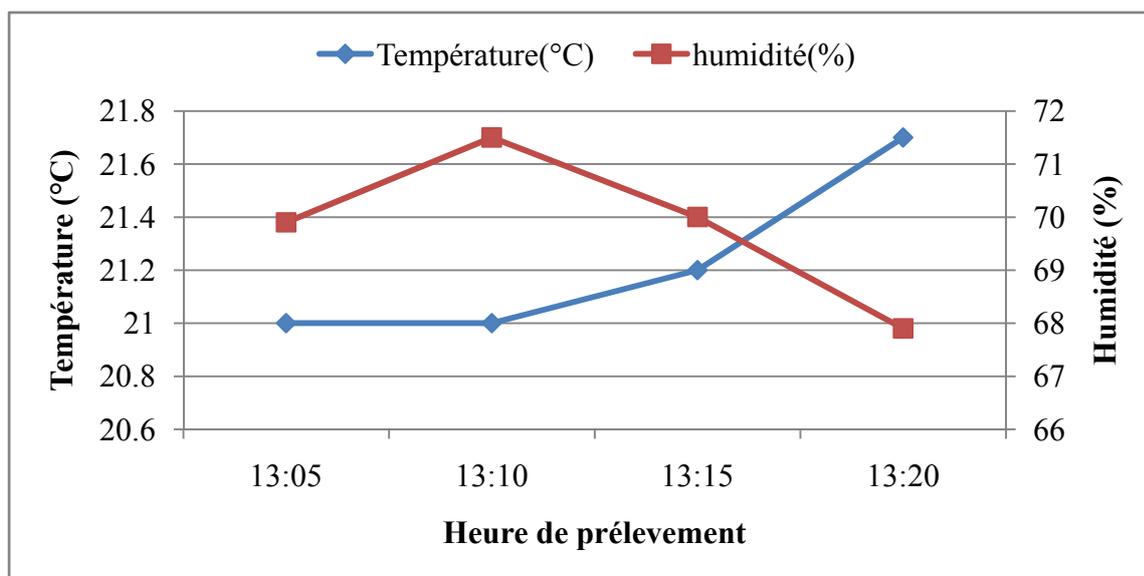


Fig. V.12 : Température et humidité au mois de Mai.

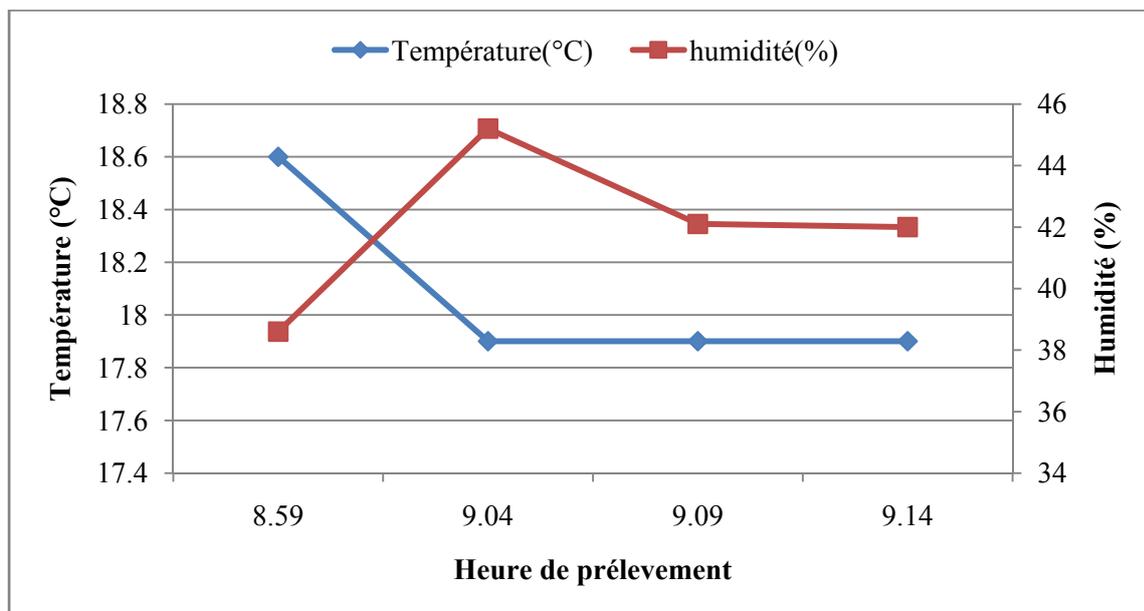


Fig. V.13 : Température et humidité au mois de Décembre.

L'humidité est inversement proportionnelle à la température, pendant le mois de Mai (fig. V.12) l'humidité atteint des niveaux élevés allant jusqu'à 71,5 % ce qui diminue la suspension des poussières dans l'atelier contrairement au mois de Décembre (fig. V.13) nous observons une humidité faible inférieure à 60 % ce qui favorise la suspension des poussières dans l'air de l'atelier [174].

B- Prélèvement sur CIP 10 :

1- Concentrations des fractions prélevées en fonction de l'heure de prélèvement :

1-1 Fraction alvéolaire :

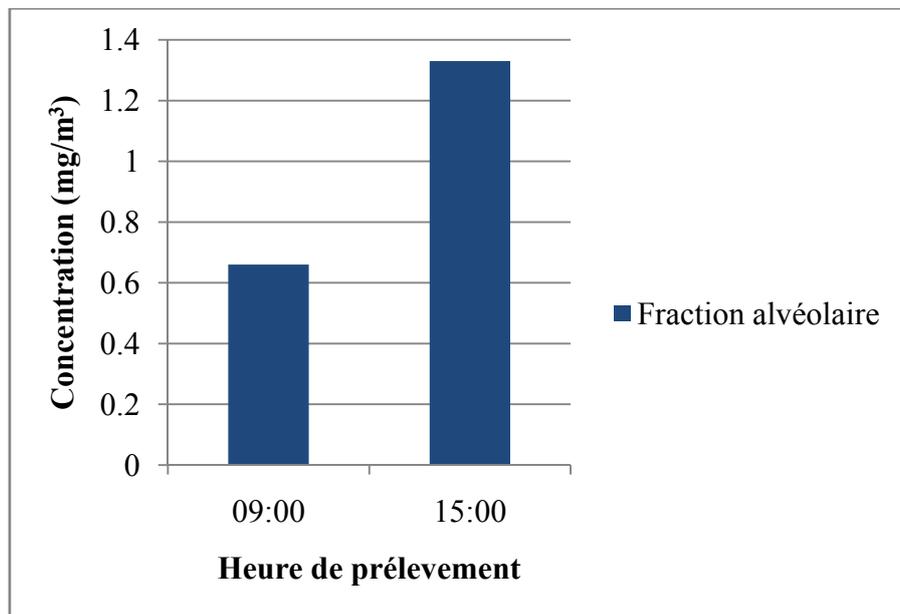


Fig. V.14 : Concentration alvéolaire dans le poste IP, prélèvement de 15 mn.

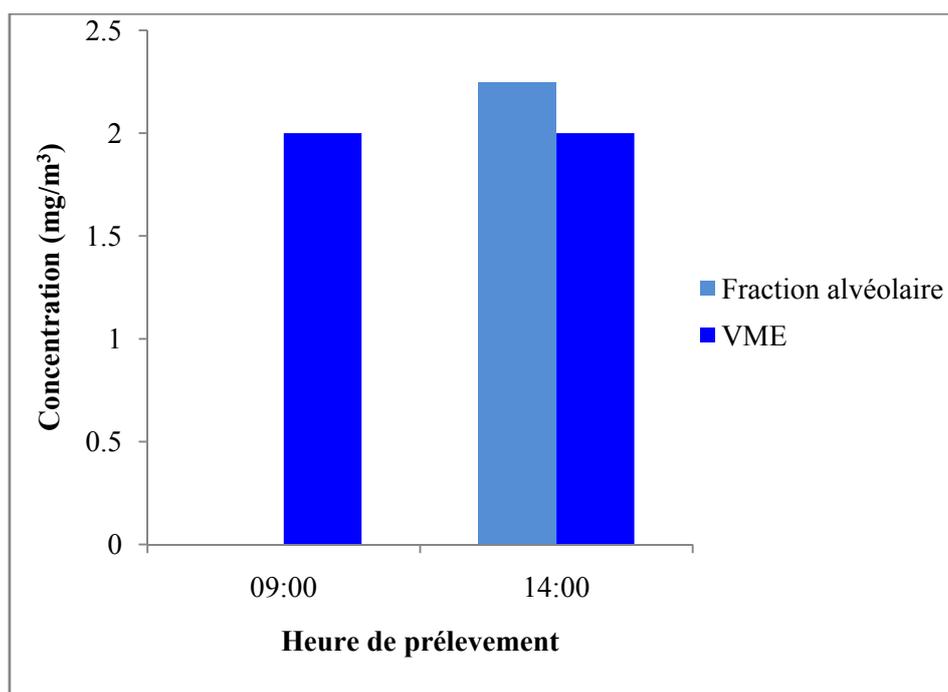


Fig. V.15 : Concentration alvéolaire dans le poste IP, prélèvement de 120 mn.

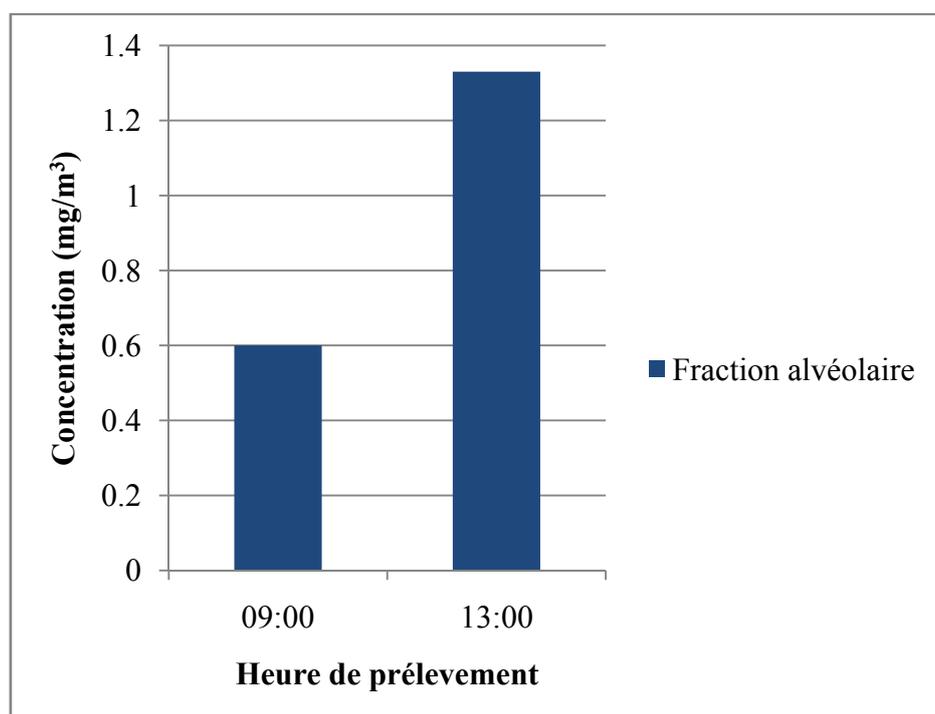


Fig. V.16 : Concentration alvéolaire dans le poste IC, prélèvement de 15 mn.

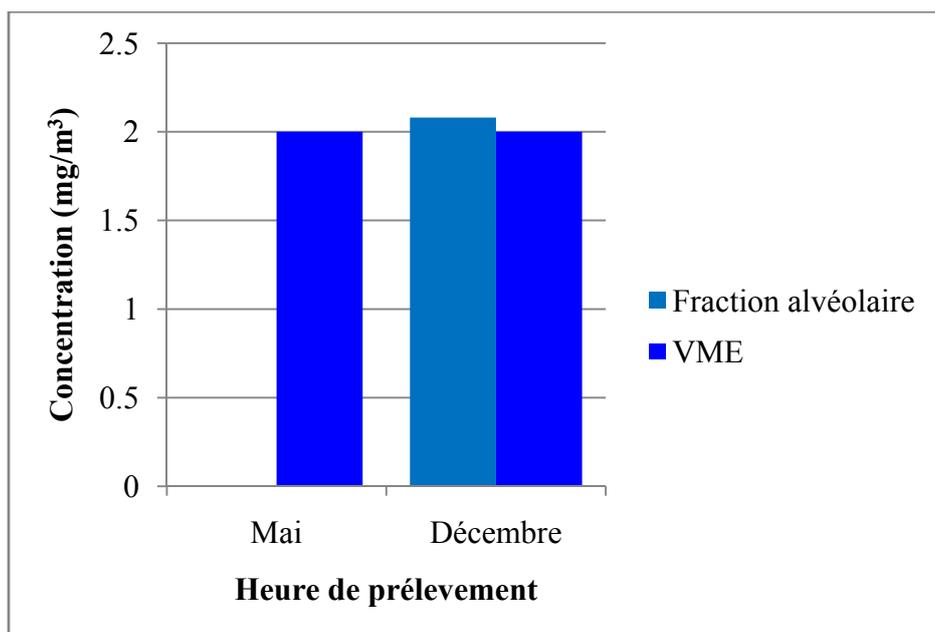


Fig. V.17 : Concentration alvéolaire dans le poste IC, prélèvement de 120 mn.

La poussière est présente avec une quantité plus élevée pour le mois de Décembre ($2,08 \text{ mg/m}^3$) par rapport au mois de Mai ($0,001 \text{ mg/m}^3$), pour le poste IC (fig.V.17) cela est dû à l'effet de l'humidité qui est inférieure à 60 % au mois de décembre (fig V.13) ce qui augmente la suspension des particules dans l'air par rapport au mois de Mai (fig V.12) où l'humidité dépasse 70 %, en effet, Carlson H.C, et Whenham G.R, 1968, ont étudié l'effet de l'humidité sur les concentrations des poussières et ont démontré que en deçà de 60 % , celle-ci favorise la suspension des poussières dans l'air [174].

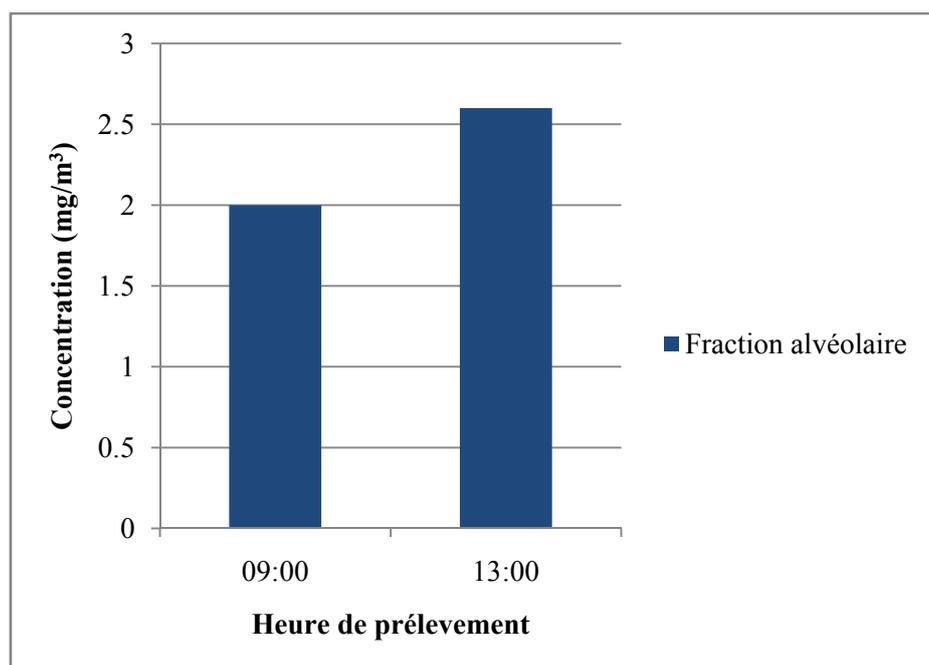


Fig. V.18 : Concentration alvéolaire dans le poste NC, prélèvement de 15 mn.

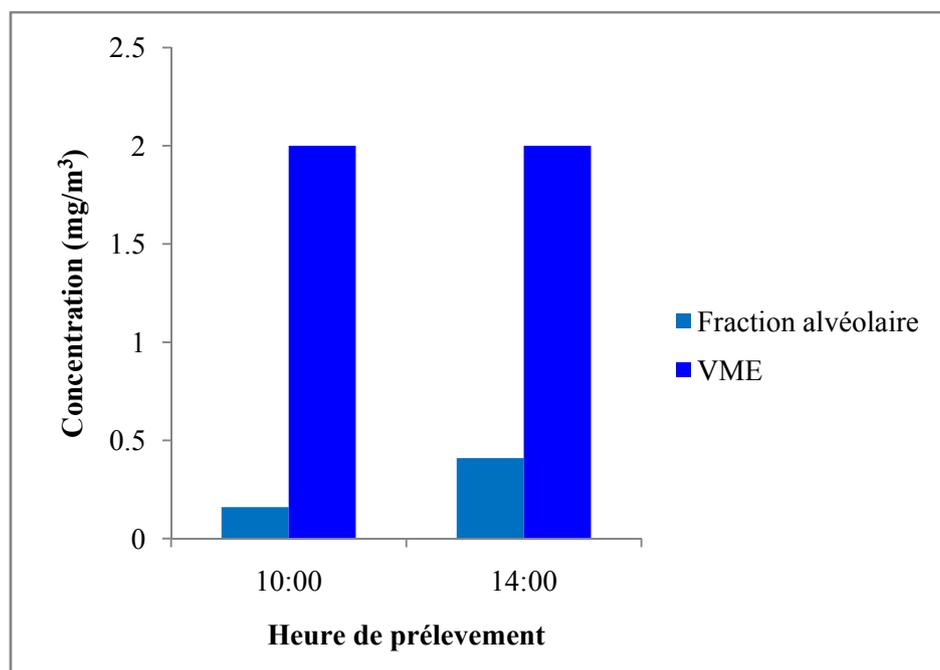


Fig. V.19 : Concentration alvéolaire dans le poste NC, prélèvement de 120 mn.

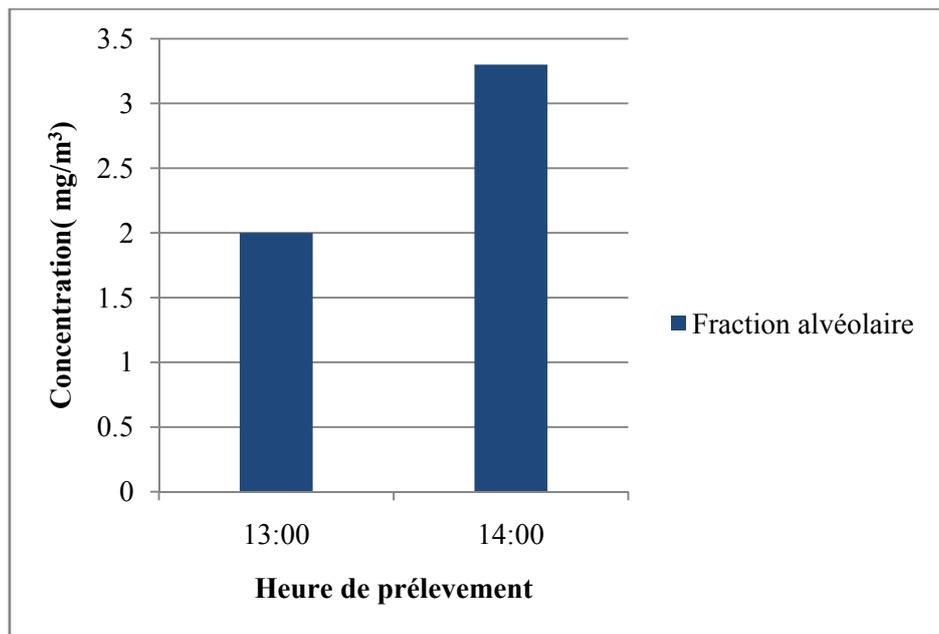


Fig. V.20 : Concentration alvéolaire dans le poste AM, prélèvement de 15 mn

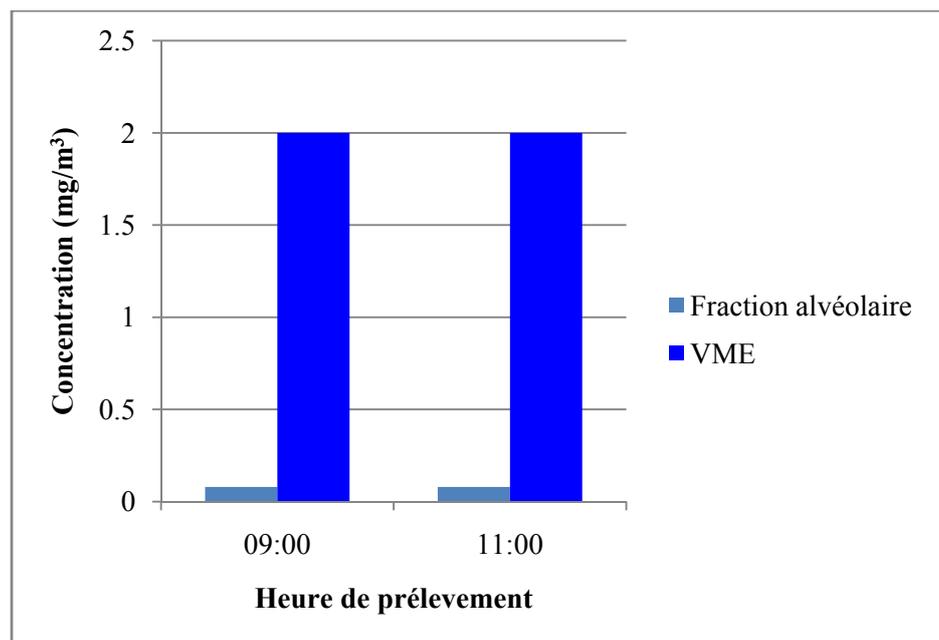


Fig. V.21 : Concentration alvéolaire dans le poste AM, prélèvement de 120 mn.

Les résultats de l'analyse pondérale de la fraction alvéolaire montrent une présence non négligeable de la poussière ($3,3 \text{ mg/m}^3$), (fig.V.20) dans tous les postes pour le prélèvement de 15 mn.

Pour le prélèvement de 120 mn, selon les valeurs moyennes d'exposition proposées par Bénéot-H-B, 2005, [175], les concentrations obtenues (fig.V.15, V.17) et représentées pour IP (1,25 VME) et (1,04 VME) pour IC, la valeur moyenne d'exposition a été dépassé dans ces postes d'où des mesures de protection des travailleurs doivent être appliquées.

La poussière est présente l'après midi avec une concentration plus importante que la matinée pour la plus part des prélèvements cela s'explique par l'accumulation des poussières en suspension au cours de la journée.

1-2 Fraction inhalable :

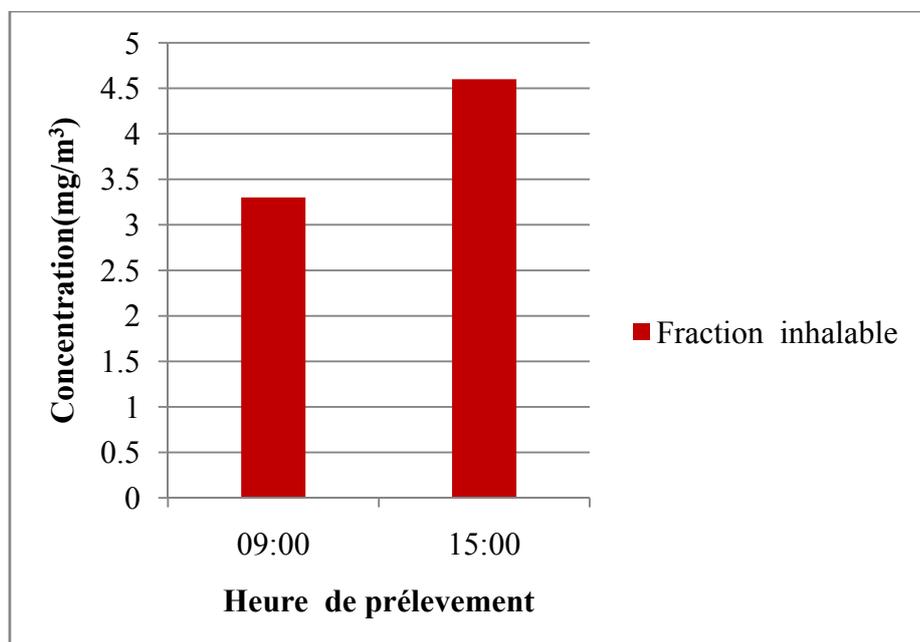


Fig. V.22 : Concentration inhalable dans le poste IP, prélèvement de 15 mn.

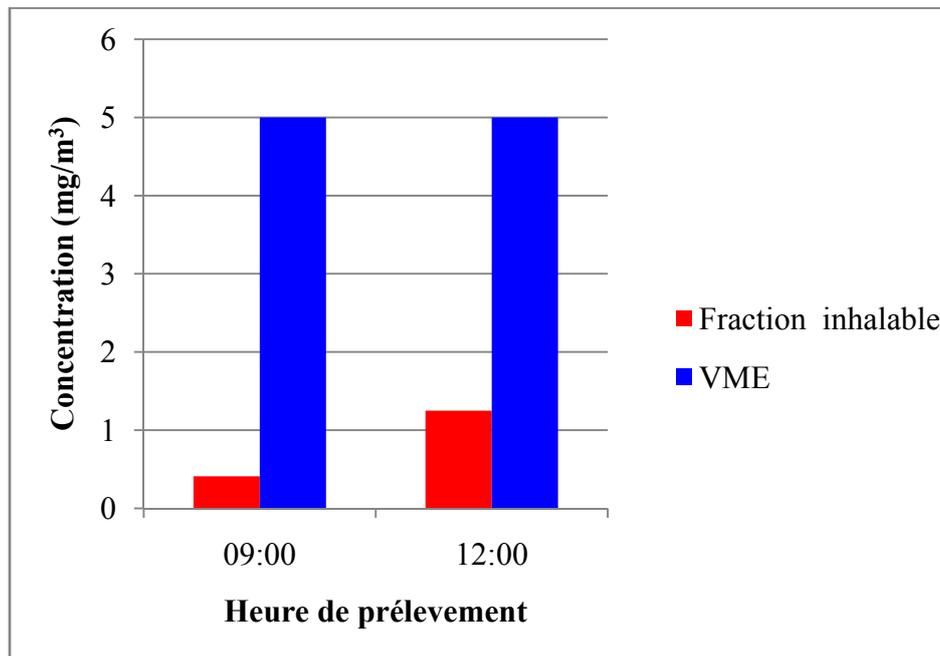


Fig. V.23 : Concentration inhalable dans le poste IP, prélèvement de 120 mn

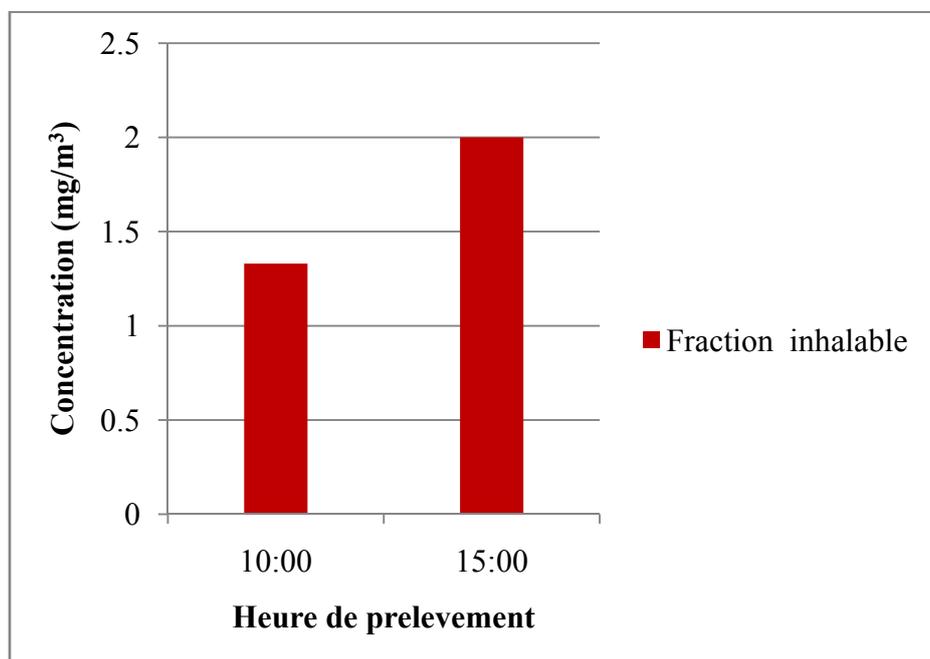


Fig. V.24 : Concentration inhalable dans le poste IC, prélèvement de 15 mn.

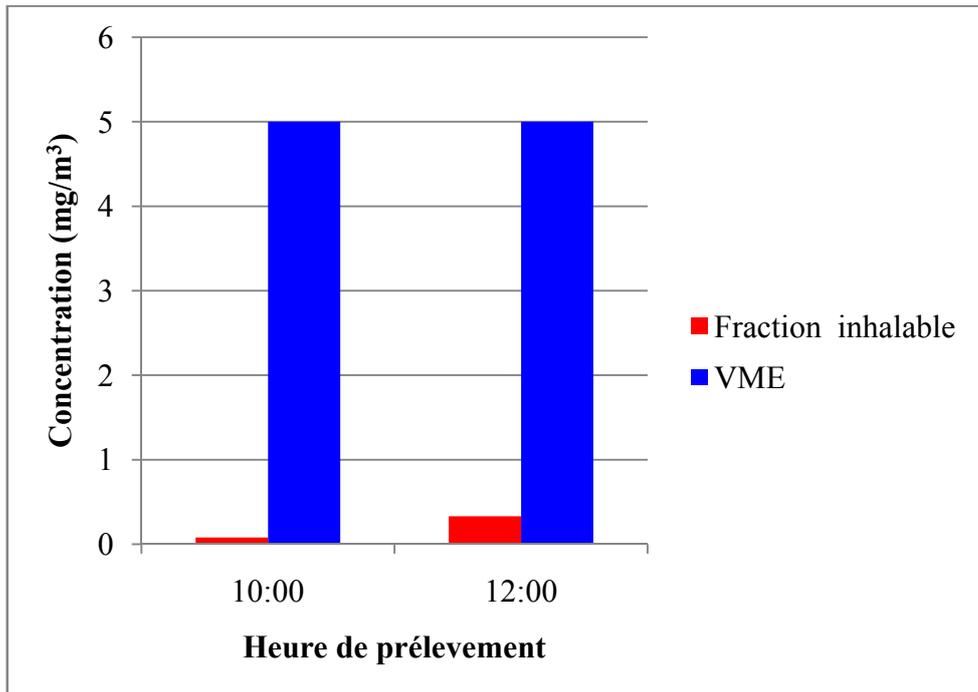


Fig. V.25 : Concentration inhalable dans le poste IC, prélèvement de 120 mn.

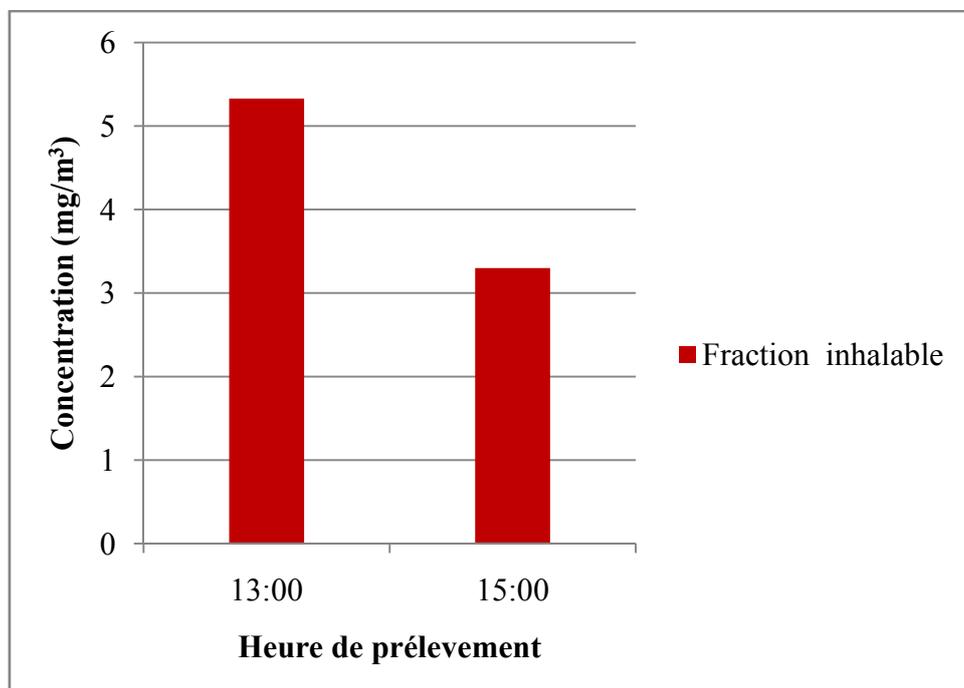


Fig. V.26 : Concentration inhalable dans le poste NC, prélèvement de 15 mn.

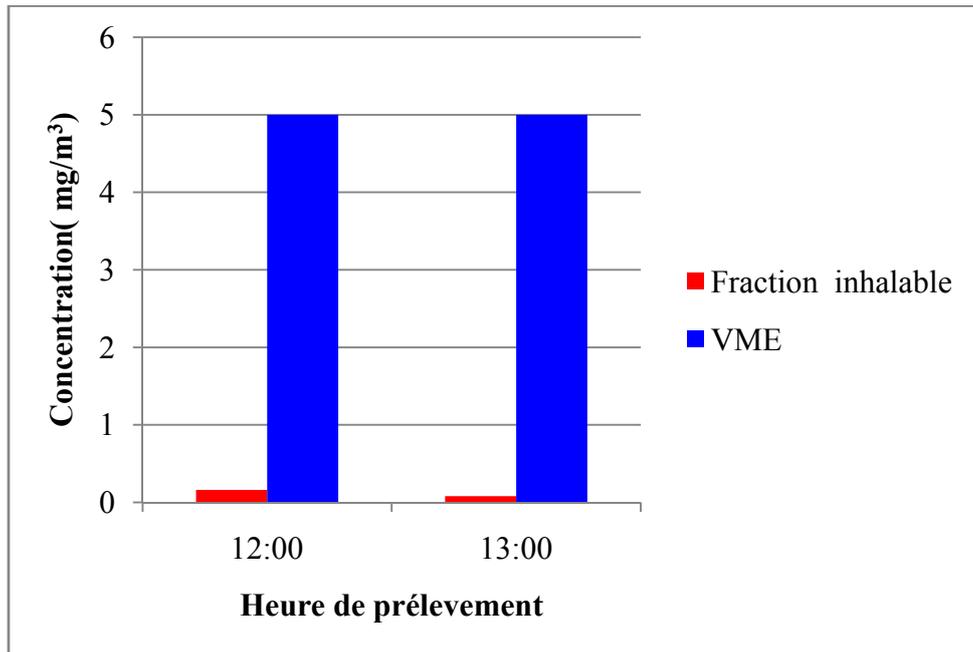


Fig. V.27 : Concentration inhalable dans le poste NC, prélèvement de 120 mn.

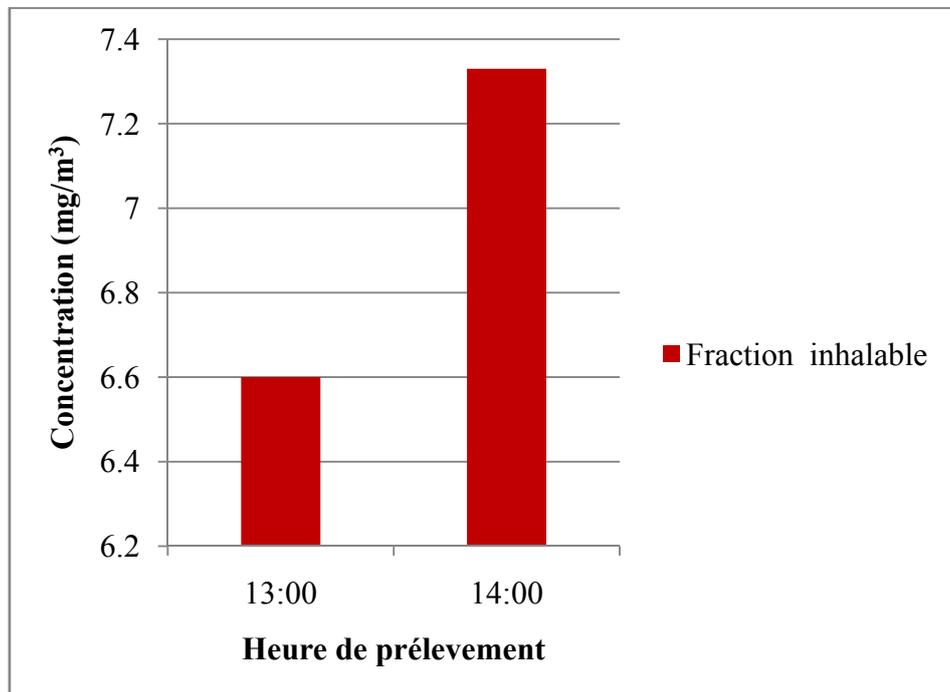


Fig. V.28 : Concentration inhalable dans le poste AM, prélèvement de 15 mn.

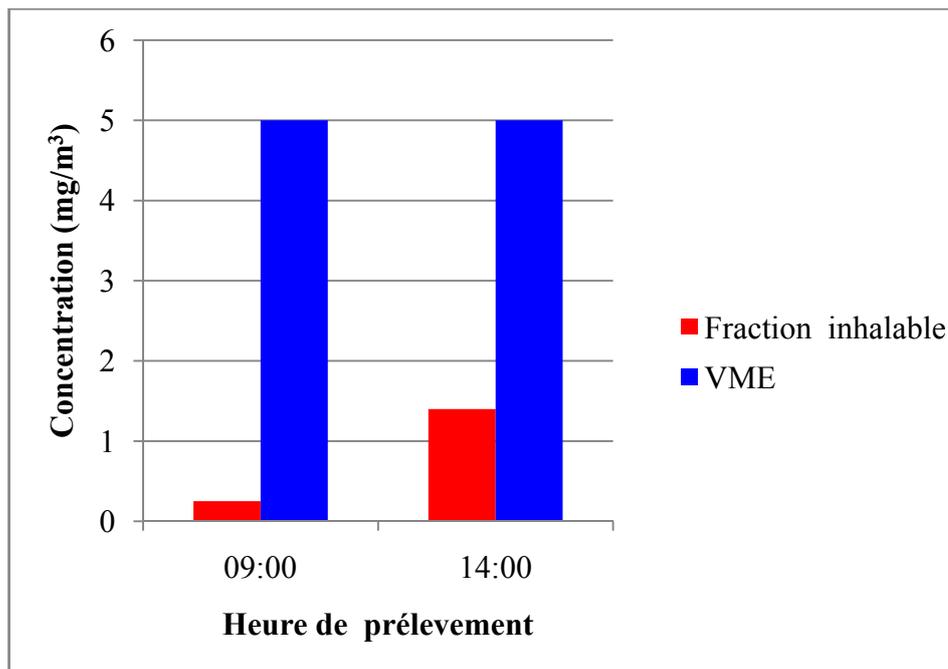


Fig. V.29 : Concentration inhalable dans le poste AM, prélèvement de 120 mn.

Les résultats de l'analyse pondérale de la fraction inhalable montrent des concentrations importantes pour le prélèvement à courte durée (15 mn) allant jusqu'à $7,33 \text{ mg/m}^3$, pour le poste AM (fig.V.28) par ailleurs les concentrations sur 120 mn de prélèvement sont inférieures à la norme.

La figure V.26 montre une concentration de la poussière dans le poste NC plus importante à 13 h par rapport au prélèvement effectué à 15 h cela est dû à l'effet de l'humidité qui est supérieur dans le deuxième prélèvement (15 h).

1-3 Fraction thoracique :

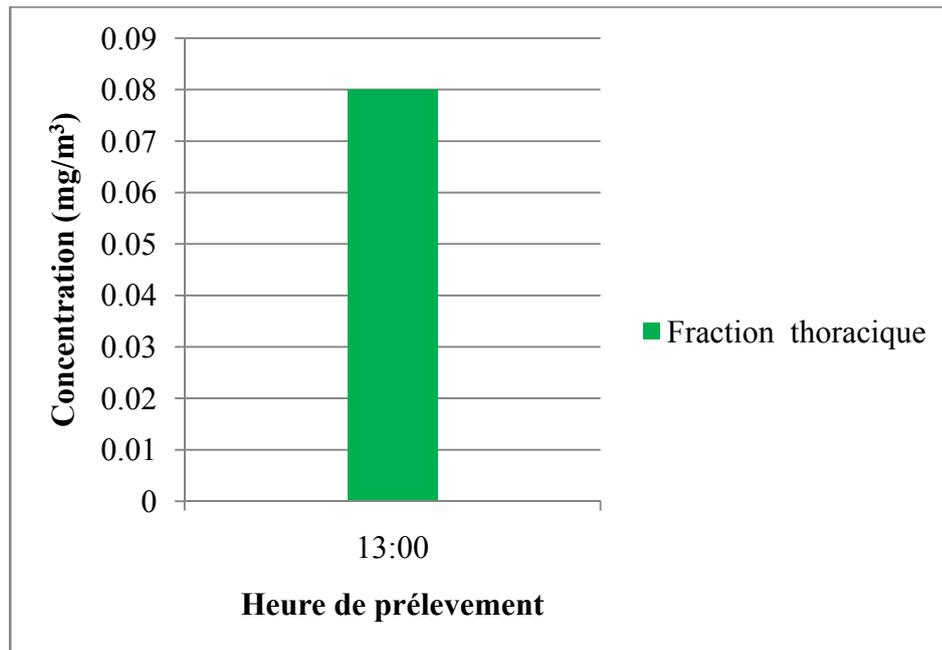


Fig. V.30 : Concentration thoracique dans le poste IC, prélèvement de 15 mn.

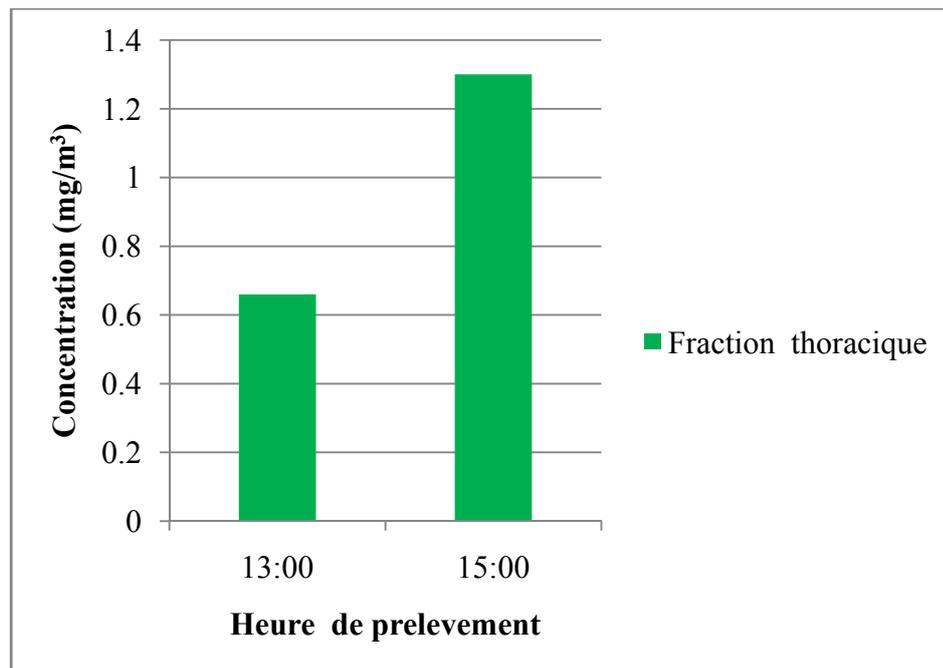


Fig. V.31 : Concentration thoracique dans le poste NC, prélèvement de 15 mn.

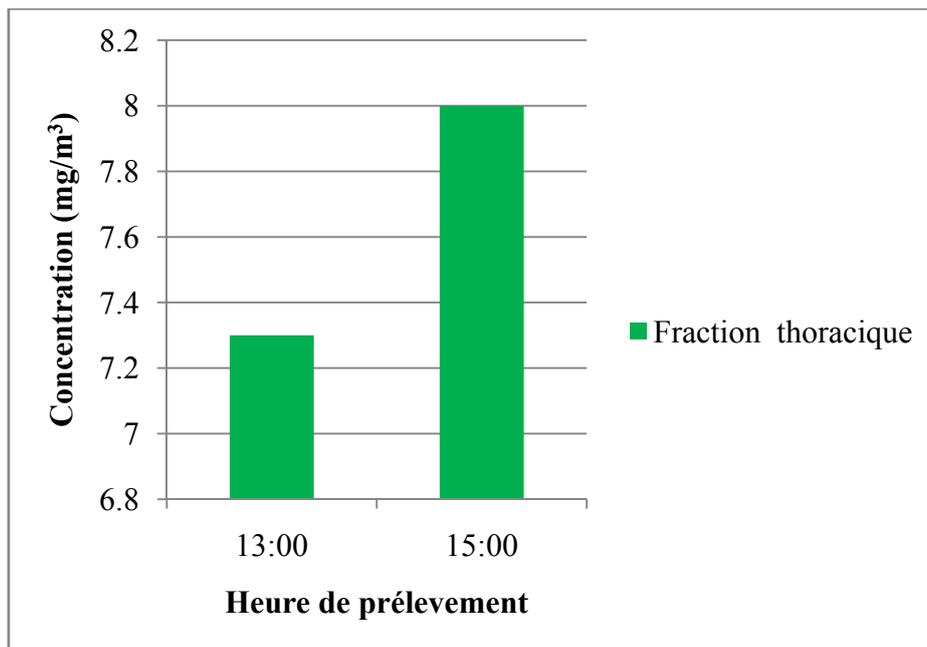


Fig. V.32 : Concentration thoracique dans le poste AM, prélèvement de 15 mn.

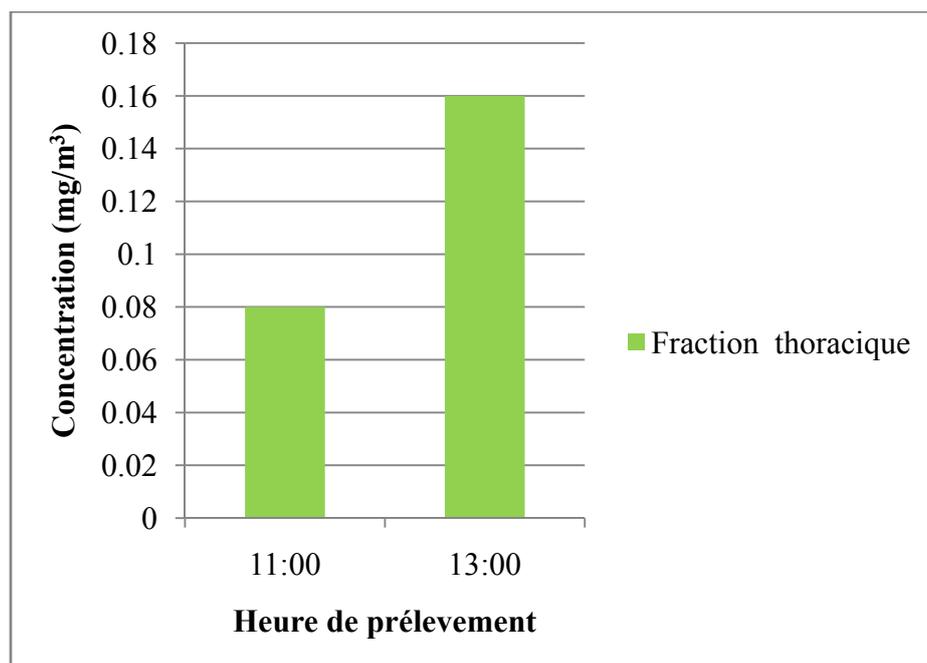


Fig. V.33 : Concentration thoracique dans le poste AM, prélèvement de 120 mn.

La fraction thoracique des poussières est présente avec une concentration importante en particulier dans l'ambiance de l'atelier où elle atteint 8 mg/m^3 (fig .V.32).

Sachant que cette fraction est responsable de l'asthme professionnel dans l'industrie des polyuréthanes ; on peut déduire des résultats obtenus que les travailleurs de l'atelier soient

tous exposés à ce risque étant donné qu'ils se déplacent dans l'atelier la longueur de la journée.

2- Concentrations des fractions prélevées en fonction des durées de prélèvement :

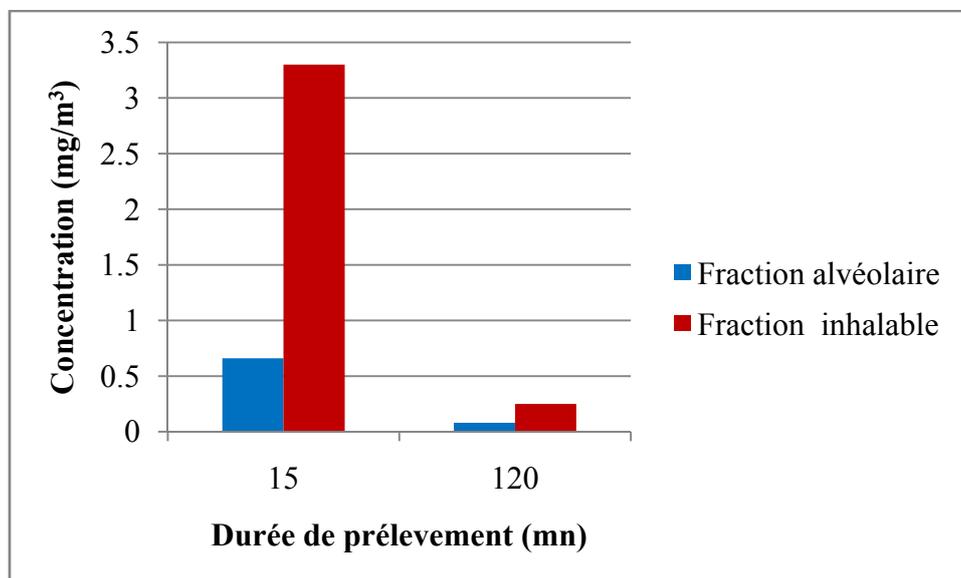


Fig. V.34 : Concentration alvéolaire et inhalable dans le poste IP, prélèvements 15 et 120 mn.

Les résultats montrent que la fraction inhalable ($\varnothing < 10 \mu\text{m}$), composée des fractions alvéolaire ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$), et thoracique ($\varnothing < 2,5 \mu\text{m}$) est supérieure à la fraction alvéolaire pour les deux durées de prélèvement (15 et 120 mn) (fig.V.34).

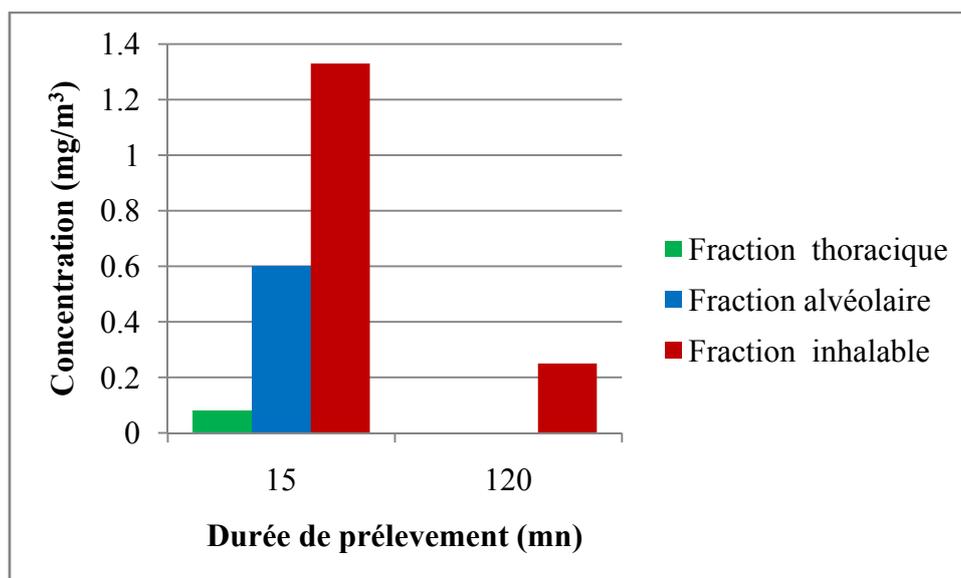


Fig. V.35 : Concentration alvéolaire, thoracique et inhalable dans le poste IC, prélèvements 15 et 120 mn.

La fraction thoracique est présente dans le poste IC avec une concentration faible pour le prélèvement de 15 mn ($0,08 \text{ mg/m}^3$) (fig.V.35). Pour 120 mn on n'a pas détecté les fractions alvéolaire et thoracique ceci est dû à la vitesse du CIP 10 et au nombre de dilution pour un prélèvement de moyenne durée d'une part et à leur concentration d'autre part.

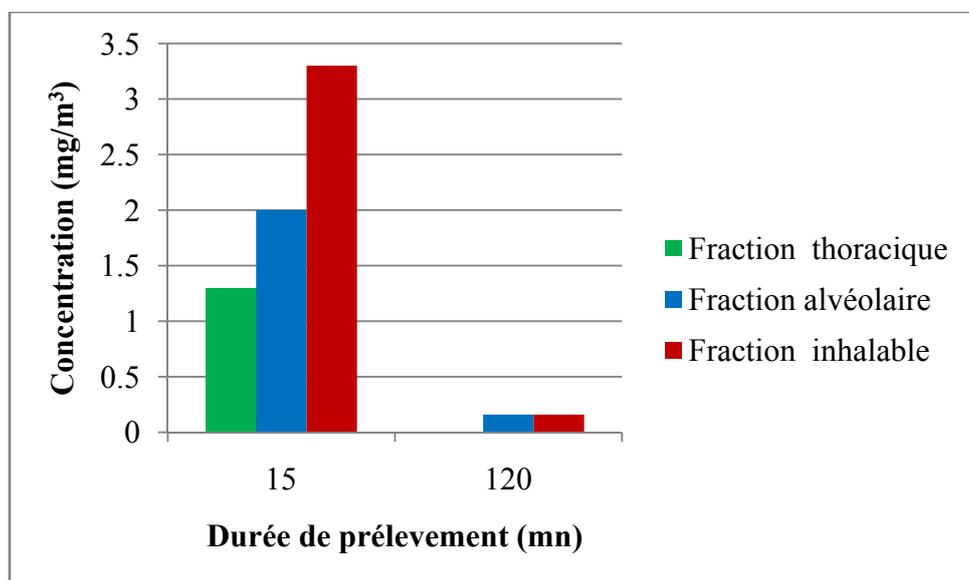


Fig. V.36 : Concentration alvéolaire, thoracique et inhalable dans le poste NC, prélèvements 15 et 120 mn.

La poussière est présente pour les trois fractions dans le poste NC (fig. V.36) elle est plus importante pour la fraction inhalable ($\varnothing < \text{à } 10 \mu\text{m}$).

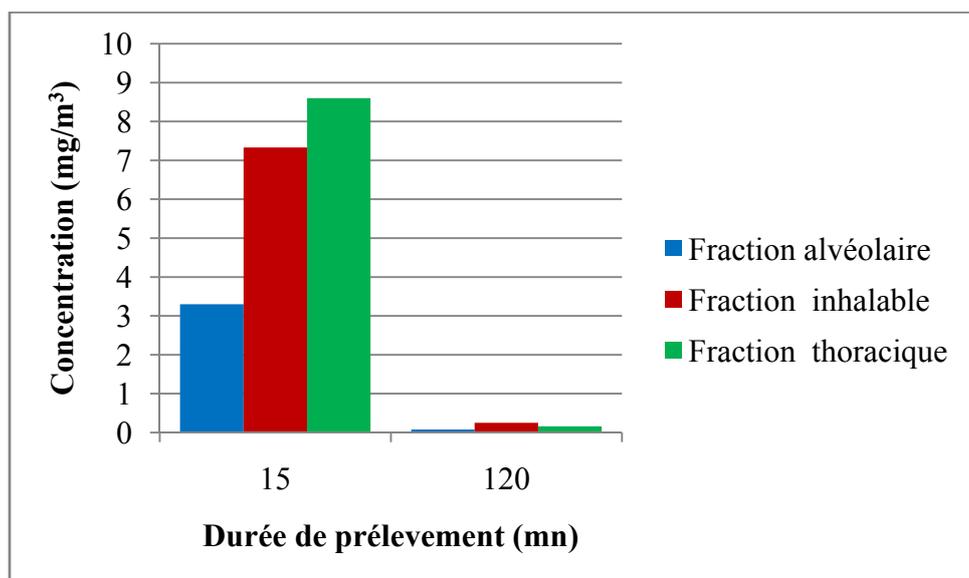


Fig. V.37 : Concentration alvéolaire, thoracique et inhalable dans le poste AM, prélèvements 15 et 120 mn.

La fraction thoracique est présente avec une concentration importante par rapport aux fractions alvéolaires et inhalables pour le poste AM (fig. V.37) pour une durée de prélèvement de 15 mn ce qui est dû au procédé de nettoyage et autres postes émetteurs de poussière dans l'atelier (montage des pièces d'isolation en styropor et manipulation des emballages).

3- concentrations des fractions prélevées en fonction des postes :

3-1-Fraction alvéolaire :

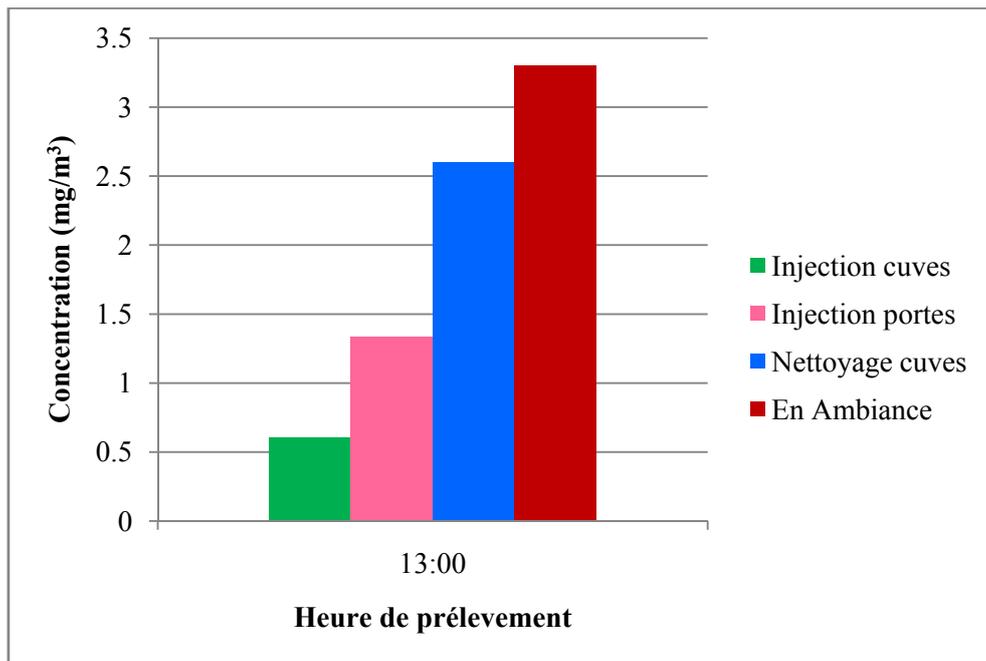


Fig. V.38 : Concentration alvéolaire dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 15 mn.

La poussière alvéolaire est présente dans tous les postes avec des concentrations variables (fig. V.38). Le poste AM présente la concentration la plus élevée ($3,3 \text{ mg/m}^3$) par rapport au poste de nettoyage et d'injection, cela s'explique par le fait que plusieurs postes qui sont à proximité du point de prélèvement génèrent de la poussière. Elle est supérieure dans le poste NC ($2,6 \text{ mg/m}^3$) par rapport aux postes IP et IC cela s'explique par la nature du poste où se fait la production en chaîne et le nettoyage des cuves à chaque sortie des moules ainsi qu'à la situation du poste dans l'atelier qui se trouve à côté d'autres postes émanant à leur tour de la poussière.

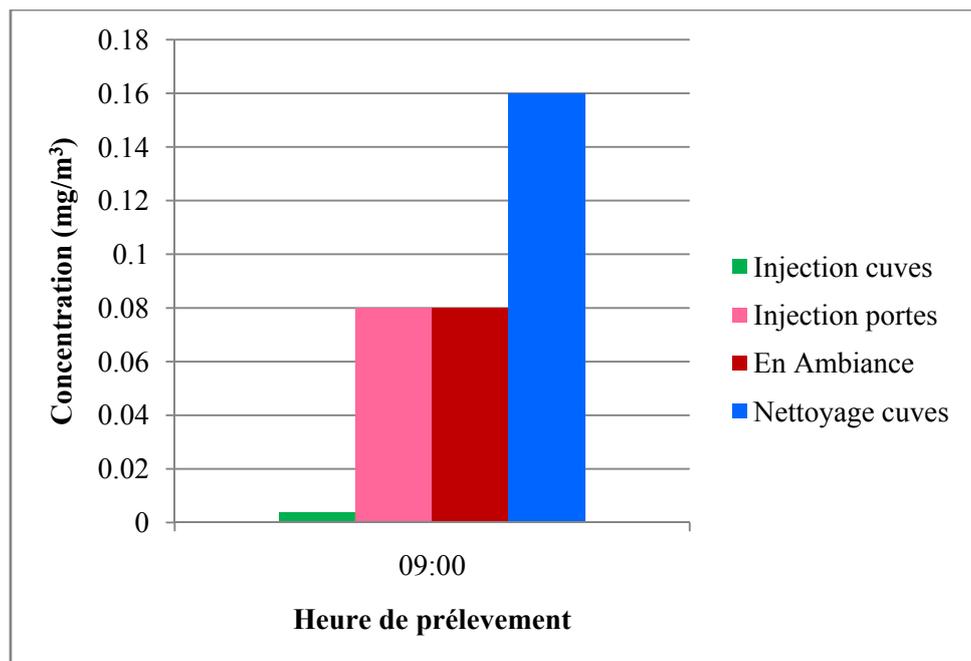


Fig. V.39 : Concentration alvéolaire dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 120 mn.

La poussière est présente dans tous les postes. Le poste NC présente la plus grande concentration (fig. V.39).

3-2 Fraction inhalable :

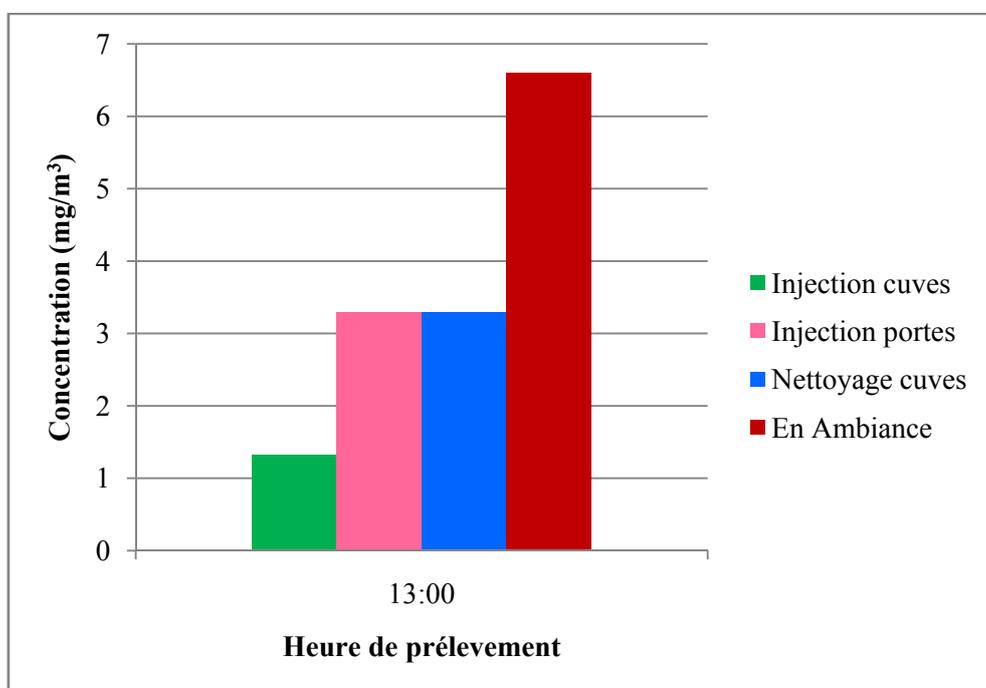


Fig. V.40: Concentration inhalable dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 15 mn.

La fraction inhalable est présente dans tous les postes, le poste AM présente la concentration la plus importante vue le nombre de postes importants émanant des poussières à proximité du point de prélèvement (Fig. V.40).

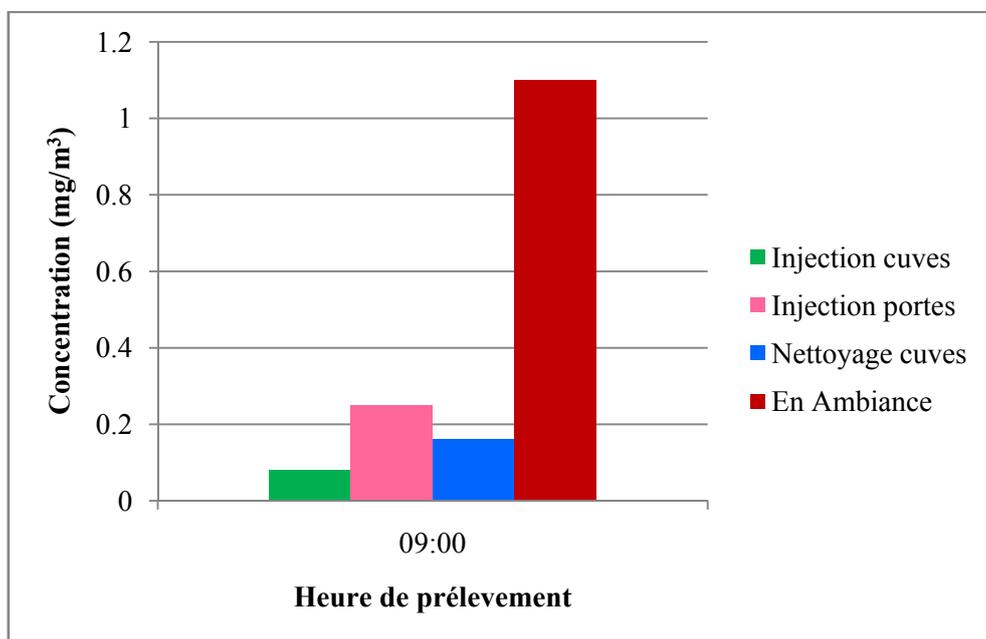


Fig. V.41 : Concentration inhalable dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 120 mn.

La figure V.41 montre une présence de la fraction inhalable dans les quatre postes étudiés avec un maximum de concentration en ambiance.

3-3 Fraction thoracique :

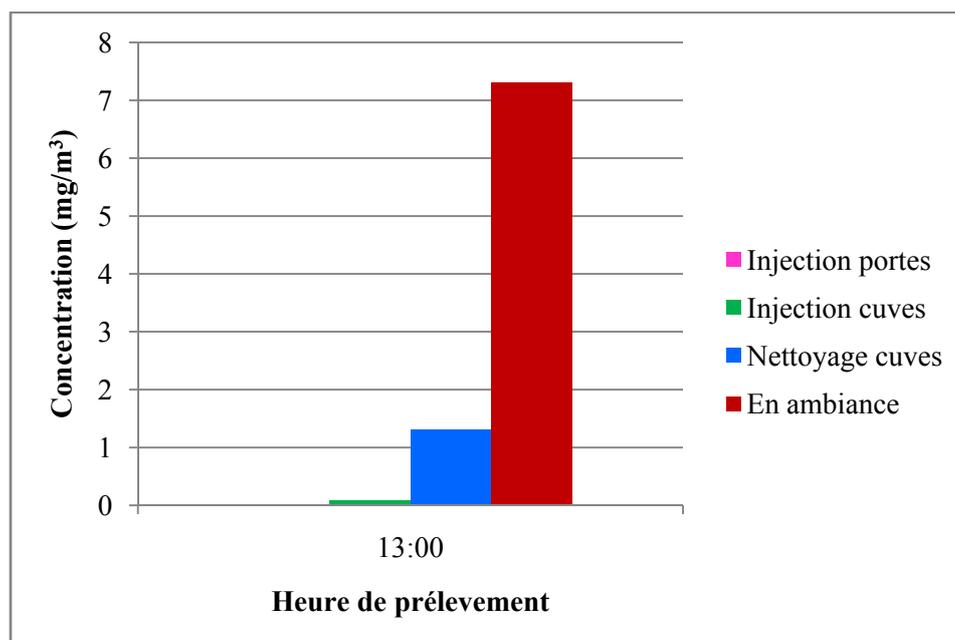


Fig. V.42 : Concentration thoracique dans les postes IP, IC, NC et AM, prélèvement de 15 mn.

La fraction thoracique est présente pour tous les postes sauf le poste injection portes.

Le poste AM présente la concentration la plus importante (fig. V.42).

Au long des prélèvements les résultats montrent une concentration des poussières prélevées en 15 mn supérieures à celles prélevées en 120 mn ce qui s'explique par l'importance du débit de prélèvement du CIP 10 (10 L/mn) qui entraîne les poussières captées vers la sortie de l'appareil lors d'un prélèvement longue durée (120 mn) vu la vitesse de rotation élevée de la coupelle rotative, ainsi qu'aux nombre de dilution qui est de 8 fois plus important dans le prélèvement de 120 mn que 15 mn.

C-Prélèvement sur filtre :

1-Résultats des analyses par HPLC

Les échantillons prélevés sur filtres, pour la fraction alvéolaire pour une heure de temps dans les postes ; pompe d'injection des MDI (a_1), injection des portes (a_2) et en ambiance (a_3), imprégnés et analysés par HPLC en phase inversé (colonne EXTRASIL 5 μ m, 25 cm / 0,46 cm) et détection UV à 242 nm révèlent une présence de MDI (fig. V.43). Les concentrations obtenues sont comparées à la VME au MDI dans les milieux professionnels.

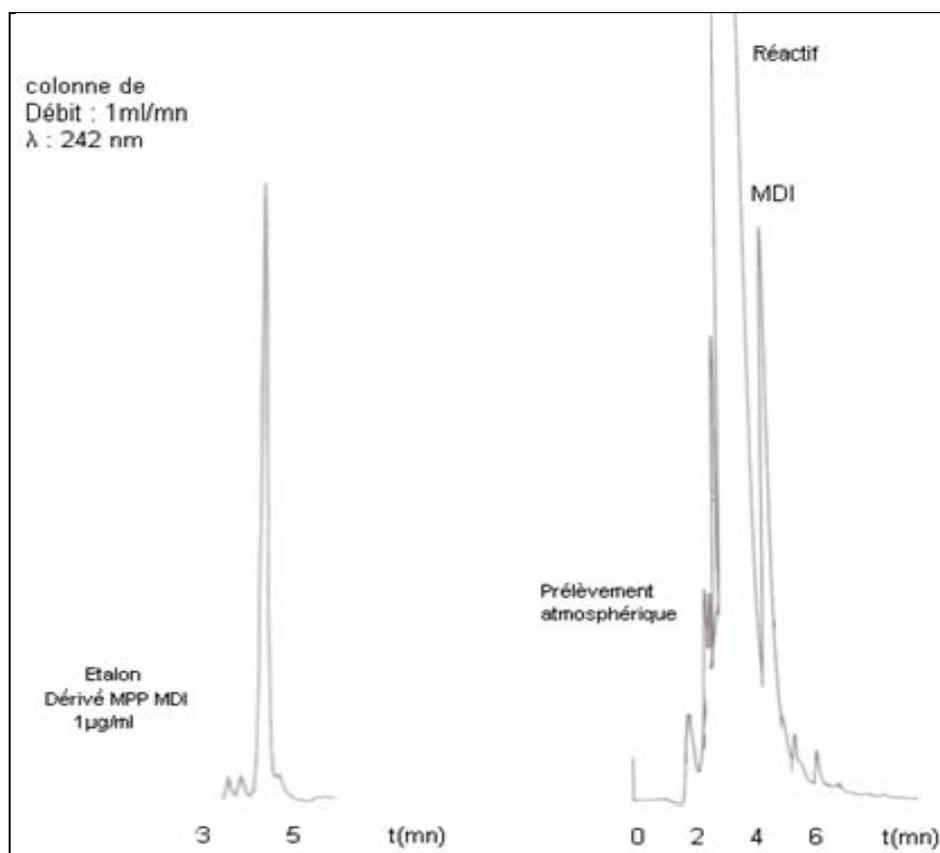


Fig. V.43 : Chromatogramme du dérivé MPP-MDI obtenu par HPLC de la fraction alvéolaire au poste pompe d'injection des MDI (a_1).

A partir des courbes d'étalonnage (annexe 6), on déduit les concentrations des postes de prélèvement considérés (a_1 , a_2 , a_3) à fin de construire l'histogramme de concentrations des MDI (fig. V.44).

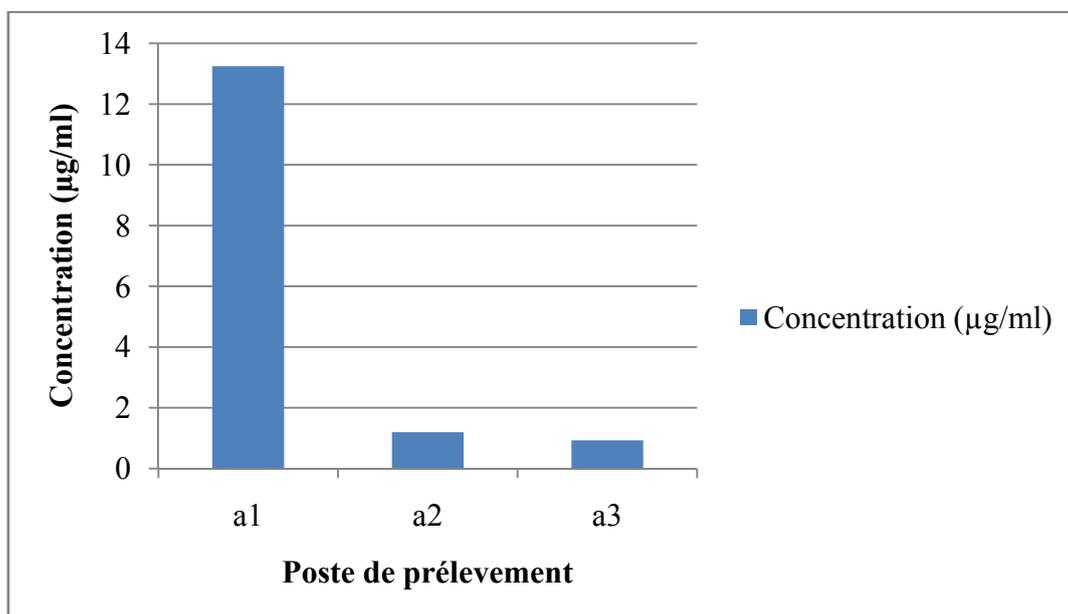


Fig. V.44 : Concentration des MDI en fonction des postes de prélèvement.

La figure V.44 montre une présence importante des MDI qui dépasse largement la VME dans les trois postes considérés, on constate d'après l'histogramme que le poste pompe d'injection des MDI présente la concentration la plus importante (13,25 µg/ml) cela est dû au rôle de cette dernière qui est l'alimentation des postes d'injection en MDI ainsi qu'à l'état de la pompe qui est défectueux, et qui a été réparé plusieurs fois par les maintenanciers d'où des pertes considérables de cette matière sous forme de vapeurs, donc un renouvellement de la pompe d'injection sera d'un apport considérable pour la santé des travailleurs.

D'après ces résultats, on peut dire que les travailleurs sont exposés à un risque majeur d'atteinte des voies aériennes pouvant être causée par les MDI sachant que c'est un composé très irritant en particulier pour le système respiratoire, d'où la nécessité de tirer la sonnette d'alarme à fin de mettre les travailleurs à l'abri de tous risques de maladies professionnelles à l'origine des MDI.

D-Conclusion :

D'après les résultats de l'analyse pondérale de la poussière dans l'atelier de moussage, nous pouvons déduire que :

- L'atelier présente une pollution par les poussières en suspension contenant les trois fractions alvéolaires, thoraciques et inhalables.
- La fraction inhalable est la plus importante pour les trois postes (IP, IC, NC), en AM nous avons détecté une concentration importante de la fraction thoracique.
- La poussière prélevée à courte durée (15 mn) est toujours supérieure à celle prélevée à moyenne durée (120 mn)
- Le poste AM est le plus exposé aux poussières.
- La poussière est présente l'après midi plus que le début de la journée.

Dans la norme EN 689 (annexe C) [176] est proposée la grille d'évaluation suivante:

- Si la mesure en fraction de VME est $< 0,1$ VME l'exposition est inférieure à la valeur limite.
- Si 3 mesures sont chacune $< 0,25$ VME l'exposition est inférieure à la valeur limite.
- Si 3 mesures sont chacune < 1 VME est la moyenne géométrique (médiane) est $< 0,5$ VME l'exposition est inférieure à la valeur limite.
- Si une mesure est supérieure à 1 VME l'exposition est supérieure à la valeur limite.

La concentration de la fraction alvéolaire représente 1.25 VME dans le poste IP et 1.04 VME dans le poste IC, on en conclut selon la norme EN 689 que l'exposition est supérieure à la valeur limite et que des actions correctives pour la protection des travailleurs s'imposent.

Les résultats des analyses par HPLC montrent que les vapeurs échantillonnées aux différents postes contiennent des MDI avec des quantités importantes dépassant la norme, et le poste pompe d'injection est le plus exposé.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'évaluer la concentration pondérale des poussières par classes granulométriques et de caractériser les MDI à l'état de vapeur dans l'air de l'atelier moussage de l'isolation et montage des réfrigérateurs « petit model » au sein de l'entreprise nationale des industries de l'électroménager (ENIEM) de TIZIOUZOU.

Les résultats montrent que les trois fractions ; alvéolaire, thoracique et inhalable sont présentes dans la zone respiratoire des travailleurs ainsi que dans l'ambiance de l'atelier à des concentrations variables, ce qui peut expliquer les plaintes des travailleurs.

La fraction alvéolaire est présente avec une concentration qui dépasse la VME dans les postes injection des portes (1,25 VME) et des cuves (1,04 VME), par ailleurs des valeurs importantes pour les postes NC (2,6 mg/m³) et AM (3,3 mg/m³) sont observées pour le prélèvement à courte durée (15 mn) correspondant aux valeurs limites mesurées dans l'atelier.

La fraction inhalable correspond à des concentrations élevées, soit 5,33 mg/m³ pour le poste NC et 7,33 mg/m³ pour AM à 15 mn de prélèvement. Pour le prélèvement à longue durée les résultats montrent des concentrations faibles et inférieures à la norme (0,25 VME) pour IP et (0,28 VME) pour AM.

Les concentrations de la fraction thoracique sont plus importantes pour le prélèvement à courte durée pour les postes NC (1,3 mg/m³) et AM (8,6 mg/m³). Ce qui montre une exposition considérable aux poussières dans les postes NC et AM.

Les résultats de la caractérisation des aérosols par HPLC révèlent que les poussières présentes dans l'atelier comportent des MDI, composant utilisé dans la formulation de la mousse de polyuréthane.

A la lumière de ces résultats nous pouvons confirmer que l'atelier de moussage présente une pollution par les poussières contenant des MDI, irritant à l'origine de l'asthme professionnel.

Conclusion générale

Des mesures de sécurité doivent être prises par l'unité dans l'immédiat pour protéger les travailleurs de cette exposition qui menace leur santé et la santé de l'économie nationale qui pèse sur les budgets à louer à la santé publique et aux organismes d'assurance puisque plus le nombre d'heure perdues par le travailleur à cause de l'absentéisme augmente plus sa cotisation est grande d'où la nécessité de maîtriser le problème à la source.

Particulièrement pour les familles à salaire unique tel est le cas de la société Algérienne et plus particulièrement de la classe ouvrière, la population la plus exposée.

Recommandations

Dans l'objectif d'améliorer les conditions de travail dans l'atelier de moussage et diminuer (voir éliminer) tous risques de maladies professionnelles ou d'accidents de travail nous suggérons les recommandations suivantes :

- Le niveau d'exposition doit être réduit à un niveau aussi bas que techniquement possible.
- L'exposition ne doit pas dépasser les valeurs limites imposées (VLE).
- Le nombre de travailleurs exposés doit être le plus bas possible.
- Les zones de travail à risques doivent être délimitées et correctement signalisées.
- Mise en place de mesures d'hygiène, information sur les risques pour la santé, et les risques additionnels comme par exemple le tabac.
- Captage des poussières nocives à la source par un système d'aspiration adapté.
- Amélioration de la conception des machines.
- Travail en milieu clos, isolement du procédé de travail.
- Usage d'humidificateurs à air.
- Garantir une bonne aération des lieux de travail.
- Si l'air respirable ne peut être maintenu exempt de poussières nocives (mousses de polyuréthane, MDI) l'employeur doit mettre à disposition des salariés, des équipements de protection individuels
- Il est important de mesurer les concentrations d'exposition du personnel. Une fois le niveau de protection défini, il faut s'assurer que la protection choisie convient à chaque utilisateur en tenant compte des différences de chacun, environnement et conditions de travail, temps de port de l'EPI, condition physique de l'utilisateur, mobilité, communication...
- Une fois la protection correctement choisie en fonction des contaminants, de l'application et de l'utilisateur, il est essentiel de former le porteur à la mise en place, l'utilisation et la maintenance de leur protection.
- L'action du médecin du travail, conseiller de l'entreprise et des salariés en matière de santé au travail et d'amélioration des conditions de travail est d'un intérêt primordial pour le diagnostic précoce et la prévention des maladies professionnelles.

Perspectives

L'atelier de moussage regroupe différents types de postes et donc des sources de contaminants variées il est intéressant de donner une suite au présent travail dans le but d'identifier les différents groupes homogènes de travailleurs et les différents contaminants susceptibles d'être présents dans l'atelier de moussage en particulier et dans l'unité froid en général.

Une exploration minutieuse de l'atelier permettra d'expliquer les concentrations élevées des poussières en ambiance et d'identifier les postes à l'origine de ces émissions par exemple le poste montage des pièces d'isolation et le poste emballage des réfrigérateurs.

- Un prélèvement des différentes fractions d'aérosols pour analyse qualitatives et quantitatives des différents polluants.
- Optimisation des conditions opératoires pour le dosage des différentes fractions prélevées.
- Etude de l'influence de copolluants.
- Quantification de l'incertitude sur les concentrations mesurées.

Références bibliographiques

- [1]- Penttinen .P , Timonen K.L , Mime .A, Ruuskanen, Pekkanen J, 2001, Number concentration and size of particules in urban air : effects on spirometric lung function in adult asthmatic subjects. *Environmental Health Perspectives*, 109 pp 319- 323
- [2] -Dockery D.W, et Pope III C.A,1994, Acute respiratory effects of particulates air pollution . *Annu , Rev, Public health* 15: 107-132.
- [3]-Anderson ,P.J,Wilson J.D, et Hiller F.C,1990, respiratory tract déposition of ultrafines particules in subjects with obstructive lung desease , *Chest* 97 1115- 1120.
- [4]- Churg .A, Brauer 1997, Human lung parenchima retains PM 2,5, *Am Rev , Crit, Care Med* :155 : 2109-2111.
- [5]- Dab,W. Medina S, Quenel P, Le Moule, Y, Lameloise P, et al , 1996, Short term respiratory health effects of ambient air pollutions : Results of the APHEA project in Paris *J Epidemiol Commun Health* 50: S42-S46.
- [6]-Artog, J.J, Hoek G, Peters . A, Timonen K.L, Ibald Mulli A, Brunkreef .B, Hienrich.J, Tlitanen.P, Van Wijnin J.H , Kreyling .W, Kulmala M, Pekkanen J, 2003, Effects of fine and ultrafine particules on cardiorespiratory symptoms in elderly subjects with coronary heart disease, *The ultra study. Amarican journal of Epidemiology.* 157 pp, 613- 623
- [7]-Görner P., Fabries J.F. -1990 Techniques de mesure automatique des aérosols atmosphériques. *Cahier de Notes Documentaires - Hygiène et sécurité du travail* , 140, ND 1794, pp. 595-626.
- [8] Swinton, M.C.; Bomberg, M.T.; Kumaran, M.K.; Maref, W.; Normandin, N.; Marchand, R.G. oct 1996, Rapport sommaire sur l'évaluation de la performance en service d'un système d'isolation des sous-sols par l'extérieur - Mousse de polyuréthane pulvérisée CNR- CNRC.
- [9]- Kazantzis, G. et Blanks, R.G., 1992. A mortality study of cadmium exposed workers. In: M.E. Cook, Hiscock, S. A., Morrow, H., Volpe, R.A., eds. (Editor), *Seventh International Cadmium Conference. Cadmium Association / Cadmium Council, New Orlean*, pp. 150-157.
- [10]- Baize, D, 1997. Un point sur les teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, 408 pp.
- [11]- Moussa F. Saada S, Sekou H, 1997, Mesures de l'empoussiérage à la mine d'Akatou , Niger, *Medecine d'Afrique Noire* ; 44 (7).
- [12]- Dechoux J, Pivoteau C, 1979, La pneumoconiose des mineurs de charbon Lorrains , *Archives des maladies priffessionnelles.* Tome 40 Janvier-Fevrier. P 27-40.
- [13]- Witschger O, Fabries J-F, particules ultra-fines et santé au travail – caractéristiques et effets potentiels sur la santé INRS ND 2227,109,05

Références bibliographiques

[14]- Décret n° 2003-1254 du 23 Décembre 2003 relatif à la prévention des risques chimiques et modifiant le code de travail, J, O N°300 du 28 décembre 2003, p 22329

[15]- Bruno C, 2005, Valeurs limites d'exposition aux agents chimiques en France, INRS, Hygiène et sécurité du travail, Cahiers de Notes Documentaires 2^e édition ND 2098.

[16]- Décret N° 2002 -213 du 15 février 2002 portant transposition des directives 1999 □ 30 □ CE du parlement européen et du conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret N° 98 □ 360 du 06 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de la qualité de l'air, au seuil d'alerte et aux valeurs limites. J.O N° 42 du 19 février 2002 P .3198

[17]- Vincent J.H, 1995 Aerosol science for industrial hygienists, New York Pergamon.411P

[18]- Watson J.G, Chow J.C, 2001 Ambient air samling In BARON P.A , WILLEK .K (éd) – Aerosols Measurement Principles . Techniques and Applications 2^e ed .New York Willey Interscience .pp 821 – 844.

[19]-McMurry P.H, Woo,K,S, 2002 -Size distributions of 3-100 nm urbain atlanta aerosols :measurements and observations J,Aerosol , Medicine, ,15,PP 169-178

[20]- Renoux, A. et Bouland, D., 1998. Les aérosols Physique et Métrologie. Lavoisier, Paris, 301 pp

[21]- Bruno C, Juin 2008, Valeurs Limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France ED 984 Aide –Mémoire Techniques INRS

[22]- Fermandjan, J., 1982. Etude de la modélisation du comportement des aérosols solides dans une enceinte. Rapport CEA R5151, CEA, Paris.

[23]- Maynard, R.L. et Howard, V.C., 1999. Pariculate matter. Properties and effects upon health. Bios scientific, 186 pp

[24]- INRS, 1999, Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Cahiers des notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail – N° 174, 1er trimestre.

[25]- CITEPA 2000, Centre International Techniques d'Etudes sur la pollution atmosphérique; France.

[26]- Hinds, W.C. John Wiley & Sons, (1999) Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles.

[27]- Schimberg R.W ,Ukkonen.A, 7 □ 2003 e Workshop 2004 –Ultrafines and fines particles in Bronze foundries and in welding IN Mohelman.C (éd) Ultrafine Aérosols at the workplaces BIA Report pp.169-177.

Références bibliographiques

- [28]- Zimmer .A.T, 2002, the influence of metallurgy on the formation of welding aerosols .J.Environ. Monit, 4 pp 628-632
- [29]- Zimmer .A.T Biswas P 2001. Characterization of the aerosols resulting from arc welding process.Aerosol science.32 pp 993 -1008
- [30]- Boulaud .D ,Chouard J.C ,Briand A, Chartier F,Lacour G,Mauchien .P, Mermet J.M , 1992, Experimental study of aerosol production by laser ablation J. Aerosol Science ,23, S225 ,S228
- [31]- Waked .D, Mark.D, Northage .C, 2002, Ultrafine aerosols in the workplace .Annals of Occupational Hygiene, 46,pp .235-238
- [32]- Wheateley A.D, Sadhra.S, 2004 ,Occupational exposure to diesel exhaust .Annals of Occupational Hygiene , 48, pp .369-376
- [33]- Catherine B, Isabelle I , Paul P, Vincent B , environnement.Wallonie.be, les particules en suspension dans l'air ,Air 5 ,
- [34]- DRIRE - **DIREN** NORD - PAS-DE-CALAIS ■ **IRE 2008** AIR ;
- [35]- Dab .W, Medina .S ,Quenel .S, Le Moule Y , Lameloise .P, et al 1996 ;Short term respiratory health effects of ambient air pollutions results of the APHEA project in Paris .J. Epidemiol. Commun Health 50 S42 ,S46
- [36]- Gouvernement du Grand –Duché de Luxembourg l'exposition aux poussières pendant le travail DIRECTION DE LA SANTÉ Division de la santé au travail Villa Louvigny L-2120 Luxembourg
- [37]- Bruno C, Juin 2008, Valeurs Limites d'Exposition aux Agents Chimiques en France; ED 984, INRS.
- [38]- Le Prieur .E ,Vaz.E, Bion .A ,Dionnet.F,Morin.J.P, 2002, Toxicity of diesel engine exhaust in vitro model of lung slices in biphasic organotypic culture induction of proinflammatory and apoptotic response.Arch Toxicol, 74, pp, 460 – 466
- [39]-Oudiz, J, 1986, Silica Exposure Levels in United States Foundries. In *Silica, Silicosis and Cancer*. Edited by Goldsmith, D.F., Winn, D.M. and Shy, C.M. Praeger Publishers, 521 Fifth Avenue, New York, NY 10175, , pp. 21-28.
- [40]- Tola, S., R.S. Koskela, S. Hernberg and E. Jarvinen: (1981). Lung Cancer Mortality Among Iron Foundry Workers. *J. Occup. Med.* 21:753-760 (1979). 7.- Palmer, W.G. and W.D. Scott: *Lung Cancer in Ferrous Foundry Workers: A Review*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42:329-340
- [41]- Mirer, F., M. Silverstein, N. Maizlish, R. Park, B. Silverstein, and L. Brodsky: 1986 Dust Measurements and Cancer Mortality at a Ferrous Foundry. In *Silica, Silicosis and Cancer*. Edited by Goldsmith, D.F., Winn, D.M. and Shy, C.M. Praeger Publishers, 521 Fifth Avenue, New York, NY 10175, , pp. 29-44.

Références bibliographiques

- [42]- Boone, C.W. and. Van Houten R.W: (1976) Comparison of Foundry Dust Evaluation by Various Methods. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 36:537-540
- [43]- Shen YI-E, Kurup VP, Fink JN. 1991, Circulating antibodies against thermophilic actinomycetes in farmers and mushroom workers. *J Hyg Epidemiol Microbiol and Immunol*; 35 (3): 309-16.
- [44]- Van Den Bogart hgg, Van Den Ende G, Van Loon Pcc. 1993, Mushroom worker's lung: serologic reactions to thermophilic actinomycetes present in the air of compost tunnels. *Mycopathologia*;122(1):21-8.
- [45]- Deportes I. 1997, Contribution à l'évaluation des risques liés au compostage des ordures ménagères – Thèse de doctorat b, Grenoble.
- [46]- Dalphin JC, Debieuvre D, Pernet D. 1993, Prevalence and risk factors for chronic bronchitis and farmer's lung in french dairy farmers. *British Journal of Industrial Medecine*; 50: 941- 44.
- [47]- Terho EO, Kusman K, Vohlonen I. 1987, Prevalence and incidence of chronic bronchitis and Farmer's lung with respect to age, sex, atopy and smoking. *Eur J Resp Dis*;71(152) suppl:19-28.
- [48]- Moline et al. Med 1986, Un risque respiratoire nouveau : les STEP et les installations de compostage. *Bull. Soc. Mycol.*;2:375-80.
- [49]- Shen YI-E, Kurup VP, Fink JN. 1991, Circulating antibodies against thermophilic actinomycetes in farmers and mushroom workers. *J Hyg Epidemiol Microbiol and Immunol*;35(3):309-16.
- [50]- Deportes I. 1997b, Contribution à l'évaluation des risques liés au compostage des ordures ménagères – Thèse de doctorat, Grenoble.
- [51]- Reynolds RD, Ignoffo R, Lawrence J, Torti FM, Koretz M, Anson N, Meier A. 1982, Adverse reactions to AMSA in medical personnel. *Cancer Treat Rep* ; 66 Suppl 10 : 1885.
- [52]- Massin N, Moulin J.J, Wild P, Meyer-Bisch C, MUR J.M. Buadin V, Fontana J.M, Fournier M, Toamain J.P , 1991, Industrie Textile , manifestations respiratoires lors de la reprise de poste, INRS , ND142,
- [53]- Douwes J , Mc Lean .D , Slater T, Pearce .N , 2001, Asthma and other respiratory symptoms in New Zealand pine processing sawmill workers , *American Journal of Industrial Midicine* ;, 39, (6), pp 608-615
- [54]- Laraki Hossini .C.H, Laraki Hossini O, Rahhali A.E , Verger C.et coll, 2001, Risques respiratoires chez les ouvriers des menuiseries-ébénisteries artisanales . *Revue des Maladies Respiratoires* , 18 (6) cahier I pp 615-622

Références bibliographiques

- [55]- Schlunssen V ; Schaumburg I, Taudorf .E, Mikkelsen .A .B. et coll , 2002, Respiratory symptoms and lung function among Danish woodworkers , Journal of Occupational and Environmental Medicine, 44,(I) pp 82-98
- [56]- Lasfargues G, Gosselin M, Albouy G, Fouché D et al ; 1999 Asthme professionnel et exposition aux chloramines dans l'atmosphère d'un centre nautique ; Arch Mal Prof : 60 (5) ; 454-455
- [57]- Badiner Paganon I, Deschamps F ; 2001 Exposition des maitres-nageurs aux dérivés chlorés ; Arch Mal Prof, 62 (6) : 477- 481
- [58]- Pedrix A, Parat S, Brousse P, Vasseur C, Chouquet A, Maitre A ; 1998, fièvre d'inhalation aux poussières organiques (Organic Dust Toxic Syndrome) ; Personnel , 7 p
- [59]- Kreiss. K, Mroz.M.M, Newman .L.S. Martyny J. Zhen.B , 1996, Machining risk of beryllium disease and sensitization with median exposures below $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Am, J, Indust Med , , 30 pp. 16-25
- [60]- Mccawley .M.A , Kent .M.S, Berakis .M.T- 2001 Ultra-fines beryllium number concentration us a possible metric for chronic beryllium disease risk.Applied , Occup, Environ, Hygiene, 16, pp 631-638
- [61] Bikard J, Bouayad R, Agassant J.F. , 27-31 aout 2007 , Caractérisation de mousses de polyuréthanes au cours du procédé de fabrication - CEMEF - Ecole des Mines de Paris1 – France 18eme Congres Francais de Mecanique Grenoble,
- [62] : Yves M ; 01/2000, plastiques et composites ; polyuréthanes ; Techniques De L'ingénieur ; Dossier AM 3425
- [63] : Maurice R ; 1998, Technologie des plastiques ; 3 eme édition revue et augmentée .Edition Hermes, Paris.
- [64] Frisch KC,(1998), Historical Developments Of Polyurethane, 60 years of polyurethane, JE,Kresta,EW Eldred,Eds,Technomic Pub,Lancaster, PP 1-21.
- [65] Mapp, C.E.; Butcher, B.T.; Fabbri, L.M. 1999« Polyisocyanates and Their Prepolymers »dans *Asthma in the Workplace*, 2e édition, édité par: Bernstein, I.L.; Chan-Yeung, M.;Malo, J.-L.; Bernstein, D.I., Marcel Dekker: New York, , p. 457-478.
- [66] Saunders, J.H.; Frisch, K.C. 1962. *Polyurethanes Chemistry and Technology. Part I. Chemistry*, John Wiley & Sons: New York,
- [67] Chretien G , + Hatat D ; 1990, Initiation aux plastiques et Composites ; Edition :Lavoisier .Tec 8 Doc Infoplast,Paris .

Références bibliographiques

- [68] Trotignon J.P, Verdu J , Dobraraczynsk A, i Piperaud M , 1996, Précis matières plastiques / Structure / Propriétés / Mise en œuvre / Normalisation : Edition : Afnor / Nathan,Paris.
- [69] Jean B, 1985 , Matières plastiques ; Chimie Application ; 2 eme édition revue et augmentée ; Edition : Lavoisier : Tec 8, Doc, Paris.
- [70] : James M, May 2002, Calm sciences direct emissions and environmental impacts from air-conditioning and refrigeration systems ,International Journal Of Refrigeration,volume25,issue3 ,pages 293-35
- [71] Allison C. 2001, Breath of fresh air, helping patients make the switch to non-CFC metered dose inhaler. Pharmacy Practice;17(5):40-6.
- [72] Barbeau .P 1998, étude de le structure et des propriétés de réseaux polyuréthanes acrylates photopolymérisés , thèse de doctorat, Lyon :INSA de Lyon, ,292p
- [73] Gilles A, 2003, Fabrication et transformation de mousse de polyuréthane Angerville ,la Campagne, le 31 juillet
- [74] Duquesne S , 2001, étude des procédés d'ignifugation de substrats polymeres par revêtement intumescents-application aux polyuréthanes-these de doctorat,université des sciences et technologies de Lille 1 ,
- [75] Camino G, Costa L, Martinasso G, 1989, Polymer Degradation and Stability,,23: 359
- [76] Michel A, 27 Septembre 2005, Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation L'institut National Polytechnique De Lorraine
- [77] Cuvé L, Pascault J ,P ,Boiteux G,Seytre G , 1991, Hynthesis and Properties of Polyurethanes Based Polyolifines: 1 Rigid Polyurethanes and Amorphous Segmented Polyurethanes Prepared in Polar Solvents Under Homogeneous Conditions, Polymer, ,Vol 32,P 343-352
- [78] Saunders J. H. et Frisch K. C.. (1962), *Polyurethanes. Part I, Chemistry*. Interscience-Wiley, New York
- [79] Saunders J. H. et Frisch K. C.. (1964), *Polyurethanes, Part II, Technology*. Interscience-Wiley, New York
- [80] Polyurethane injecté correction de l'enveloppe thermique

Références bibliographiques

- [81] L'Isolant polyuréthane rigide, données techniques et commerciales Kingspan Tarec Industrial Insulation
- [82] Jacques L et Claude O, Automne 2000, Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel ,Les isocyanates en milieu de travail : aspect chimique, Programme provincial sur les isocyanates.
- [83] Meltem U- Dermitas, Dileep Singh, Krishna ,Pagilla , (2007). Laboratory investigation of biodegradability of polyurethane foam under anaerobic conditions . Sciences direct ;Polymer degradation and stability ;92 1599-1610.
- [84] Castro J.M., Macosko C.W, 1980, Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems, SPE ANTEC Tech. Papers, p.434-438
- [85]- Michel B, Jacques L, Claude O et Michel J. Bertrand : Mai 2005 Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane, IRSST
- [86]- Jules M. Turcot (CSST), 27 28 septembre 2000. Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel (SIAP): Projet provincial isocyanate. Québec,
- [87]- Woods, G. 1990. *The ICI Polyurethanes Book*, 2e édition, John Wiley & Sons: New York,
- [88]- Allport, D.C.; Gilgert, D.S.; Outterside, S.M. 2003« MDI, TDI and the Polyurethane Industry » dans *MDI & TDI: Safety, Health and the Environment*, édité par:Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons:Chichester, Angleterre, , p. 11-23.
- [89]-Ulrich, H. 1996 *Chemistry and Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons: New York,.
- [90]- Guide d'utilisation sécuritaire des isocyanates Types d'isocyanates ;IRSST.
- [91]-Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), édition 2006 . fiche toxicologique, FT 129 ,
- [92]-Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) , édition 2006 . fiche toxicologique, FT 46,
- [93]- Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) , édition 2006 . fiche toxicologique, FT 164.
- [94]- MARLAIR G., 17 janvier 2002 Rubrique 1158 : MDI Di-isocyanate de diphenyl méthane, Institut National de L'environnement industriel et des risques (INRS) DRA – 2002 n°38138/33web.doc.

Références bibliographiques

[95]-Allport, D.C.; Blake, R.C.; Bastian, C.; Galavitz, C.; Gilbert, D.S.; Hurd, R.; Reeve, B.; Robert, W.; Outterside, S.M.; Solinas, A.; Walsh, D.; Walber, U.; Wolfson, H. 2003 «Handling MDI and TDI» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, p. 25-153.

[96]- Kimber, I. 1996 The Role of the Skin in the Development of Chemical Respiratory Hypersensitivity, *Toxicol. Lett.*, 86, 89.

[97]- Von Burg, R. . 1993, Toxicology Update, *J. Appl. Toxicol*, 13, 435.

[98]- Ferguson, J.S.; Schaper, M.; Alarie, Y. 1987 Pulmonary Effects of a Polyisocyanate Aerosol: Hexamethylene Diisocyanate Trimer (HDI) or Desmodur-N (DES-N), *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 89, 332.

[99]- Allport, D.C.; Davies, P.; Diller, W.F.; Doe, J.E.; Floc'h, F.; Hoffmann, H.D.; Katoh, M.; Lyon, J.P. , 2003 «Health» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, p. 155-203.

[100]-Vandenplas, O.; Cartier, A.; Lesage, J.; Cloutier, Y.; Perrault, G.; Grammer, L.C.; Shaughnessy, M.A.; Malo, J.-L. . 1993, Prepolymers of Hexamethylene Diisocyanate as a Cause of Occupational Asthma, *J. Allergy. Clin. Immunol*, 91, 850.

[101]-Gouvernement du Québec. 1999, *Règlement sur la qualité du milieu de travail*, Éditeur officiel du Québec: Québec, S-2.1, r.15,.

[102]- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), 1996, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *Alert: Request for Assistance in Preventing Asthma and Death from Diisocyanate Exposure*, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, No. 96-111,.

[103]- Health and Safety Executive General, 1997. COSHH ACOP (Control of Substances Hazardous to Health). *Control of Substances Hazardous to Health Regulations 1994: Approved Codes of Practice L5*, 2e édition, HSE Books: Sheffield, Angleterre,

[104]- Suva: Valeurs limites d'exposition aux postes de travail 1999. Lucerne : SUVA, 1999.

[105] -Loi sur la santé et la sécurité au travail R.R.O. 1990, RÈGLEMENT 842, SUBSTANCE DÉSIGNÉE ISOCYANATES, Période de codification : Du 21 avril 2004 Dernière modification : Règl. de l'Ont. 108/04.

[106]- Eric Le B. Les propriétés physiques, la toxicité et la réactivité des isocyanates, l'information nécessaire en cas d'urgence concernant leurs diverses formes commerciales courantes. Transport Canada, Canutec INRS,

Références bibliographiques

- [107]- Evaluation d'exposition à l'isocyanate pendant l'application de la mousse de polyurethane pulvérisée, Mars 1987. Préparé par Research and Development Department Construction Safety Association of Ontario 74 Victoria Street Toronto, Ontario M5C 2A5.
- [108]- Grice, K.J.: April 29, 1985 "Methylene bisphenyl diisocyanate (MDI) exposure during spray foam insulation of close out operations", Department of Environmental Health Sc., School of Public Health Tropical Medicine, Tulane University,
- [109]- Holtz J, Uldry C, Thorens B. 2001. Alvéolite aux isocyanates chez une couturière *Revue Maladies Respiratoires*, 18, 429-431. SPLF, Paris,
- [110] -Goyer N, Lesage J, Vincent JY. 1989 Les isocyanates dans les ateliers de peinture automobile : Évaluation de l'exposition, Montréal, IRSST, , 15 p.
- [111]- Sylvie Fournier, Automne 2000, DRSP Lanaudière Sylviane Gignac, Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel Plan d'action du réseau Projet provincial isocyanates DRSP Québec.
- [112]- Michel B, Claude O, André D, Martine C et Jacques L, Avril 2006, Détermination de la concentration d'isocyanates aéroportés pendant la dégradation thermique de peinture automobile dans les ateliers de réparation de carrosserie, Université McGill, IRSST
- [113]- Ryhorczuk, D.O; Aks, S.E.; Turk, J.W. 1992, Unusual Occupational Toxins, *Occup. Med.* 7, 567
- [114]- Dr Daniel N, 2000. Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel; les isocyanates et leur effets sur la santé ; DSP Montérégie ;
- [115]- Bernstein D, Jolly A : 1999 Current diagnostic methods for diisocyanate induced occupational asthma. *Am J Ind Med*;36:459-68.
- [116]- Selden A, Belin L, Wass U : 1989, Isocyanate exposure and hypersensitivity pneumonitis report of a probable case and prevalence of specific immunoglobulin G antibodies among exposed individuals. *Scand J Work Environ Health*;15: 234-7.
- [117]- Ameille J : 1996, Les asthmes professionnels : données épidémiologiques et résultats de l'enquête nationale. *Arch Mal Prof* ; 57 : 75-7.
- [118]- Charles J, Bernstein A, Jones B, Jones DJ, Edwards JH, Seal RM, Seaton A: 1976 Hypersensitivity pneumonitis after exposure to isocyanates. *Thorax*; 31 : 27-36.
- [119]- Dalphin JC, Dewitte JD : 2000 Reconnaissance et réparation des pneumopathies d'hypersensibilité professionnelles. *Rev Mal Respir* ; 17 : 1036-42.

Références bibliographiques

[120]- Sari-Minodier I, Charpin D, Signouret M, Poyen D, Vervloet D, (1999). Prevalence of Self- Reported Respiratory Symptoms in Workers Exposed to Isocyanates, *J Occup Environ Med* 41 : 582.

[121]- Raulf-Heimsoth, M, Baur X, (1998). Pathomechanisms and Pathophysiology of Isocyanate- Induced Diseases-Summary of Present Knowledge. *Am J Ind Med* 34 : 137-143.

[122]- Brooks S M, Weiss MA, Berstein IL. 1985 Reactive Airway Dysfunction Syndrome (RADS) : persistent asthma syndrome after high level irritant exposure. *Chest.*; 88 : 376-84.

[123]- Zenz C. 1994 Occupational Medecine, third edition, Mosby, , 213-28.

[124]-Davies RJ. 1984,Respiratory Hypersensitivity to diisocyanates, *Clinics in immunology and Allergy* ; 4 :103-23.

[125]- Janko M, et al. 1992 Occupational exposure to 1,6 hexaméthylène diisocyanate based polyisocyanates in the state of Oregon, 1980-1990. *Am Ind Hyg Assoc J*;53:334-8.

[126] - Desjardins A. novembre 1997. L'asthme professionnel, ou quand le travail vous coupe le souffle. *Le clinicien*,

[127] -Nadeau D, Laliberté D, Turcot A, Bergeron JP. Version mars 2000.Guide de pratique professionnelle - Surveillance médicale des travailleurs exposés aux isocyanates. Comité médical provincial en santé au travail du Québec.

[128]-Programme d'intervention pour la prévention des maladies professionnelles reliées à l'exposition à l'amiante 1998.- État de la situation, Tableau 1. Maladies professionnelles pulmonaires p. 9 - Automne

[129]-Malouin, JP, 1985,Rapport sur l'évaluation de l'exposition aux isocyanates dans la région de Québec, Québec, CSST, Direction générale de la prévention/inspection, 31 p.

[130] Provencher S, Labrèche FP, DE Guire L 1997. Physician based surveillance system for occupational respiratory diseases : the experience of PROPULSE, Québec, Canada. *Occ Envir Med.*;54:272-6.

[131]- Denyse G et Sylvie D, asthme au travail information et prevention RF513 Centre Asthme et travail et Axe de recherche en santé respiratoire, Hôpital du Sacré-Coeur de Montréal Nicole Goyer, IRSST.

[132]-Université Virtuelle De Medecine Du Travail tableau 62 du Régime général 2003., affections professionnelles provoquées par les isocyanates ,date de création : 2Mars ,1973. Dernière mise à jour 11 Fevrier

Références bibliographiques

- [133]- Turcot J. le 14 avril 2000.Étude réalisée à partir des dossiers des travailleurs par la CSST pour présentation à la réunion annuelle des pneumologues des CMPP
- [134]-Butcher BT, Karr RM, O'Neil CE et al 1975. Inhalation challenge and pharmacologic studies of toluene di-isocyanate (TDI) sensitive workers. *J Allergy Clin Immunol* 1979; 64: 146-52.)
- [135]-Occupational exposure to di-isocyanates. 1978:NIOSH Criteria Document for a Recommended Standard. Publication no. 78-215. Washington, DC: US Department of Health, Education and Welfare, 18.
- [136]-Baur X : 1995 ;Hypersensitivity pneumonitis induced by isocyanates. *J Allergy Clin Immunol* 95 : 1004-10.
- [137]-Simpson C, Garabrant D,Torrey S, Robins T, Franzblau A 1996:Hypersensitivity pneumonitis like reaction and occupational asthma associated with 1,3-bis(isocyanatomethyl) cyclohexane pre-polymer. *Am J Ind Med*; 30 : 48-55.
- [138]- Mur JM, Meyer-Bisch C, Cavelier C, Pham QT, Lacube P : 1982Isocyanates et fonction respiratoire. Étude d'ouvriers exposés à un poste d'injection de mousse polyuréthane. *Arch mal prof* ; 43 : 179-84.
- [139]- Claude O, Sébastien G, Jacques L, Huu Van T et Yves C- Développement d'une méthode d'analyse d'isocyanates à très haute sensibilité , Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, mai 2005.
- [140]- Lesage J., Ostiguy, C. (2000) Les isocyanates en milieu de travail : aspect chimie. Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel. 27-28 septembre 2000, CSST, Montréal, Québec.
- [141] Conte A., Cossi, G. (1981) Gas Chromatographic Determination of Free Toluene Diisocyanate in Flexible Urethane Foams. *Journal of Chromatography* vol. 213, p. 162-165.
- [142]- Krone, C.A., Ely, J.T.A, Klinger, T., Rando R.J. (2003) Isocyanates in Flexible Polyurethanes Foams. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* vol. 70, p. 328-335.
- [143]-Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., Bertrand, M.J. (2004) Identification of the Isocyanates Generated During the Thermal Degradation of a Polyurethane Car Paint, *Journal of Applied and Analytical Pyrolysis*, 71:791-802.
- [144]-Brown RH, 2002. Isocyanate measurement methods – Iso Standardization. *Isocyanates, Sampling, Analysis and Health Effects*, ASTM STP 1408,Eds., American Society for Testing and materials, West Conshohocken, PA..

Références bibliographiques

- [145] - Blanchard O. Del Gratta - F.– Durif M. - Frejafon E. - O. 2004 Le Bihan Rapport, Exposition par inhalation aux aérosols Principes et méthodes de mesures, INERIS NRO 401
- [146]- Renoux, A. et Boulaud, D., 1998, Les aérosols : physique et métrologie. Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.
- [147]- Fabriès, J.F., 1992. Health Related Measurement of Particulate Fractions. Respirable and Thoracic Dust. Staub-Reinhalt Luft, 52 : 279-281.
- [148]- NF X 43-276- EN 481 - Définition des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air - Novembre 1993
- [149]-Chow, J.C., Fujita, E.M., Watson, J.G., Lu, Z., Lawson, D.R., Ashbaugh, L.L., 1994. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern california air quality study. *Envir. Mon. and Assess.* 30, 49-80.
- [150]-Witz, S., Eden, R.W., Wadley, M.W., Dundwoody, C., Papa, R.P., Torre, K.J., 1990. Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage. *Journal of the Air and Waste Management Association* 40 (1), 53-61.
- [151]- Eatough, D.J, Wadworth, A., Eatough, D.A., Crawford, J.W., Hansen, L.D. and Lewis, A.D., 1993, A multi-system, multi-channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 27, 1213-1219.
- [152]-Willeke, K., and Baron, P.A. (Eds), 1993, *Aerosol measurements: Principles, techniques and applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA.
- [153]- NF X 43-017 – Air Ambient - Mesure de la concentration des matières en suspension dans l'air ambient – Méthode par absorption de rayons α – Juillet 1984.
- [154]- Patasnick, H., Rupprecht, E.G., 1991. Continuous PM-10 measurement using the tapered element oscillating microbalance. *Journal of the Air and Waste Management Association* 41, 1079-1083.
- [155]- Green, D., Fuller, G., Barratt, B., 2001. Evaluation of TEOM 'correction factors' for assessing the EU Stage limit values for PM10. *Atmospheric Environment* 35, 2589 – 2593.
- [156]- Muir, D., 2000. The suitability of the tapered element oscillating microbalance (TEOMs) for PM10 monitoring in Europe. The use of PM10 data as measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard. *Atmospheric Environment* 34, 3209-3212.

Références bibliographiques

- [157]- Wang, S.C. and Flagan, R.C., 1990, Scanning electrical mobility spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, 13, 230-240.
- [158]- Le Bihan, O Septembre 2003. Problématique globale des poussières fines – Note de synthèse – Ministère de l’Ecologie et du Développement Durable –
- [159]- Fontan J., juillet-septembre 2002. « Dimensions, dimensions moyennes, fonctions de distribution d’un aérosol », *Pollution Atmosphérique* n°175,
- [160]- Putaud et al., 2002 « A European Aerosol Phenomenology : physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbsite, urban, rural and background sites in Europe. », EUR 20411 EN,
- [161]-Ostiguy, C., Lesage J. (2000) Les outils d’évaluation des isocyanates. Symposium sur les isocyanates et l’asthme professionnel. 27-28 septembre 2000, CSST, Montréal, Québec.
- [162]-Henriks-Eckerman, M.-L.; Välimaa, J.; Rosenberg, C 1949. Determination of Airborne Methyl Isocyanate as Dibutylamine or 1-(2-methoxyphenyl) piperazine Derivatives by Liquid and Gas Chromatography, *Analyst* **2000**, 125,
- [163]- NF X 43-259 - Air des lieux de travail - Prélèvement individuel ou à poste fixe de la fraction alvéolaire de la pollution particulaire - Méthode de séparation par cyclone 10 mm - Mai 1990.
- [164]- NF X 43-262 - Air des lieux de travail - Détermination gravimétrique du dépôt alvéolaire de la pollution particulaire - Méthode de la coupelle rotative – Octobre 1990.
- [165]- **CIP10** Capteur Individuel de Poussières, Manuel D’utilisation **Areco**, Département Hygiène Et Toxicologie,
- [166]- NF X 43-257 - Air des lieux de travail - Prélèvement individuel de la fraction inspirable de la pollution particulaire - Août 1988.
- [167]- NF X 43-050 – Air Ambiant – Détermination de la concentration en fibres d’amiante par microscopie électronique à transmission – Méthode indirecte – Janvier 1996.
- [168]- Robert G, Cristoph H, Beat S, Thomas S, Brigitte B , 2005, A new method to link PM10 concentrations from automatic monitors to the manuel gravimetric reference method according to EN 12341, Science direct , *Atmospheric Environment* 39 (2005) 2213-2223.

Références bibliographiques

- [169]- Gorner P., Wrobel R. , Fabries JF. 1990, Air filtration by rotating porous media. In proceedings of the 5th world filtration congress, Nice 5-8 June,,pp. 165-167.)
- [170]- Echantillonnage individuel d'un aérosol par l'appareil CIP 10 2002 Fiche H4 , Métropol INRS.
- [171]- FT 162, Aide Mémoire Technique ED 984 Juin 2008.
- [172]- Baron P.A. (2002) using a filter bypass leakage test for aerosol sampling cassettes. Applied occupation and Environmental Hygiene. Volume17 (9): 593-597.
- [173]-Warwick CJ, Bagon DA, Purnell CJ (1981)Analyst 106:676-685
- [174]-Carlson H.C, Whenham G.R, 1968, Caliform bactéria in chicken broiler house dust and their possible relationship to colisepticemia, Avian diseases. 06;(12) (2) 297-302.
- [175]- Bénoit-H-B, 2005, cahiers de notes documentaires N° 198,Hygiène et sécurité du travail, INRS.
- [176]- Norme EN 689- Février 1995, Atmosphères des lieux de travail. Conseils pour l'évaluation de l'exposition aux agents chimique aux fins de comparaison avec des valeurs limites et stratégie de mesurage.

Annexes

Annexe 1 : Différentes recettes utilisées par l'ENIEM pour la préparation de la mousse de polyuréthane.

Désignation	Fournisseur	Formulation	Densité libre Gr/Cm ³	Densité en panneau KG/m ³
Baytherm TPU 25HK80 Desmodur 44V20L	BAYER	Polyol 100 pp Cycl.pent 14 pp Isocyanate 142 pp	25	34
Daltofoam TA34054 Suprasec DNR50050	HUNTSMA N ICI	Polyol 100 pp Cycl.pent 14 pp Isocyanate 151 pp	30.8	38
Polyol 230 /A3 Desmodur 44V20L	Bayer ESPAGNE	Polyol 100 pp Cycl.pent 12 pp Isocyanate 150 pp	26	37
Elastopor H237/006 MOD1/OT PMDI B237	ELASTOGR AN RFA-BASF	Polyol 100 pp Cycl.pent 12 pp Isocyanate 150 pp	32±2	36

Annexes

Annexe 2 : Fiche de sécurité du MDI

MDI

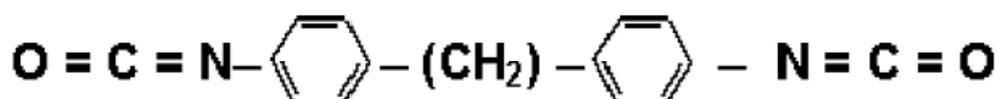
Numéro CAS: 101-68-8

Numéro UN : UN2489

Identification

Formule moléculaire brute: $C_{15}H_{10}N_2O_2$

Formule développée:



Principaux synonymes et noms commerciaux

- Diisocyanate-4,4' de diphenylméthane (MDI)
- Méthylène bis(4-phényl isocyanate) MDI
- 4-4'-Diisocyanate de diphenylméthane
- MDI

Noms commerciaux :

- Desmodur 44
- Isonate 125M
- Isonate 125MF
- Hylene M50
- Isonate
- Rubinate 44
- Caradate 30

Propriétés physiques

Masse moléculaire : 250,26 g

Solubilité dans l'eau : insoluble

Isocyanate	État physique à 20 °C	Tension de vapeur (millimètre de mercure)	Monomère libre (%)
MDI	Solide, point de fusion 38 °C	$< 1 \times 10^{-5}$	100
PMDI	Liquide	$< 1 \times 10^{-5}$	50

Annexes

Utilisations courantes :

Diisocyanate et polyisocyanates	Utilisations
MDI	Élastomères Moules d'élastomères
MDI Polyisocyanates	Revêtements Flexible à une composante, apprêt et scellant
PMDI	Mousse souple par extrusion et moulage
	Mousse rigide, collage sur place
	Mousse rigide, moulage, extrusion et vaporisation
	Mousse rigide de structure
	Liant
MDI et PMDI	Élastomères Moulage par injection

Valeur d'exposition moyenne pondérée : 0,005 ppm, soit 0,051 mg/m³

Transport des marchandises dangereuses (TMD)

Numéro UN : UN2489

Classe 6.1 (Substances toxiques), Groupe d'emballage III.

Annexes

Annexe 3 : Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques

Journal Officiel de La République Algérienne N° 16

Tableau N°61

DESIGNATION DES MALADIES	DELAI DE PRISE EN CHARGE	LISTE INDICATIVE DES PRINCIPAUX TRAVAUX SUSCEPTIBLES DE PROVOQUER CES MALADIES
Blépharo-conjonctivite récidivante	7 jours	-Travaux exposant à l'inhalation ou à la manipulation d'isocyanates organiques notamment
Rhino-pharyngite récidivante	7 jours	-Fabrication et application de vernis et de vernis et de laques de polyuréthanes
Syndrome bronchique récidivant	15 jours	-Fabrication de fibres synthétiques -Fabrication et utilisation des colles à base de polyuréthanes
Asthme ou dyspnée asthmatiforme confirmé par tests ou par épreuves fonctionnelles récidivant après nouvelle exposition	15 jours	-Fabrication et manipulation de peinture contenant des isocyanates organiques -Préparation des mousses polyuréthanes et application de ces mousses à l'état liquides
Lésion eczématiformes récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané positif au produit manipulé	12 ours	

Annexes

Annexe 4 : Maladies enregistrées au niveau de l'atelier de moussage (R1)

Numéro de la maladie	Age du travailleur	Expérience	Poste occupé	Pathologie	Décision prise
1	40 ans	86-93	Injecteur de mousse	Conjonctivite	Changement de poste
2	41 ans	89-93	Soudeur	Asthme	Changement de poste
3	39 ans	98-99	Mousseur	Asthme	Changement de poste
4	45 ans	82-98	Chef d'équipe moussage	Pharyngite chronique	Changement de poste

Annexes

Annexe 5 : Certificat médical d'aménagement ou de changement de poste.

Division administration et services

Centre de Médecine du Travail

Je soussigne, docteur :

Certifie que l'état de santé de :

-Monsieur :

- Age :

-Poste de travail :

-Atelier :

Nécessite un changement de poste pour :

-séquelle invalidante d'accident de travail

-Maladie professionnelle

-Maladie à caractère professionnelle

-Maladie non professionnelle

-Maladie en cours d'investigation

Durant une période de :

Indications :

.....

Contre indications :

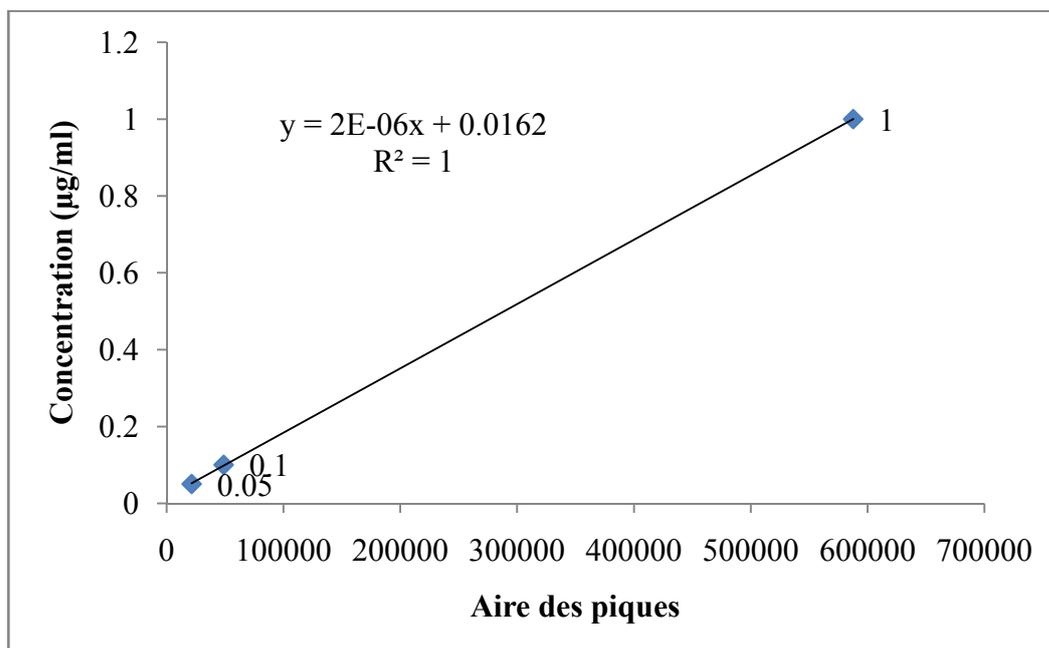
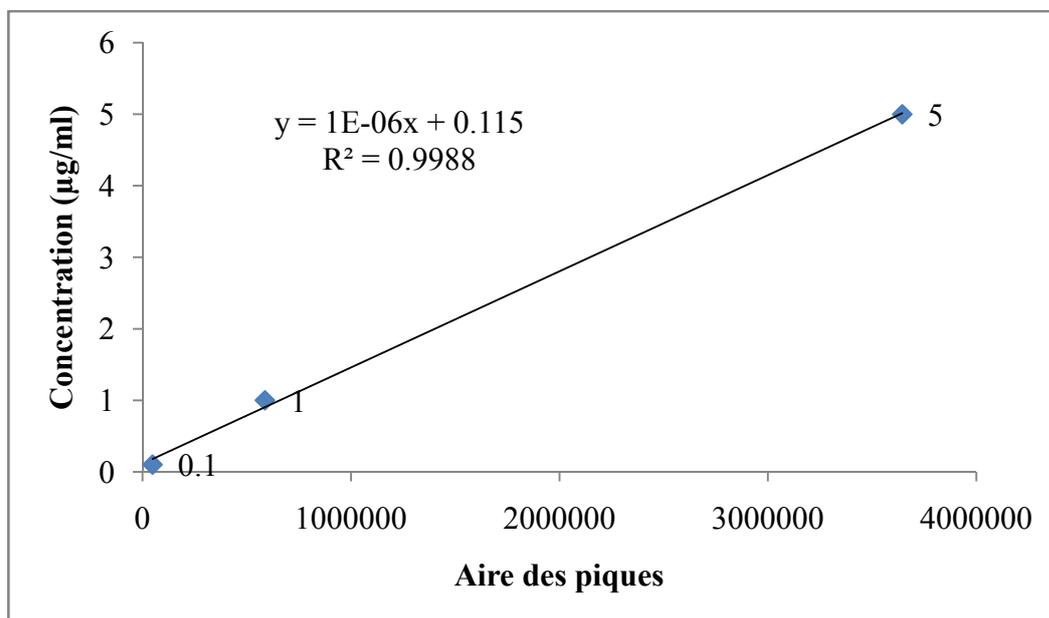
.....

.....

LE MEDCIN DE TRAVAIL

DOCTEUR

Annexe 6 : Courbes d'étalonnage des MDI :



Annexes

