

Les silices amorphes synthétiques

Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception des terres de diatomées. Elles entrent dans la composition de nombreux produits. Un grand nombre de salariés sont donc potentiellement exposés en entreprise. Or, les données sur leur toxicité demeurent incomplètes. Dans ce contexte, il importe de protéger la santé des salariés amenés à les mettre en œuvre.



© Serge Morillon, INRS, 2006

■ Les gels de silice, des silices amorphes de synthèse très poreuses et très hydrophiles.

La silice ou dioxyde de silicium (de formule chimique SiO_2) occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristallographiques, de ses modes de genèse et de par son importance pétrographique ; la silice représente en effet plus de 60% en masse de l'écorce terrestre. La silice existe à l'état libre sous forme cristalline ou amorphe et à l'état combiné sous forme de silicates. Outre son occurrence naturelle, ce minéral très dur, blanc ou transparent peut également être d'origine industrielle. La silice peut ainsi se présenter sous différentes variétés naturelles ou synthétiques avec notam-

ment huit formes cristallines que sont, par exemple, le quartz, la cristobalite et la tridymite (les plus abondantes) mais également des formes microcristallines comme la calcédoine ou encore des variétés amorphes.

Les silices amorphes sont, généralement, d'origine synthétique à l'exception des terres de diatomées. Il est possible de distinguer six familles de silices amorphes synthétiques (nommées SAS) en fonction de leur mode de préparation. Chacune d'entre elles présente des dimensions nanométriques et des propriétés de surface remarquables notamment en termes de réactivité et d'interactions physico-

chimiques. La diversité des formes de silices amorphes de synthèse et des caractéristiques qui leur sont associées induit une multitude d'applications industrielles. En 2016, la production mondiale de silices amorphes synthétiques s'élevait ainsi à plus de trois millions de tonnes. En France, environ 180 000 tonnes de silices amorphes synthétiques ont été produites en 2019, ce qui les situe parmi les quatre substances à l'état nanoparticulaire les plus mises sur le marché en France selon le dispositif R-Nano⁽¹⁾.

Fabrication, utilisation et propriétés des silices amorphes

Deux types de procédés de fabrication peuvent être distingués : les procédés par voie humide permettant de produire les silices précipitées, les gels et les sols de silice, et les procédés par voie thermique permettant de fabriquer les

1. Déclaration des substances à l'état nanoparticulaire mises sur le marché en France (<https://www.r-nano.fr>)

silices pyrogénées et les silices à l'arc. Les fumées de silice, quant à elles, sont des sous-produits de la métallurgie.

Les silices précipitées

Les silices précipitées représentent environ 70% de la production mondiale. Elles sont obtenues par action, à un pH supérieur à 7, d'un acide sur une solution de silicate de sodium. Elles sont insolubles dans les acides et solubles dans les solutions basiques de pH supérieur à 9. Les groupes silanols (Si-O-H) présents sur leur surface leur confèrent un caractère hydrophile. Elles sont également caractérisées par une grande porosité. Leurs particules ont un diamètre compris entre 5 et 100 nm et une surface spécifique pouvant atteindre 500 m²/g. Elles sont utilisées principalement comme charges de renforcement dans les polymères et les élastomères, en remplacement ou en complément des noirs de carbone, notamment dans les semelles de chaussures de sport et dans les pneumatiques. Elles sont également employées par l'industrie papetière dans les papiers spéciaux comme les étiquettes autocollantes, par l'industrie cosmétique notamment dans les dentifrices, par l'industrie des matériaux de construction dans les bétons projetés ainsi que par les industries agroalimentaire et pharmaceutique.

Les gels de silice

Les gels de silice sont obtenus de la même façon que les silices précipitées mais à un pH inférieur à 7. La suspension d'hydrogel (très fines particules de silice) ainsi formée est filtrée, lavée et séchée. Elle peut également être frittée



© Guillaume J. Plisson pour l'INRS, 2016

■ Les silices précipitées sont employées comme charges de renforcement dans les pneumatiques en complément des noirs de carbone.

(aérogel) ou non (xérogel). Leurs particules ont un diamètre compris entre 3 et 20 nm et une surface spécifique se situant entre 300 et 1 000 m²/g. Très poreux et très hydrophiles, les gels de silice sont capables d'absorber l'eau jusqu'à plus de 40% de leur masse. Ils sont principalement utilisés par les laboratoires comme agents desséchants et agents déshydratants ainsi que par l'industrie cosmétique comme abrasifs et épaississants. Les aérogels sont également mis en œuvre dans le secteur du bâtiment comme isolants thermiques et phoniques.

Les sols de silice (les silices colloïdales)

Les sols de silice sont des suspensions de particules quasi sphériques possédant un diamètre compris entre 7 et 50 nm et une surface spécifique pouvant atteindre 400 m²/g. Leur concentration en SiO₂ est généralement inférieure à 50% en masse. Ils sont obtenus par passage d'une solution de silicate de sodium sur

des résines échangeuses de cations. Les sols de silice sont utilisés comme agents de polissage des plaquettes de silicium pour différentes applications dans l'industrie de la microélectronique. Après coagulation, ils sont employés comme liants de produits réfractaires, comme précurseurs pour la fabrication de fibres minérales de silice ou encore comme supports de catalyseurs. Ils sont intégrés dans des revêtements de sols auxquels ils confèrent des propriétés antisalisantes et antistatiques ainsi que dans des textiles. Ils sont également incorporés comme charges dans les vernis ou les peintures et comme additifs dans les aliments (notamment les boissons).

Les silices pyrogénées (fumed silica en anglais)

Les silices pyrogénées sont obtenues par hydrolyse de SiCl₄ à 1 000 °C. Elles sont de haute pureté avec une concentration en SiO₂ supérieure à 99,8% en masse. Leurs particules ont un diamètre compris entre 5 et 100 nm et une surface spécifique se situant entre 50 et 400 m²/g. Elles peuvent présenter un caractère hydrophile ou hydrophobe en fonction des traitements de surface mis en œuvre. Elles sont utilisées principalement comme charges de renforcement dans les élastomères silicones et les résines PVC ainsi que comme charges dans les peintures, les encres et les adhésifs. Elles sont également employées dans les industries agroalimentaire (additif E551) et pharmaceutique pour épaissir les liquides ou faciliter l'écoulement des poudres et empêcher leur prise en masse.



© Grégoire Maisonneuve pour l'INRS, 2018

■ Les sols de silice sont incorporés comme charges minérales dans les formulations de peintures.

Les silices à l'arc

Les silices à l'arc sont obtenues par fusion, à 1800-2100°C, de sable de grande pureté à l'arc électrique pendant environ 15 heures. Le verre de silice est alors coulé en lingots qui sont par la suite broyés. Leurs particules ont un diamètre compris entre 20 et 300 nm et une surface spécifique se situant entre 20 et 100 m²/g. Elles présentent une résistance importante aux chocs thermiques et ont une faible conductibilité thermique. Elles sont notamment utilisées pour l'encapsulation de composants électroniques.

Les fumées de silice (la microsilice)

La microsilice est un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferrosilicium et des silico-alliages. Leurs particules ont un diamètre compris entre 10 et 1000 nm. Jusque dans les années 1980, cette silice n'était pas valorisée. Elle a d'abord été rejetée dans l'atmosphère puis, pour protéger l'environnement, récupérée par filtration et placée en décharge. Elle est utilisée, aujourd'hui, dans les bétons hautes performances afin d'accroître leur fluidité, leur résistance à la compression mais également de diminuer leur perméabilité.

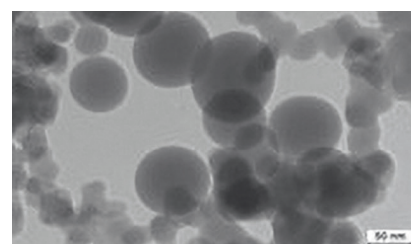
Les terres de diatomées

Les terres de diatomées, nommées également diatomites, sont des silices amorphes qui peuvent contenir à l'état naturel entre 0,1 et 4% de silice cristalline, généralement du quartz. Certains procédés industriels comme la calcination à haute température des terres de diatomées, avec ou sans l'utilisation concomitante de fondants, transforment la silice d'une forme amorphe en une forme cristalline et plus précisément en cristobalite. Les terres de diatomées calcinées sans l'aide de fondants peuvent ainsi contenir de 20 à 30% de cristobalite alors que les diatomites calcinées à l'aide de fondants peuvent être contaminées jusqu'à 60%. La France est actuellement le premier producteur européen de diatomites. Les terres de diatomées sont utilisées pour filtrer divers liquides dans les industries agroalimentaire, pharmaceutique et chimique. Elles sont également employées comme charges dans les peintures, les plastiques et les papiers et sont mises en œuvre comme abrasifs ou absorbants.

La granulométrie des silices amorphes synthétiques (obtenues par voies humide et thermique)

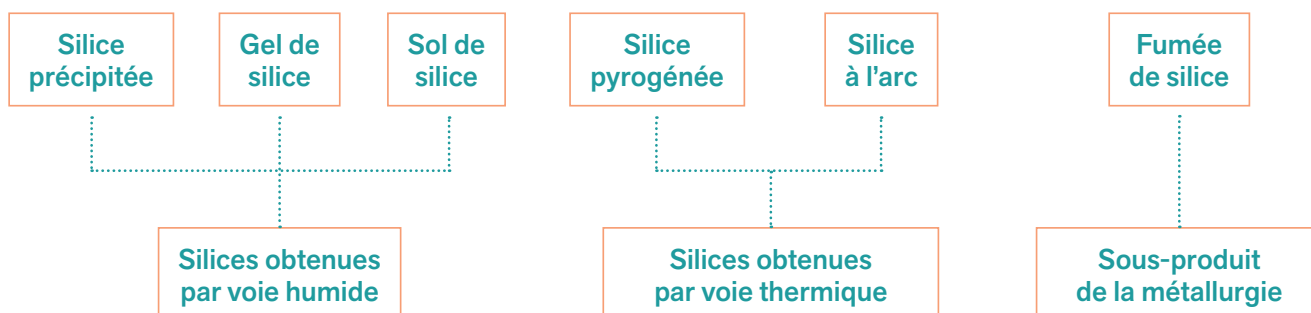
Les particules primaires de silice amorphe synthétique ont généralement un diamètre inférieur à 100 nm. Les silices amorphes synthétiques sont ainsi considérées comme des substances à l'état nanoparticulaire⁽²⁾ (ou nanomatériaux). Aussitôt formées et si elles n'ont pas reçu un traitement de surface approprié, les particules primaires ont une tendance naturelle à s'unir sous l'effet de forces colloïdales pour donner naissance à des structures secondaires, nommées agrégats, de plusieurs micromètres de diamètre. Ce phénomène est irréversible : même sous l'action de forces de cisaillement, il est impossible de rompre les liaisons fortes qui lient les particules et donc de casser ces structures. Sous certaines conditions, les agrégats peuvent à leur tour se lier pour former des structures tertiaires nommées agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Ces agglomérats peuvent cependant être cassés sous l'effet de forces de cisaillement et retourner à l'état d'agrégats.

2. Selon le décret 2012-232 associé à l'article R. 523-12 du Code de l'environnement, une substance à l'état nanoparticulaire est définie comme « une substance telle que définie à l'article 3 du règlement CE n° 1907/2006, fabriquée intentionnellement à l'échelle nanométrique, contenant des particules, non liées ou sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont une proportion minimale des particules, dans la distribution des tailles en nombre, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ».



■ Particules de silices amorphes pyrogénées observées en microscopie électronique en transmission.

© Yves Guichard, INRS, 2019



Dangers pour l'homme

Les propriétés toxicologiques des silices amorphes synthétiques sont principalement liées à leurs caractéristiques physicochimiques et notamment leur surface, leur taille, leurs impuretés, leur pourcentage de cristallinité (pour les terres de diatomées), leurs degrés d'agrégation et d'agglomération, leur morphologie, etc., qui sont elles-mêmes fonction du procédé de synthèse employé et des traitements appliqués.

Toxicocinétique et biodisponibilité

En milieu professionnel, l'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des silices amorphes dans l'organisme humain. Elle est consécutive à l'inhalation de poussières et de fumées. Le dépôt dans les différentes régions de l'arbre respiratoire (les voies aériennes supérieures, la trachée, les bronches, les bronchioles et les alvéoles pulmonaires) varie en fonction du diamètre, des degrés d'agrégation et d'agglomération ainsi que de la charge de surface des particules.

L'absorption digestive des composés minéraux comme les silices amorphes dépend de leur solubilité et de la dose ingérée. Les poussières ingérées sont stockées dans la muqueuse intestinale. La part non assimilée est éliminée directement dans les fèces. La rétention à long terme est faible. La pénétration des silices amorphes dans l'organisme par voie transcutanée semble également réduite mais demeure discutée en raison de la taille des particules.

Les silices amorphes sont des composés relativement solubles dans les liquides biologiques et donc faiblement biopersistants. L'évacuation pulmonaire se fait rapidement par dissolution dans les fluides pulmonaires (notamment pour les particules les plus fines) après cessation de l'exposition ; une proportion variable peut passer dans le sang.

Toxicité expérimentale

Toxicité *in vitro*

La cytotoxicité des silices amorphes est associée à leur petite taille et est influencée par leur chimie de surface et plus précisément par la présence de deux types de fonctions chimiques superficielles très réactives que sont les silanols (Si-O-H) et les siloxanes (Si-O-Si). Plus les silices amorphes possèdent de groupements silanols et siloxanes sur leur surface, plus elles sont réactives et plus elles sont cytotoxiques. Le recouvrement de ces sites par des ions modifie, par ailleurs, les propriétés de surface des silices et peut ainsi conduire à un changement et notamment à une réduction de leur activité biologique.

Les silices amorphes exercent un effet cytotoxique via le stress oxydant et l'apoptose (mort cellulaire). À taille identique, les silices pyrogénées semblent biologiquement plus réactives que les silices colloïdales et précipitées. Les silices précipitées et pyrogénées ont également montré des effets génotoxiques (cassures de l'ADN). Peu d'études se sont intéressées aux effets cancérogènes des silices amorphes, mais un potentiel de transformation cellulaire ainsi que des effets épigénétiques ont été rapportés pour certaines.

Toxicité *in vivo* (chez l'animal)

Une toxicité à court terme des silices amorphes (stress oxydant, inflammation locale et systémique, dépôt au niveau de différents organes) a été mise en évidence dans certaines études, généralement pour de fortes doses administrées et par diverses voies d'exposition.

Ainsi, chez le rat, l'inhalation de silices amorphes engendre une inflammation pulmonaire rapide et importante mais peu durable si l'exposition cesse. Les lésions provoquées dans l'appareil respiratoire par les silices amorphes, qui peuvent être de type silicotique, sont ainsi très localisées et au moins partiellement réversibles. L'exposition aux silices amorphes conduit à la formation de granulomes, de nodules et d'emphysème pulmonaires généralement non persistants et n'induit pas

d'évolution évidente vers la fibrose pulmonaire, même à des niveaux d'exposition supérieurs à ceux rencontrés en milieu du travail, généralement inférieurs à 10 mg/m³. Bien que peu biopersistantes, des silices amorphes ont été retrouvées dans les ganglions lymphatiques chez certains animaux à la suite d'expositions par voie respiratoire.

Effets chez l'homme

L'inhalation de silices amorphes peut causer l'irritation et la déshydratation des muqueuses du nez et de la gorge. Des pathologies respiratoires telles que l'asthme ou la bronchite peuvent être aggravées lors de l'exposition à des silices amorphes. Le contact cutané avec des silices amorphes peut engendrer des irritations mécaniques et une déshydratation de la peau. Le contact oculaire peut provoquer une irritation des yeux avec notamment des rougeurs et des picotements.

La plupart des études épidémiologiques montrent l'absence d'évolution vers la fibrose pulmonaire dans les populations professionnelles exposées à des niveaux élevés d'empeusement aux silices amorphes. Quelques études rapportent des cas de silicose chez des personnes qui ont été exposées conjointement ou antérieurement à des silices cristallines. Il n'existe pas d'évidence, au regard des données scientifiques actuelles, quant à un éventuel pouvoir silicogène des silices amorphes. Les risques de pathologies obstructives broncho-pulmonaires et d'emphysème chez l'homme sont, quant à eux, insuffisamment évalués du fait du nombre restreint d'études et de la présence de facteurs de confusion comme le tabac.

Les indications selon lesquelles les silices amorphes constituent un facteur de risque de cancer ont été considérées comme insuffisantes d'après les études expérimentales comme les études épidémiologiques. Les silices amorphes ont, par conséquent, été jugées par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) comme ne pouvant pas être classées quant à leur cancérogénicité pour l'homme (Groupe 3).

Les données humaines actuellement disponibles sur les silices amorphes demeurent ainsi peu nombreuses (contrairement à celles publiées sur les silices cristallines qui rapportent des pathologies aiguës et chroniques graves telles que la silicose, des atteintes auto-immunes et des cancers). Si elles sont globalement en faveur d'un stress oxydant comme principal mécanisme de toxicité, il n'est pas possible à ce jour de statuer sur les effets à long terme des silices amorphes sur la santé à la suite d'expositions en milieu professionnel.

Situations d'exposition professionnelle

Toutes les étapes de la fabrication, allant de la synthèse jusqu'à la récupération, le conditionnement et l'expédition de silices amorphes, en passant par leur transfert peuvent exposer les salariés à des risques. De même, la réception, l'entreposage, l'incorporation de silices amorphes dans diverses matrices (élastomères, polymères, etc.) et l'usinage de composites en contenant constituant, tout comme le nettoyage et l'entretien des locaux et des équipements, ainsi que le traitement des déchets, des sources d'exposition.

Quelques exemples de situations d'exposition professionnelle :

- transfert, échantillonnage, pesée, mise en suspension et incorporation dans une matrice de silices amorphes sous forme de poudres (formation d'aérosols) ;
- transvasement, agitation, mélange et séchage d'une suspension liquide contenant des silices amorphes (formation de gouttelettes) ;
- chargement ou vidange d'un réacteur ;
- usinage de composites contenant des silices amorphes : découpe, polissage, perçage, etc. ;
- conditionnement, emballage, stockage et transport ;
- nettoyage des équipements et des locaux : nettoyage d'un réacteur, d'une boîte à gants, d'une paillasse, etc. ;
- entretien et maintenance des équipements et des locaux : démontage d'un réacteur, changement de filtres usagés, etc. ;
- collecte, conditionnement, entreposage et transport des déchets ;
- démantèlement d'un atelier ou d'un réacteur ;
- fonctionnements dégradés ou incidents : fuite d'un réacteur ou d'un système clos.

Les valeurs limites d'exposition professionnelle

En France, il n'existe pas de valeur limite d'exposition professionnelle pour les silices amorphes. Il est possible de se référer aux concentrations moyennes en poussières totales et alvéolaires de l'atmosphère inhalée par un travailleur, évaluées sur une période de huit heures, qui ne doivent pas dépasser respectivement 7 mg/m^3 et $3,5 \text{ mg/m}^3$ dans un local à pollution spécifique. Ces valeurs sont transitoires et s'appliquent jusqu'au 30 juin 2023 (à compter du 1^{er} juillet 2023, de nouvelles concentrations moyennes en poussières totales et alvéolaires s'appliqueront, respectivement 4 mg/m^3 et $0,9 \text{ mg/m}^3$). À titre de comparaison, les valeurs limites d'exposition professionnelle proposées aux États-Unis par l'OSHA (PEL/TWA) pour les silices amorphes sont de 6 mg/m^3 pour la fraction inhalable et de 3 mg/m^3 pour la fraction alvéolaire. Le NIOSH préconise également une valeur limite (REL/TWA) de 6 mg/m^3 (fraction inhalable). Au Royaume-Uni, les valeurs limites d'exposition professionnelle (OES/TWA) recommandées sont de 6 mg/m^3 pour la fraction inhalable et de $2,4 \text{ mg/m}^3$ pour la fraction alvéolaire. Enfin, en Allemagne, la valeur limite (MAK) proposée est de 4 mg/m^3 (fraction inhalable).

Démarche de prévention et mesures de protection

Les données toxicologiques et épidémiologiques disponibles à ce jour ne permettent pas de conclure sur les effets sur la santé des silices amorphes. Il convient donc de limiter les expositions professionnelles et de mettre en place des mesures de prévention adaptées à chaque situation de travail :

• Agir sur les procédés et les modes opératoires

- Privilégier la fabrication et l'utilisation de silices amorphes sous forme non pulvérulente (gels, suspensions liquides, etc.).
- Éliminer ou limiter certaines opérations particulièrement exposantes (fractionnement, transvasement, etc.).
- Modifier les équipements afin de fabriquer en continu plutôt que par campagne.
- Travailler à l'humide lorsque le contexte le permet (découpe de composites).
- Utiliser des outils manuels ou à vitesse lente (ponçage de peintures). Si des outils électriques sont employés, ils doivent être munis de systèmes intégrés de captage de poussières équipés de filtres à très haute efficacité (de classe supérieure à H13 selon la norme NF EN 1822-1).
- Limiter les quantités manipulées.

• Isoler et mécaniser les procédés de fabrication et d'utilisation (travailler en vase clos).

• Capter les poussières à la source

- En laboratoire, installer des enceintes ventilées sans recyclage à l'intérieur des locaux : sorbonne de laboratoire, dispositif à flux laminaire ou boîte à gants.
- En atelier, mettre en place une ventilation localisée avec rejet à l'extérieur des locaux : anneau aspirant, table aspirante, dossier aspirant, etc.

• Mettre en place en complément une ventilation générale.

• **Filtrer l'air avant rejet à l'extérieur des locaux**

– Utiliser des filtres à air à très haute efficacité de classe supérieure à H13 (selon la norme NF EN 1822-1).

• **Employer des équipements de protection individuelle**

– Porter un appareil de protection respiratoire filtrant (filtre anti-aérosols de classe 3) ou isolant, selon la durée et la nature des travaux.

– Porter une combinaison à capuche jetable contre le risque chimique de type 5.

– Porter des gants étanches et jetables (nitrile ou vinyle), des lunettes équipées de protection latérales et éventuellement des couvre-chaussures.

• **Délimiter, signaler et restreindre l'accès de la zone de travail** : apposer un panneau d'avertissement et de signalisation indiquant la présence de silices amorphes.

• **Nettoyer régulièrement les équipements, les outils et les surfaces de travail**

– Nettoyer à l'aide de linges humides ou d'un aspirateur équipé de filtres à air à très haute efficacité, de classe H (norme NF EN 60 335-2-69).

• **Stocker les silices amorphes dans des contenants étanches, fermés et étiquetés (et de préférence rigides).**

• **Traiter les déchets de silices amorphes**

– Mettre en place des poubelles fermées (voire ventilées) au plus près des postes de travail.

– Conditionner les déchets dans des sacs étanches, fermés et étiquetés.

– Acheminer les déchets vers un centre d'élimination ou de traitement approprié.

• **Respecter des mesures d'hygiène strictes**

– Séparer les lieux de travail des zones de vie et organiser la circulation des personnes et des équipements.

– Assurer le nettoyage des vêtements de travail (informer l'entreprise prestataire en charge de cette opération).

– Mettre à disposition des douches et lave-mains permettant la décontamination des régions cutanées exposées.

• **Assurer l'entretien et la maintenance des équipements.**

• **Rédiger et diffuser des procédures d'intervention lors d'incidents ou d'accidents.**

• **Former et informer régulièrement les salariés exposés sur les risques potentiels et les mesures de prévention recommandées, en fonction de l'état des connaissances.**

• **Assurer la traçabilité de l'exposition des salariés** : noter et conserver toutes les données relatives à l'exposition professionnelle des salariés aux silices amorphes (quantités mises en œuvre ; nature, durée et fréquence des opérations effectuées ; moyens de prévention mis en place, etc.).

Fiche INRS élaborée par
Myriam Ricaud

Pour en savoir plus

Documents INRS téléchargeables sur www.inrs.fr :

- ED 6050 - Les nanomatériaux manufacturés
- TP 36 - Toxicité des silices amorphes nanostructurées : état des connaissances et intérêt des biomarqueurs d'effets précoces dans la recherche
- ED 6174 - Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise
- ED 6181 - Nanomatériaux. Ventilation et filtration de l'air des lieux de travail
- ED 6331 - De la production au traitement des déchets de nanomatériaux manufacturés



Institut national de recherche et de sécurité
pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
65, boulevard Richard-Lenoir 75011 Paris • 01 40 44 30 00 • info@inrs.fr

Édition INRS ED 153

1^{re} édition | février 2022 | ISBN 978-2-7389-2730-9 | disponible uniquement au format web
Mise en pages : Valérie Latchague-Causse

L'INRS est financé par la Sécurité sociale
Assurance maladie - Risques professionnels

www.inrs.fr