

Étude comparative de différents dispositifs de prélèvement d'isocyanates à base de HDI générés par procédé de pulvérisation dans un système de génération d'atmosphère contrôlée

Hugues Ahientio

Jacques Lesage, Livain Breau (Directeurs de recherche, UQAM)

Simon Aubin, Loïc Wingert, Sébastien Gagné : (Professionnels et chercheurs à Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, IRSST)

Plan

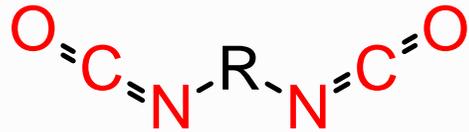
- Introduction
- Objectifs
- Montage et validation d'un banc d'essai en laboratoire
- Comparaison des méthodes de prélèvement en laboratoire
- Comparaison des méthodes de prélèvement sur terrain

Différents types d'isocyanates

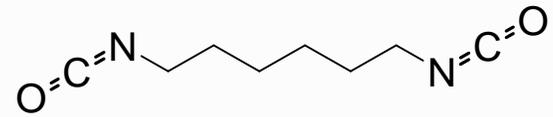
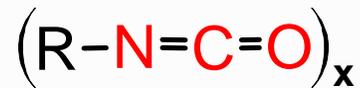
➤ Monoisocyanates



➤ Diisocyanates
(monomères)

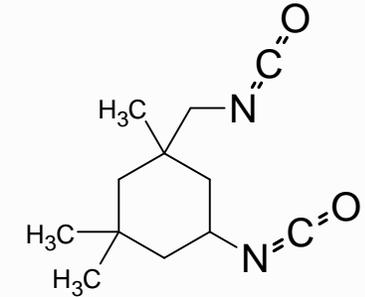


➤ Polyisocyanates
(oligomères)



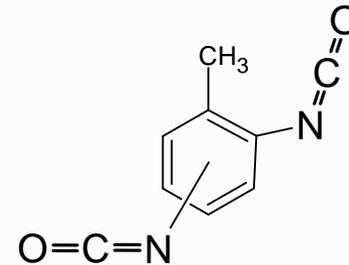
Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI)

Revêtement (peinture)



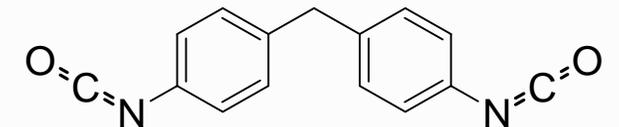
Diisocyanate d'isophorone (IPDI)

Revêtement (peinture)



Diisocyanate de toluène (2,4 et 2,6 TDI)

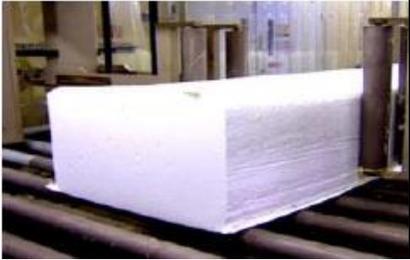
Mousse flexible



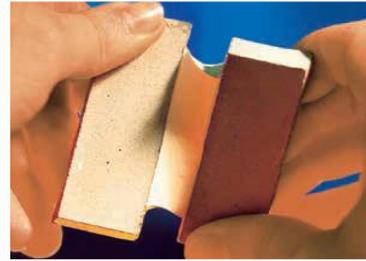
Diisocyanate de diphenylméthane (4,4 MDI)

Mousse rigide, liant (colle)

Utilisation des isocyanates



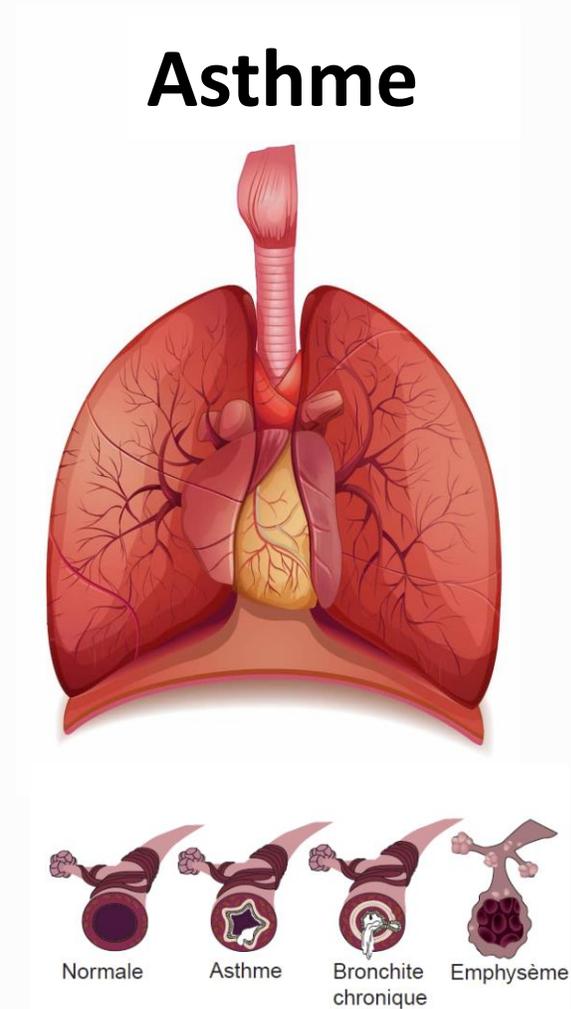
Polyuréthane



- ✓ Résistant chimiquement et physiquement
- ✓ Résistant au jaunissement et aux intempéries
- ✓ Propriétés mécanique (flexibilité)
- ✓ Anticorrosion

Problématique de santé au travail

- **Irritants et sensibilisants** (respiratoires et cutanées)
- Principaux agents causaux de l'**asthme professionnel** au Québec*
 - **Très réactifs**
 - Différentes **formes chimiques** : monomères et oligomères
 - Semi-volatils : vapeur et particules
 - Normes sont très basses (5ppb et moins)



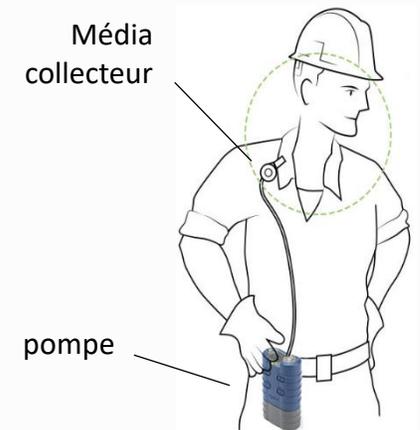
Défis de la mesure des isocyanates dans l'air

- Passe avant tout par une dérivation chimique

Transformation chimique pour le rendre plus facilement analysable

- Doit se faire *in situ*

Au sein même du dispositif, en échantillonnage personnel



Enjeux :

- De récentes études de comparaison de méthodes ont montré des **écarts significatifs** entre différents dispositifs de prélèvement (+22% à -72%)^{1,2}
- Exigence de validation de méthode (actuellement uniquement avec des composés purs)

Objectifs :

- Développer un banc d'essai laboratoire reproduisant les conditions réelles d'utilisation
- Comparer différentes méthodes de prélèvement

¹ Aubin et al. Journal of Occupational and Environmental Hygiene. 2020;17(5):207-19.

² Aubin et al. Environmental Science: Processes and Impacts. 2021;23(10), 1500–1508

Application : Revêtement de carrosserie

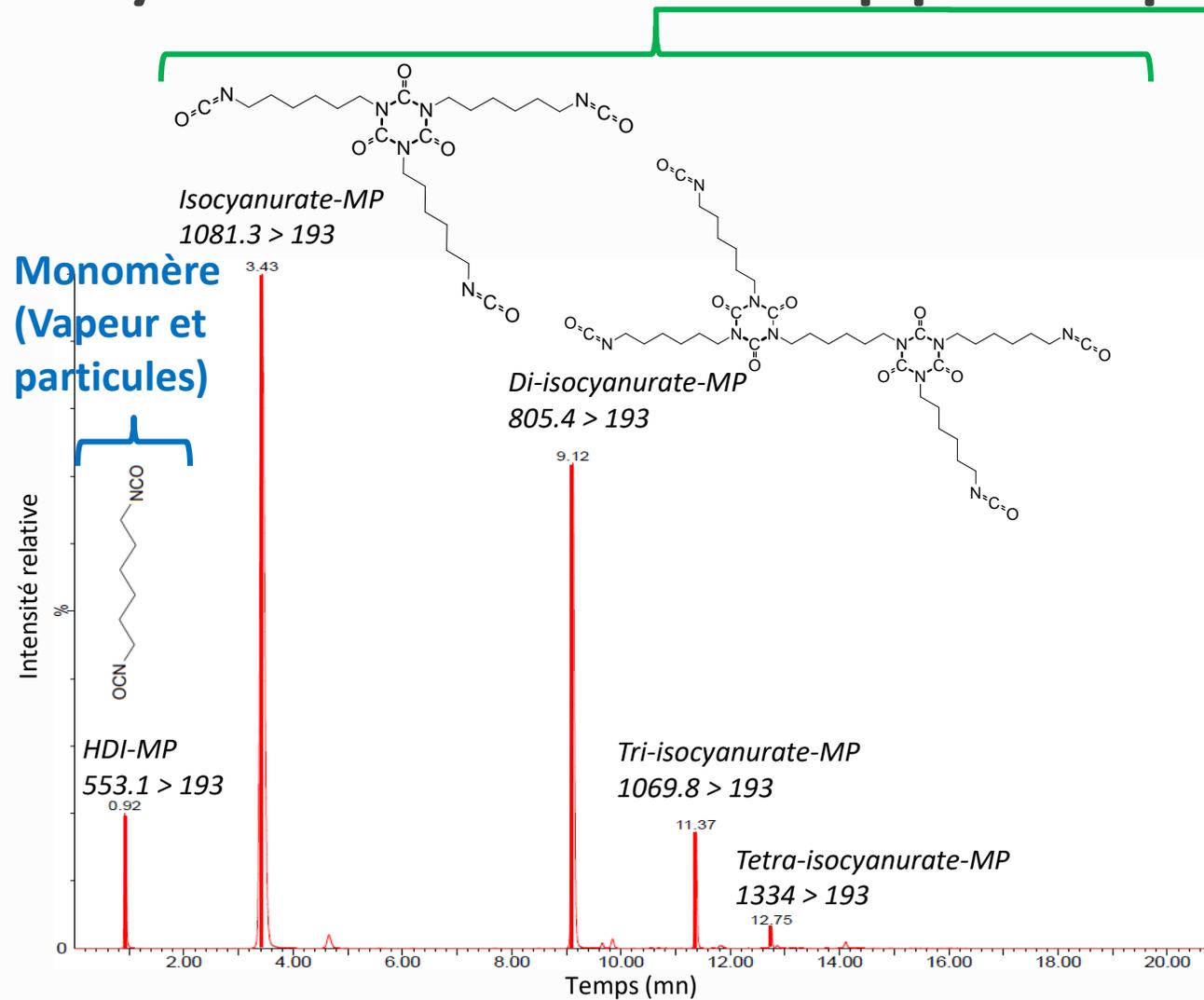
- Formes chimiques : monomère HDI (< **1%**) et oligomères ($\leq 30-60\%$)
- Formes physiques : semi-volatils (aérosols)
- Réaction “lente”
- Route d'absorption : par inhalation et cutanée

Pulvérisation



Vapeur et particules

Isocyanates dans les apprêts pour peinture auto



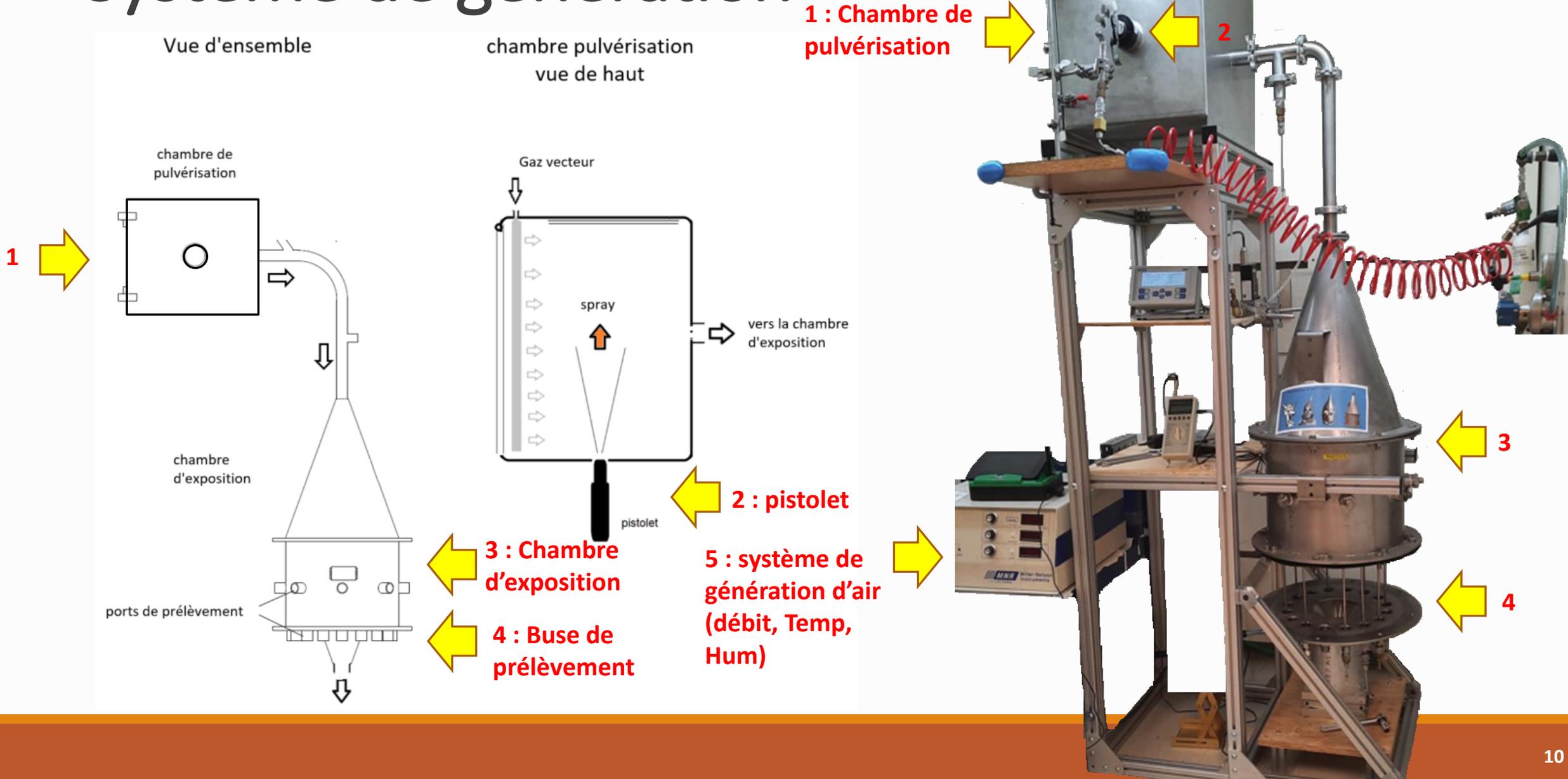
Particules
(Oligomères)



Clearcoat 4:1

LC-MS des isocyanates contenus dans l'activateur pour vernis auto (Proform #698C)

Systeme de generation

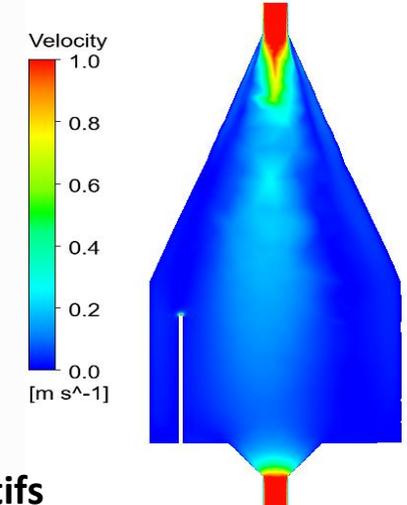


Validation du système de génération

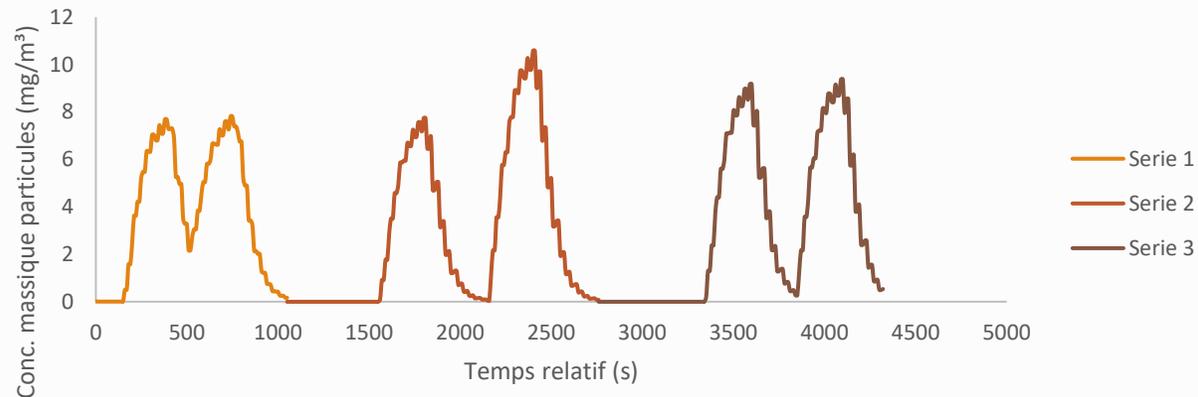
Homogénéité du système (8 dispositifs de prélèvements)

	Concentration (mg/m ³)	CV (%)	Nombre d'expériences
HDI	0,030 – 0,057	5,8	4
Oligomères	0,43 – 1,3	16	

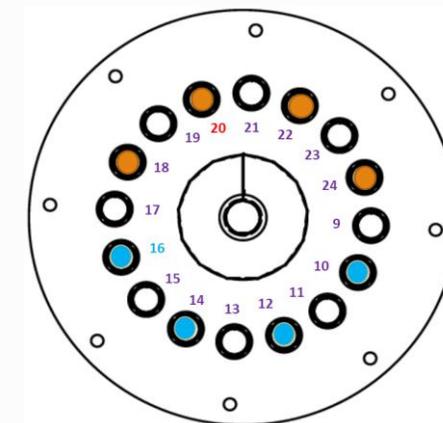
Modélisation de l'écoulement d'air



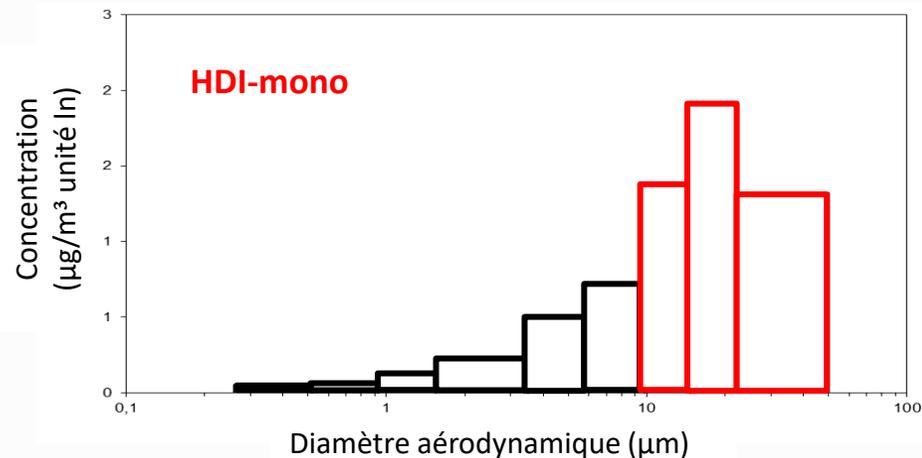
Réplicabilité dans le temps pour des séries de deux pulvérisations



Répartition des dispositifs



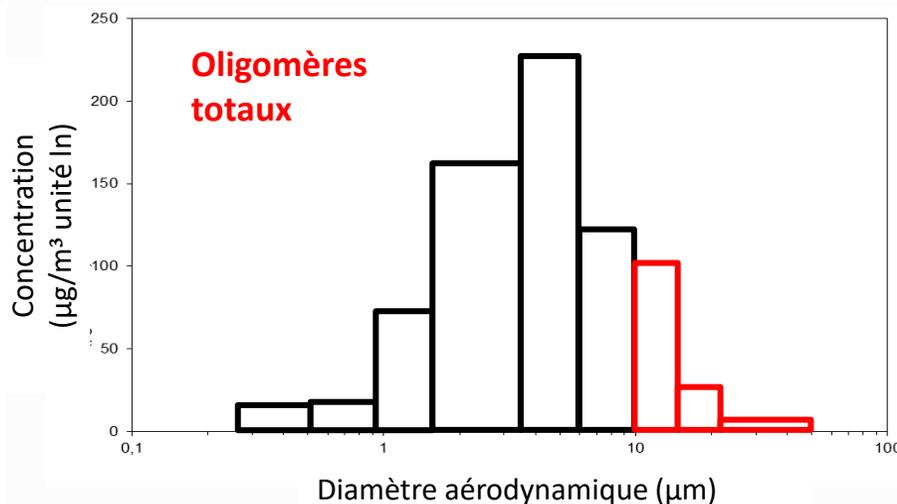
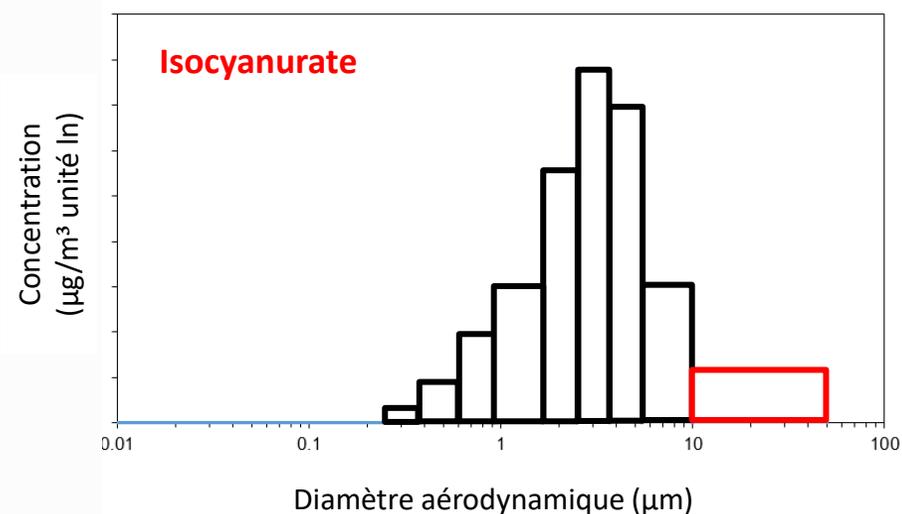
Distribution granulométrique massique (MMAD = 4 à 5 μm)



- Accumulation du monomère HDI (vapeur) dans les grosses particules
- Distribution des oligomères-HDI se fait en fonction de la taille des particules
- Génération de particules $> 10\mu\text{m}$



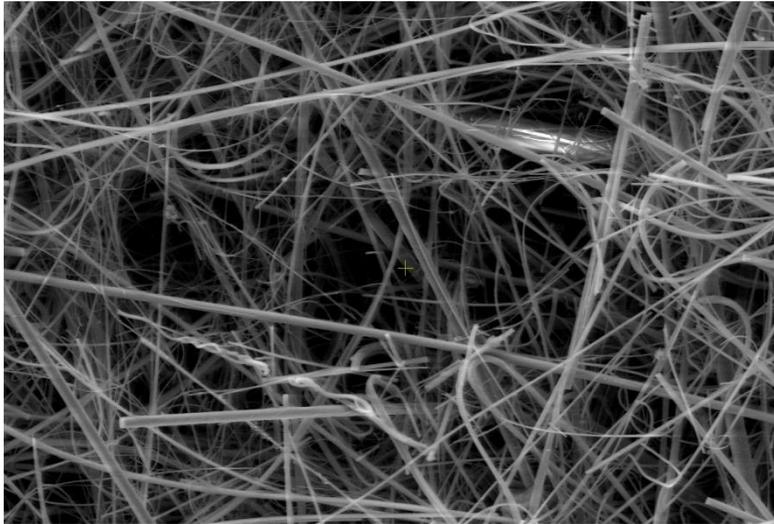
Impacteur à cascade Marple



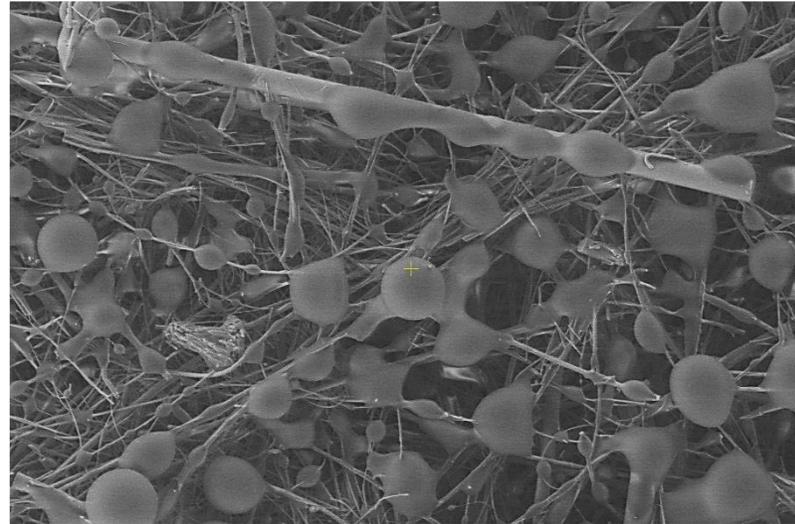
Impacteur ELPI+ (Dekati)

Analyse visuelle du pulvérisat (micros. électron. balayage)

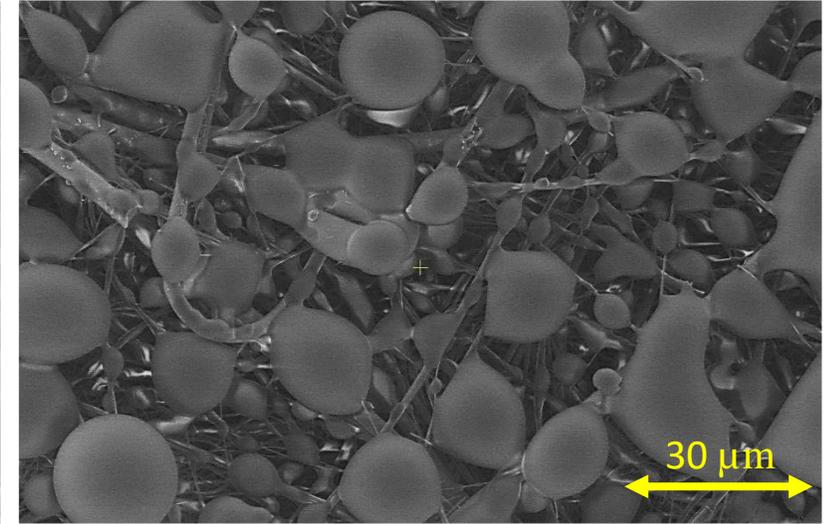
Filtre témoin



Prélèvement 1 pulvérisation

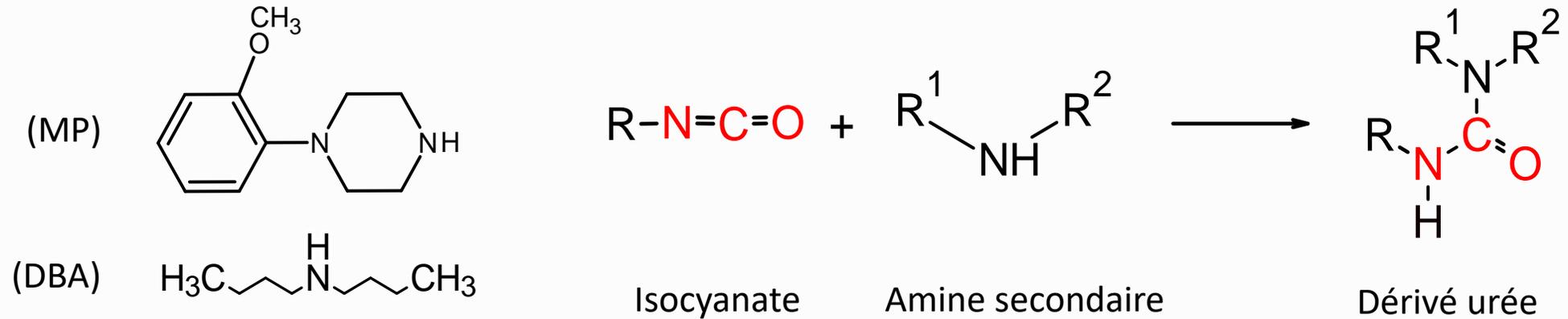


Prélèvement 2 pulvérisations



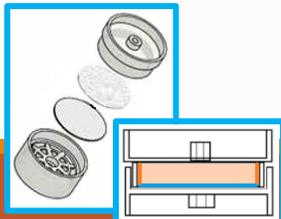
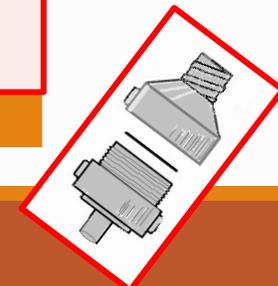
Répartition des particules liquides sur support imprégné, mag =1000x

Inter-comparaison : méthodes



Abréviation méthode	Principe prélèvement	Réactifs de dérivation	Principe analytique
Asset	Dénudeur et FV 13 mm	Dibutylamine (DBA)	LC-MS
37	FV 37mm, face fermée	1,2-méthoxyphénylpipérazine (MP)	LC-UV
Barboteur	Barboteur + FV 13mm	1,2-méthoxyphénylpipérazine (MP)	LC-UV
Swin	FV 13 mm (Swinnex)	1,2-méthoxyphénylpipérazine (MP)	LC-UV

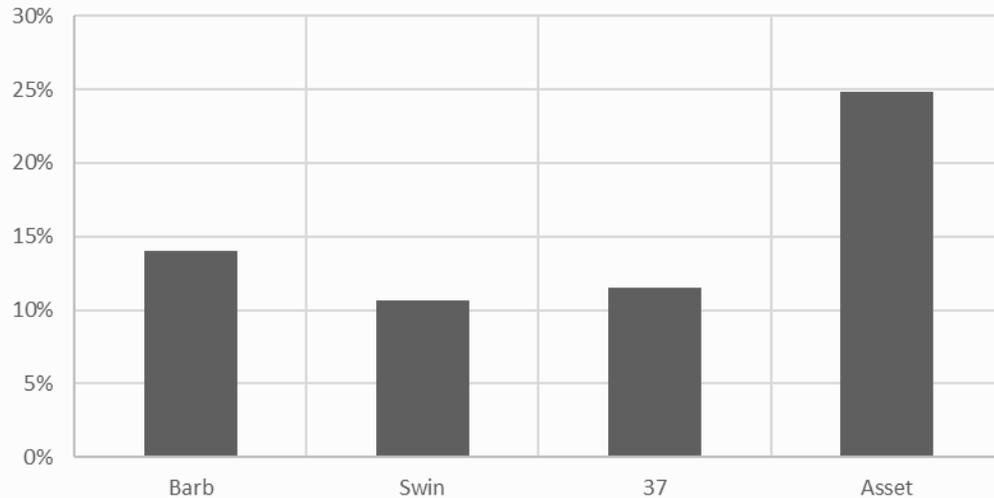
FV: filtre fibres de verre, LC : chromatographie liquide, UV : détection ultraviolette, MS : spectrométrie de masse



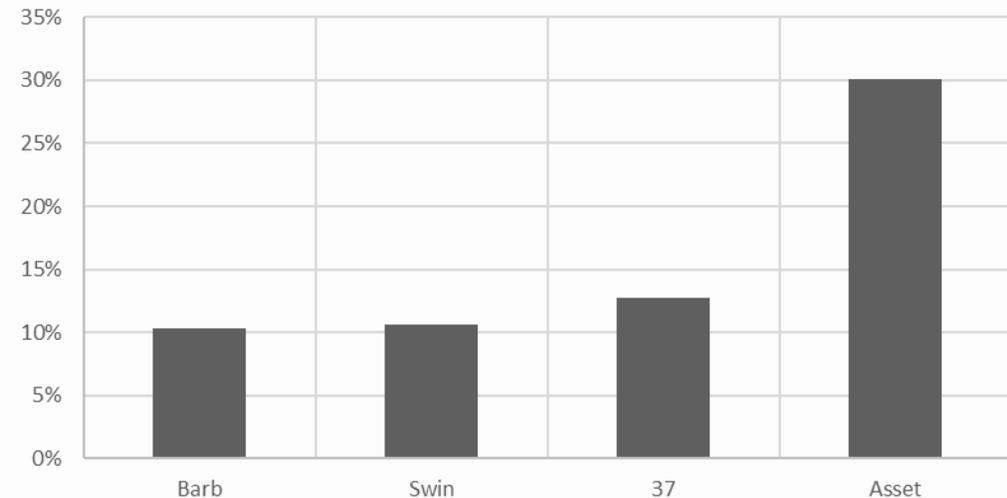
Résultats inter-comparaison laboratoire

Variabilité des répliquas intra-génération, par méthode

CV par méthode de prélèvement
HDI



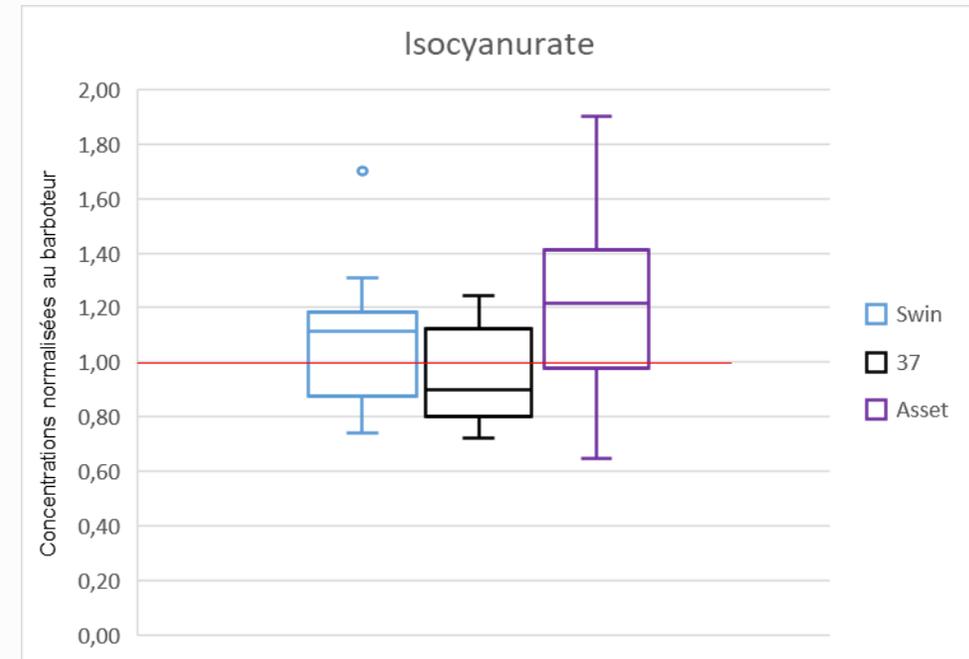
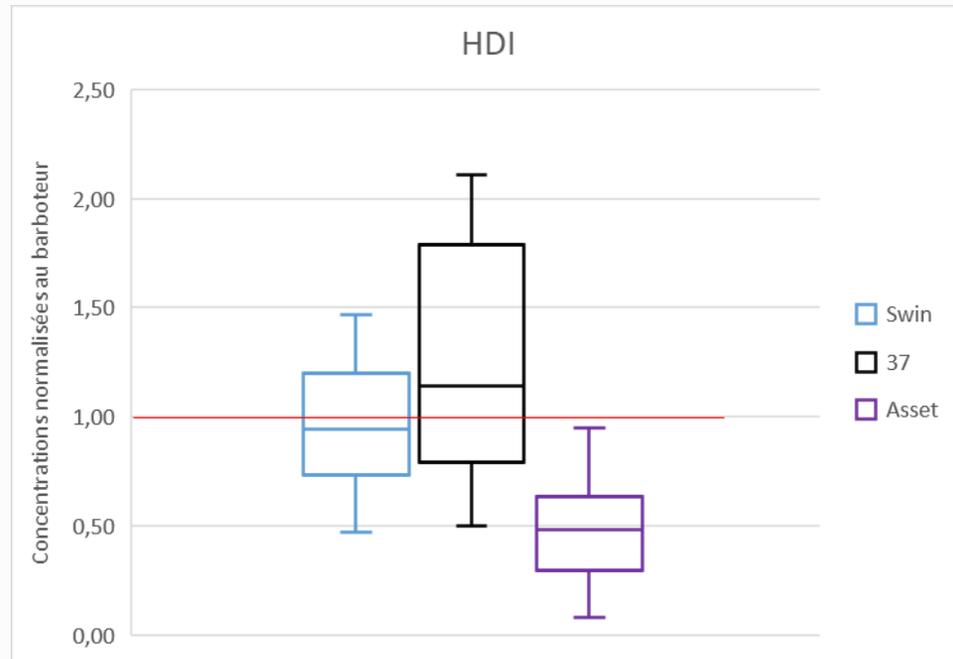
CV par méthode de prélèvement
Isocyanurate



- 6 expériences de génération
- 4 méthodes
- 3 répliquas par méthode

Résultats inter-comparaison laboratoire

Concentrations mesurées par les 3 méthodes comparées à la méthode de référence Barboteur
(n = 17 ou 18 pour chaque série)



Conditions expérimentales Labo vs Terrain:



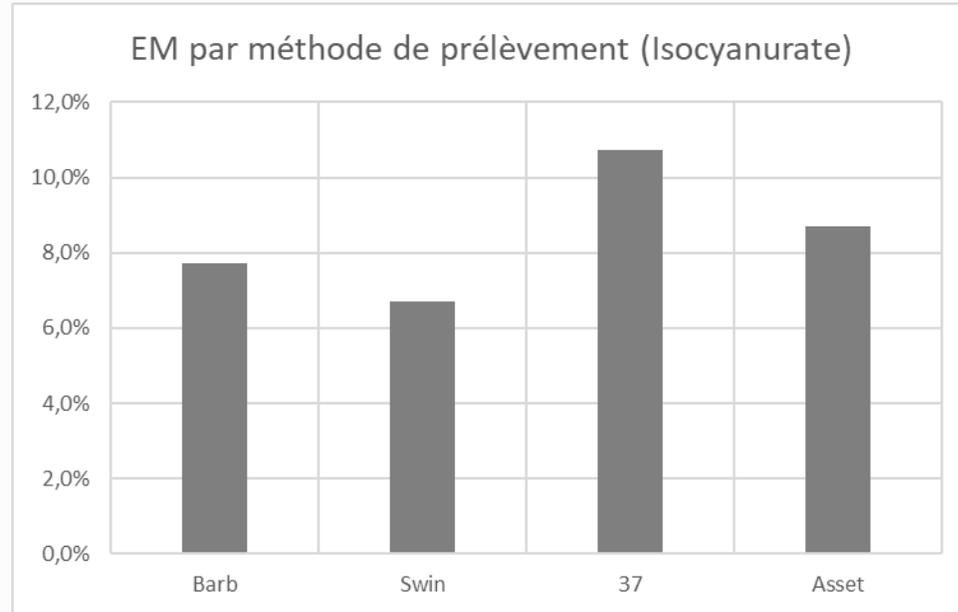
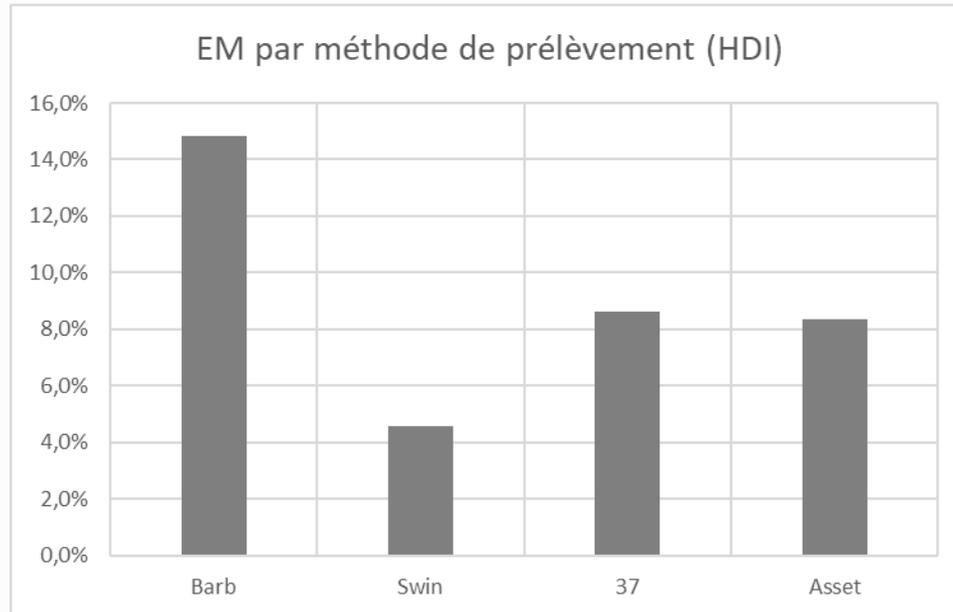
Labo



Terrain

Résultats inter-comparaison laboratoire vs terrain

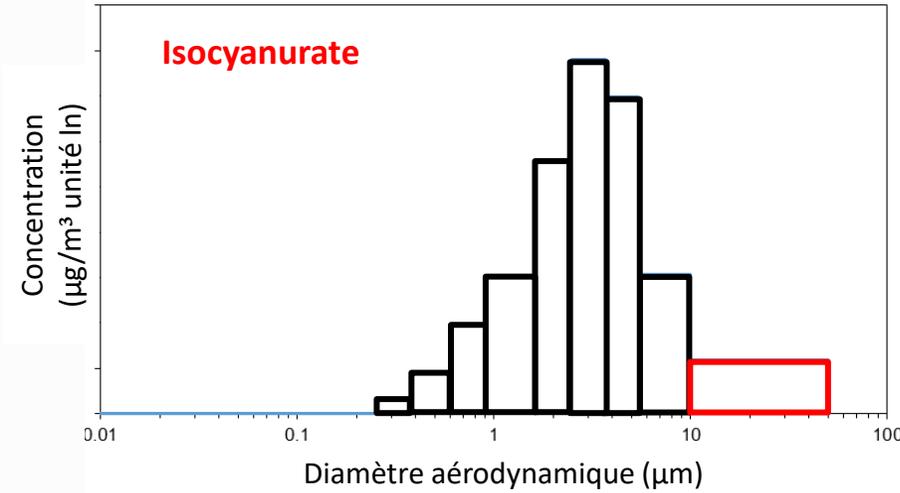
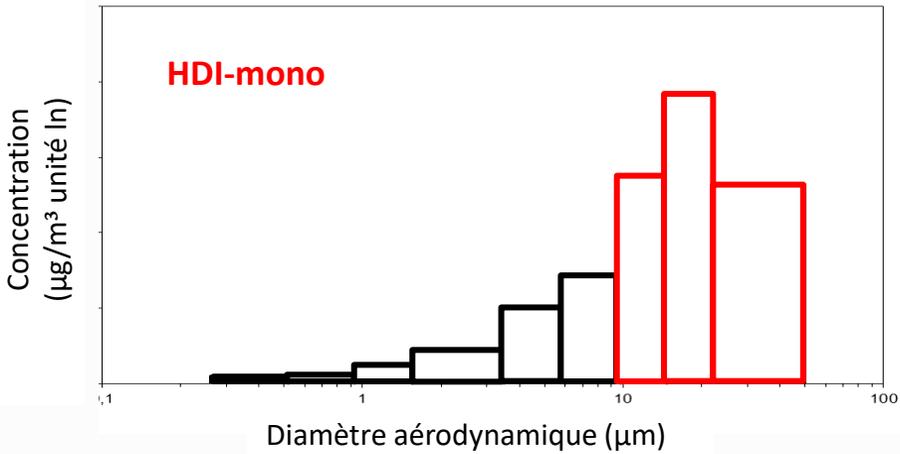
Variabilité des répliquas par méthode de prélèvement



- 10 expériences de génération
- 4 méthodes
- 2 répliquas par méthode
- N = 20 pour chaque série

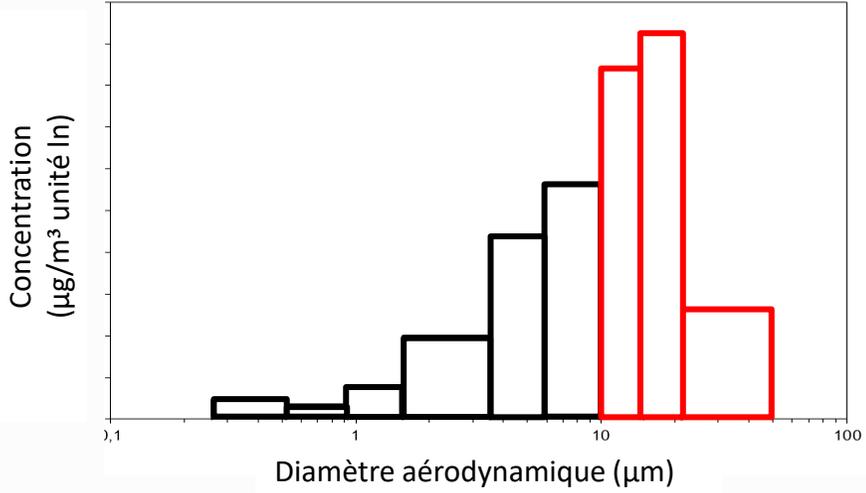
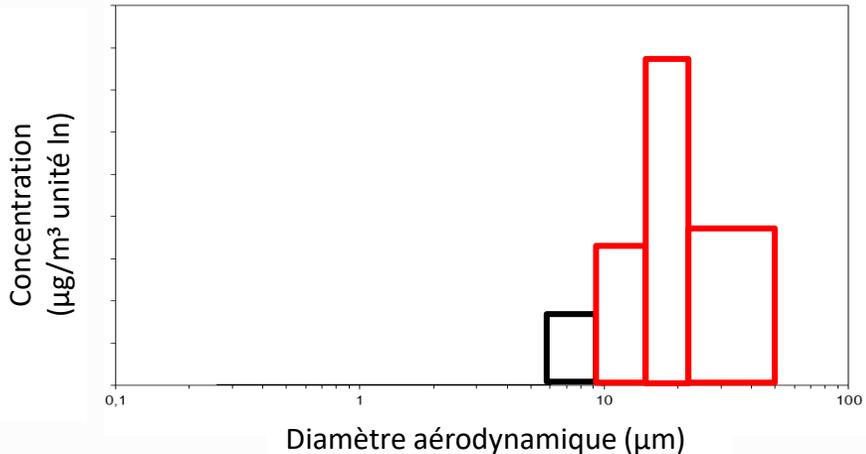
Granulométrie (Impacteur Marple / ELPI)

Labo



MMAD = 4-5 μm

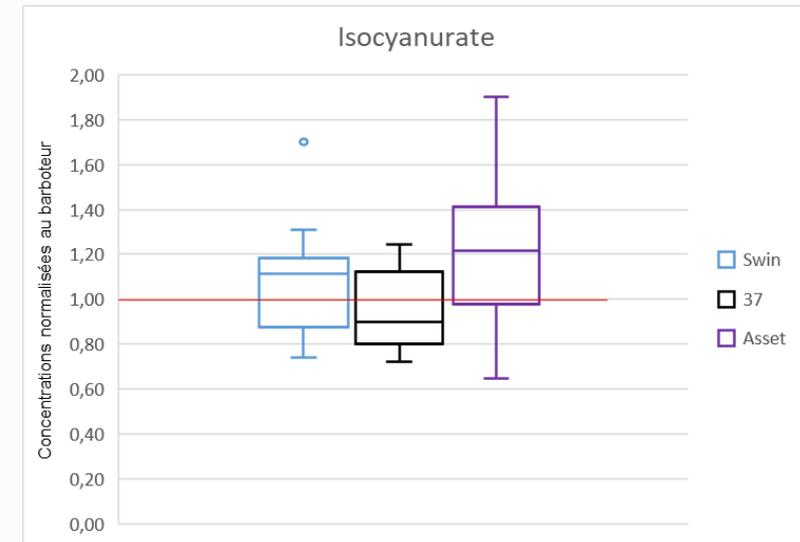
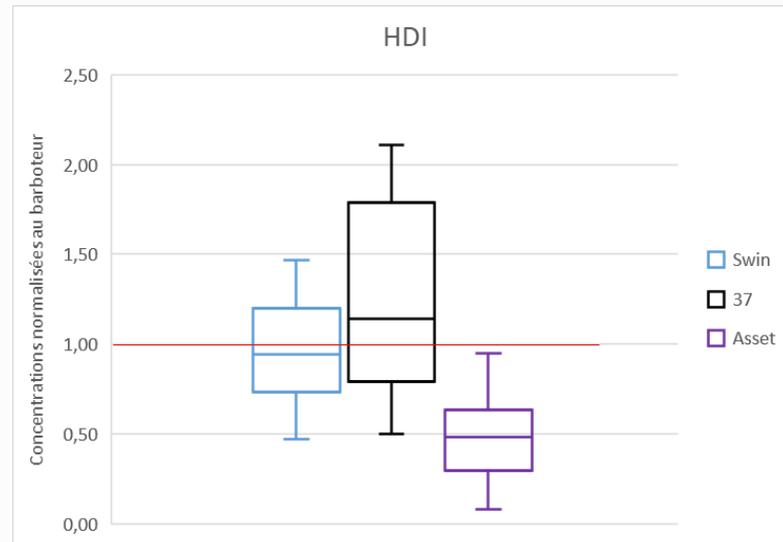
Terrain



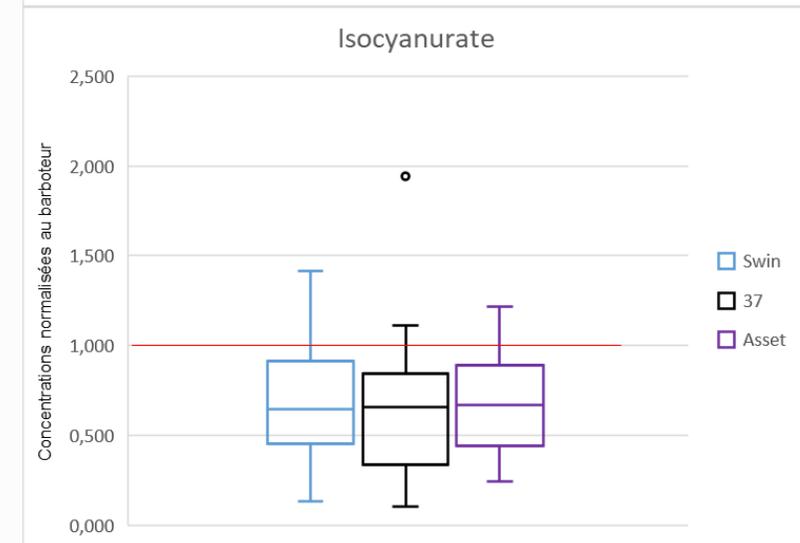
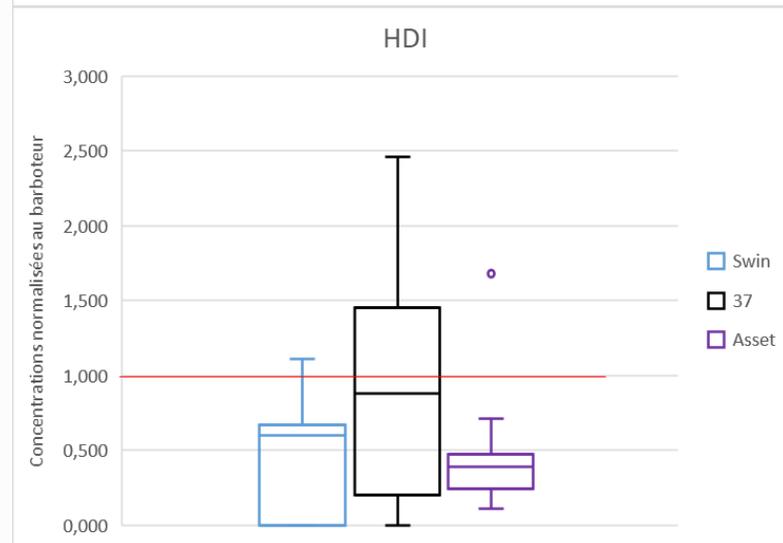
MMAD = 14-15 μm

Résultats inter-comparaison laboratoire vs terrain

Labo



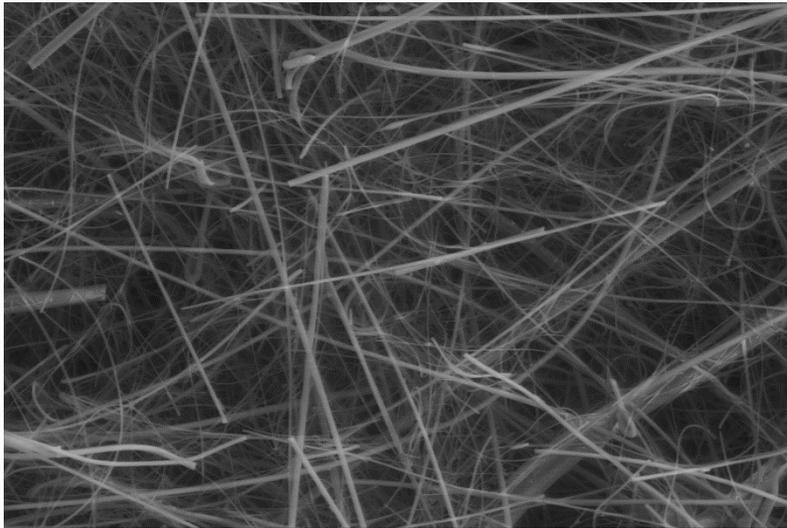
Terrain



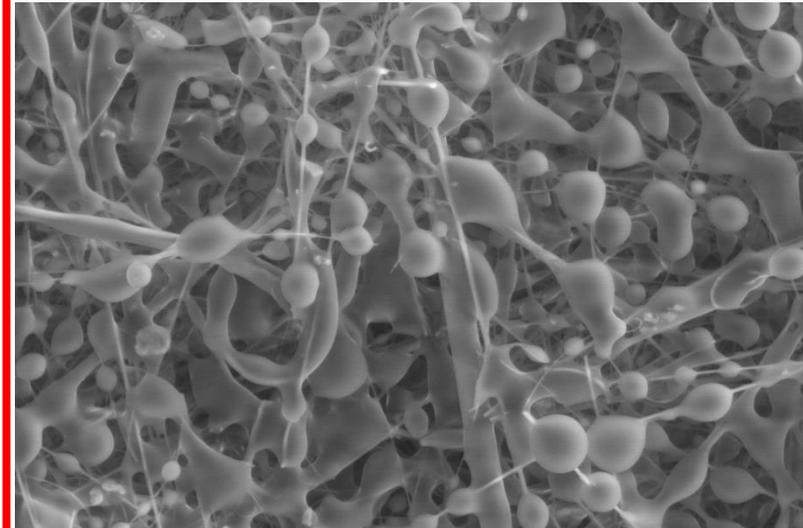
Analyse visuelle du pulvérisat (microsc. électron. balayage)

Terrain

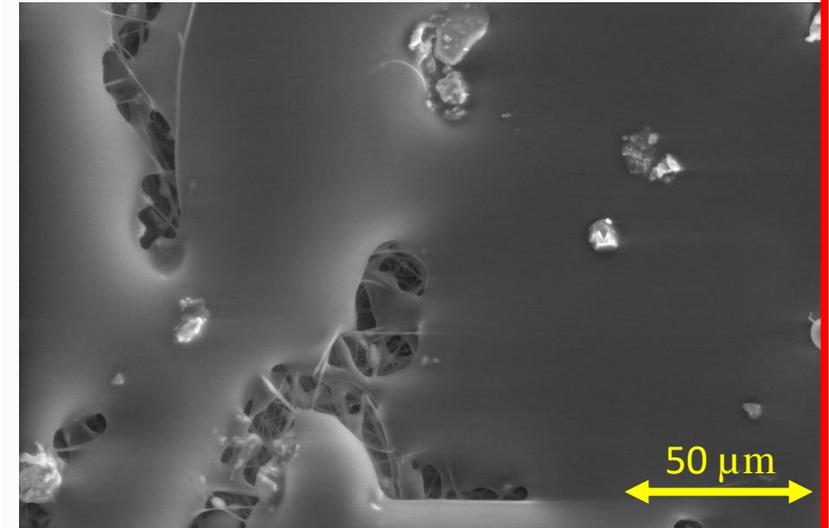
Filtre témoin



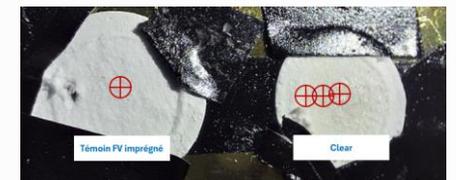
En périphérie



Au centre



Répartition des particules liquides sur support imprégné, mag = 1000x



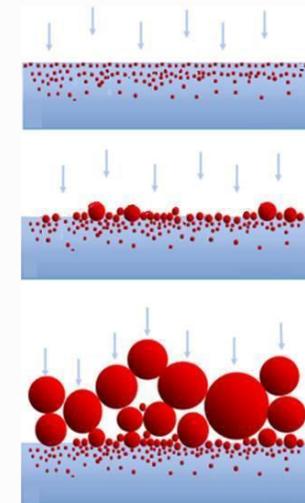
Conclusion

Validation du banc d'essai :

- Réplicabilité de la pulvérisation
- Homogénéité
- Génération de particules réactives > 10 µm

Comparaison des méthodes de prélèvement :

Labo	Terrain	
Résultats similaires mono et oligos Barboteur, Swinnex et 37mm	Sous-estimation par rapport au Barboteur	La <i>taille des particules</i> influencerait l'efficacité des méthodes
Sous-estimation mono Surestimation oligos Asset		



Perspectives : Reproduire l'inter-comparaison et la validation sur le terrain pour d'autres type d'émission d'isocyanates (MDI, TDI, IPDI)

Contribution à la recherche



Simon Aubin
Sébastien Gagné
Loïc Wingert
François Gouin

Pierre Luc Cloutier
Sarah Attab
Philippe Juteau
Catherine Choinière
Charles Laroque
Neijib Saidi
Maxence Mauplat

Alain Blouin
Marc Langlais



Jacques Lesage
Livain Breau



CENTRE DE CARACTÉRISATION
MICROSCOPIQUE DES
MATÉRIAUX (CM)2

Nicole MacDonald