



© Serge Morillon / INRS

Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique, à l'exception de la terre de diatomée. Elles entrent dans la composition de nombreux produits comme les pneumatiques, les aliments pour animaux, les pâtes dentifrices, les cosmétiques, les peintures, les encres, etc. La toxicité des silices amorphes de synthèse demeure faible, contrairement à celle des silices cristallines. Il n'existe en effet pas d'indication d'un pouvoir silicogène pour les silices amorphes industrielles. Le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) a ainsi conclu que, compte tenu des données actuellement disponibles, les silices amorphes de synthèse ne pouvaient pas être classées quant à leur cancérogénicité pour l'homme.

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

Les silices amorphes

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 à son importance pétrographique; la silice représente en effet plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre. Elle 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 notamment huit formes cristallines (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 de la terre de diatomée. Il est possible de distinguer six familles de silices amorphes de synthèse en fonction de leur mode de préparation. Chacune d'entre elles présente des propriétés de surface remarquables, notamment en termes de réactivité et d'interactions physicochimiques. La diversité des formes de silice amorphe synthétique et des caractéristiques qui leur sont associées induit une multitude d'applications industrielles. Le marché global de la silice amorphe de synthèse, que se partagent plusieurs grands groupes chimiques d'envergure internationale, était estimé en 1999 à un peu plus d'un million de tonnes avec un taux de croissance d'environ 4 % par an.

FABRICATION, UTILISATION ET PROPRIÉTÉS DES SILICES AMORPHES

Les silices précipitées

Les silices précipitées représentent l'essentiel de la production mondiale soit 900 kilotonnes (kt) en 2001. 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. Ces silices sont utilisées principalement comme charges de renforcement

dans les polymères et les élastomères, en remplacement ou en complément des noirs de carbone, et 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 silices précipitées sont employées comme charges de renforcement dans les pneumatiques en complément des noirs de carbone.

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 production annuelle mondiale ne dépassait pas 93 kt en 1996. La suspension d'hydrogel (très fines particules de silice) ainsi formée est filtrée, lavée et séchée. Elle peut également être frittée (aérogel) ou non (xérogel). 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, principalement dans les dentifrices.

Les sols de silice (silices colloïdales)

Les sols de silice sont des suspensions de particules quasi sphériques (de 10 à 100 nm de diamètre) de concentration en SiO_2 généralement inférieure à 50 % en masse et stables dans l'eau. Ils sont obtenus par passage d'une solution de silicate de sodium sur des résines échangeuses de cations. Les capacités annuelles mondiales étaient de 44 kt en 1996. 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 pré-curseurs 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 antislissantes et antistatiques ainsi que dans des textiles. Ils sont également incorporés comme charges dans les vernis et les peintures.

Les silices pyrogénées

Les silices pyrogénées, nommées également silices de pyrohydrolyse, sont obtenues par hydrolyse de SiCl_4 à 1000 °C. Elles sont de haute pureté avec une concentration en SiO_2 voisine de 99,7 % en masse. Elles présentent un faible caractère hydrophile. La production annuelle mondiale s'élevait à 115 kt en 1996. Elles sont utilisées, principalement, comme charges de renforcement dans les élastomères silicones et les résines PVC ainsi que comme additifs dans les encres et les adhésifs. Elles sont également employées dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique pour épaissir les liquides ou faciliter l'écoulement des poudres et empêcher leur prise en masse.

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. Les silices à l'arc sont très pures avec une concentration en SiO_2 supérieure à 99,8 % en masse. Elles présentent une résistance importante aux chocs thermiques et une faible conductibilité thermique. Les capacités mondiales étaient de 150 kt par an en 1996. Elles sont notamment utilisées pour l'encapsulation de composants électroniques.



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

Les fumées de silice (la microsilice)

La microsilice est un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages. Les particules de fumées de silice ont des dimensions comprises entre 0,01 et 1 millimètre. Jusqu'en 1985, 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. La production annuelle mondiale est estimée à 600 kt.

RISQUES POUR L'HOMME

Les propriétés toxicologiques des silices amorphes sont principalement liées à leurs caractéristiques physico-chimiques et notamment à leur surface, à leur taille, à leurs impuretés, à leur degré de cristallinité (pour la terre de diatomée), à leurs degrés d'agrégation et d'agglomération, à leur forme, etc., qui sont eux-mêmes fonction du procédé de synthèse employé et des traitements appliqués.

Toxicocinétique et biodisponibilité

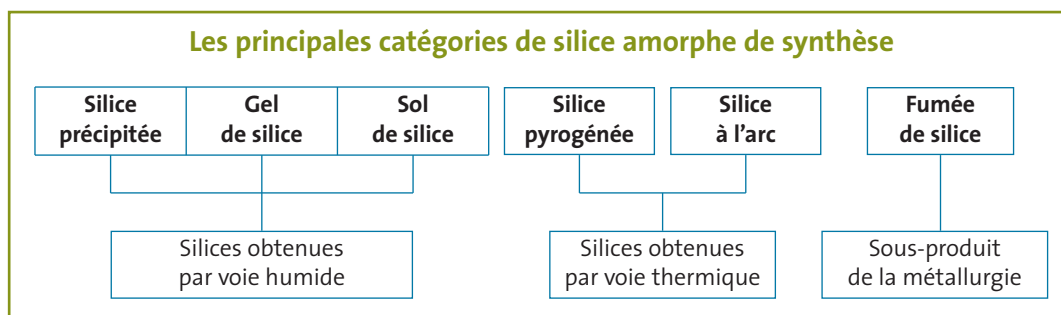
L'absorption digestive des composés minéraux comme les silices amorphes dépend de leur solubilité et de la dose ingérée. Les poussières ingérées sont stockées dans la muqueuse intestinale. La part non assimilée est éliminée directement dans les fèces. La rétention à long terme est faible.

La pénétration des silices amorphes dans l'organisme par voie transcutanée semble également réduite mais demeure discutée en raison de la taille des particules.

L'appareil respiratoire constitue donc 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 considérablement en fonction du diamètre, des degrés d'agrégation et d'agglomération ainsi que de la charge de surface des particules de silice amorphe.

Les silices amorphes sont des composés relativement solubles dans les liquides biologiques et donc faiblement bio-persistants. L'évacuation pulmonaire se fait

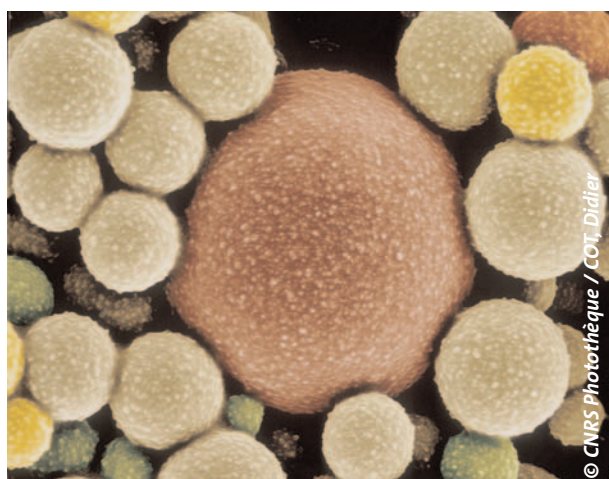
Les principales catégories de silice amorphe de synthèse



La granulométrie des silices obtenues par voie humide et par voie thermique

Les particules primaires de silice amorphe synthétique, dont la taille varie de 3 à 500 nm, n'existent généralement pas en pratique. Aussitôt formées au cours des divers procédés et si elles n'ont pas reçu un traitement de surface approprié, elles 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 élémentaires et donc de casser ces structures. Sous certaines conditions, les agrégats peuvent à leur tour s'unir 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.



Billes de silice colloïdale observées au microscope électronique à balayage.

La surface spécifique des silices amorphes influe également sur leur toxicité cellulaire. Ainsi, pour une même dose massique, plus les silices possèdent une surface spécifique importante, et donc une taille de particule réduite, plus elles sont cytotoxiques.

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

Toxicité *in vivo* chez l'animal

Chez l'animal, 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

Effets sur 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

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 fortement influencée par la chimie de leur surface et plus précisément par la présence de deux types de fonctions chimiques superficielles très réactives que sont les silanols (Si-OH) 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.

La terre de diatomée

La terre de diatomée, nommée également diatomite, est une silice amorphe qui peut 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 de la terre de diatomée, avec ou sans l'utilisation concomitante de fondants, transforment la silice d'une forme amorphe en une forme cristalline et plus précisément en cristobalite. La terre de

diatomée calcinée sans l'aide de fondants peut ainsi contenir de 20 à 30 % de cristobalite, alors que la diatomite calcinée à l'aide de fondants peut être contaminée jusqu'à 60 %. La France est actuellement le deuxième producteur mondial de diatomite après les États-Unis. Les applications sont très variées: la terre de diatomée est utilisée dans le domaine de la filtration, dans les peintures et les vernis, dans les isolants et dans les abrasifs.

professionnelles exposées à des niveaux élevés d'empoussièrément 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 CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) comme ne pouvant pas être classées quant à leur cancérogénéicité pour l'homme (groupe 3).

Les silices amorphes sont, ainsi, réputées sans effet spécifique pour la santé au contraire des silices cristallines qui peuvent induire des pathologies aiguës ou chroniques graves, notamment des fibroses pulmonaires (la silicose), des atteintes auto-immunes (la sclérodémie systémique progressive) et des pathologies cancéreuses (le cancer broncho-pulmonaire). Les silices amorphes provoquent une inflammation pulmonaire importante mais transitoire, alors que les silices cristallines induisent une inflammation d'apparition progressive mais persistante même si l'exposition cesse.

COMMENT PROTÉGER LES HOMMES ? QUELLES MESURES DE PRÉVENTION PEUT-ON METTRE EN PLACE ?

L'évaluation de l'exposition

L'évaluation de l'exposition aux silices amorphes peut être réalisée grâce à des analyses gravimétriques par pesée de la masse d'aérosol prélevé (fraction inhalable,

thoracique ou alvéolaire) sur un filtre ou une mousse filtrante, pendant la durée d'un poste de travail et en comparant le résultat aux valeurs limites de moyenne d'exposition professionnelle (CD-Rom METROPOL : fiche 002, « Concentration pondérale d'un aérosol sur filtre », et fiche 085, « Concentration pondérale d'un aérosol sur mousse tournante CIP10 », INRS, Paris, 2004). Ces méthodes ne permettent cependant pas d'identifier la nature de l'aérosol recueilli.

Les valeurs limites

En France, les silices amorphes sont considérées comme des poussières réputées sans effet spécifique. Le ministère chargé du travail a fixé, pour ce type de poussières, une valeur limite de moyenne d'exposition (VME) réglementaire contraignante (estimée sur la durée d'un poste de travail de 8 heures) de 10 mg/m³ pour la fraction inhalable et de 5 mg/m³ pour la fraction alvéolaire. À titre de comparaison, les valeurs limites de moyenne d'exposition indicatives proposées aux États-Unis par l'ACGIH (TLV/TWA) pour les silices précipitées et les gels de silice sont de 10 mg/m³ pour la fraction inhalable (poussière totale contenant moins de 1 % de quartz) et de 3 mg/m³ pour la fraction alvéolaire. Pour les fumées de silice, la valeur limite de moyenne d'exposition indicative fournie par l'ACGIH (TLV/TWA) est de 2 mg/m³ pour la fraction alvéolaire. Au Royaume-Uni, les valeurs limites de moyenne d'exposition indicatives proposées par le HSE (OES/TWA) sont de 6 mg/m³ pour la fraction inhalable et de 2,4 mg/m³ pour la fraction alvéolaire.

La gestion du risque

Bien que les silices amorphes soient faiblement bio-persistantes et qu'elles ne présentent pas d'effets notables et durables sur la santé, il est recommandé de mettre en œuvre des moyens de protection collective et individuelle adaptés, en prenant notamment en considération la granulométrie des particules.

■ Utiliser des procédés limitant les émissions de poussières :

– en réalisant les opérations dans des systèmes clos (enclassement des machines) et en utilisant des techniques automatisées ;

– en captant les produits dégagés au fur et à mesure de leur production, au plus près de leur source d'émission, et aussi efficacement que possible en tenant compte des caractéristiques et du débit des polluants de l'air ainsi que des mouvements d'air (ventilation locale) ;

– en travaillant à l'humide si le contexte le permet ;

– en utilisant de préférence des outils manuels ou à vitesse lente. Si des outils électriques sont employés, ils doivent être munis de systèmes intégrés de captage de poussières équipés de filtres à très haute efficacité dits « absolus ».

■ Éviter l'inhalation des poussières et le contact avec la peau et les yeux :

– en revêtant une combinaison à capuche de type 5 (étanche aux poussières) ajustable au niveau du cou, des poignets et des chevilles et dépourvue de plis ou revers avec des poches à rabats ;

– en portant des chaussures de travail ainsi que des gants étanches aux poussières ;

– en portant des lunettes équipées de protections latérales ;

– en portant un demi-masque filtrant jetable antiaérosols au minimum de type FFP2 dans le cas où les travaux sont de courte durée et lorsque l'air ambiant contient suffisamment d'oxygène (minimum 17 % en volume). Dans le cas où les travaux sont amenés à durer plus d'une heure, il est conseillé au salarié de porter un casque à ventilation assistée (pièce faciale, moteur, ventilateur et filtres) au minimum de type TH2P qui évite les efforts respiratoires ;

– en respectant une hygiène stricte qui consiste notamment à laver les vêtements de travail séparément des autres vêtements et à prendre une douche à la fin de chaque poste afin de limiter l'incrustation des particules dans la peau.

■ Maintenir les locaux de travail dans un bon état de propreté à l'aide d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité ou par un nettoyage à l'humide avec de l'eau additionnée de détergent. L'emploi de la soufflette à air comprimé est proscrit. Afin d'éviter la présence de débris ou de déchets sur le sol, des poubelles ou des conteneurs d'élimination étanches doivent être déposés au plus près des zones de travail.

■ Stocker les produits dans des emballages étanches et fermés.

LA RÉGLEMENTATION



Il n'existe pas de réglementation spécifique relative aux silices amorphes. Il convient donc d'appliquer les principes généraux de prévention (**article L. 230-2** du code du travail). Il appartient ainsi au chef d'établissement de prendre les mesures nécessaires pour assurer la sécurité et protéger la santé de ses salariés. Le chef d'établissement doit mettre en œuvre des actions de prévention ainsi que des actions

de formation et d'information de ses salariés sur la base de principes généraux énoncés par la loi : éviter les risques, évaluer les risques qui ne peuvent être évités, combattre les risques à la source...

Ces principes généraux fixés par la législation sont précisés par des dispositions réglementaires et notamment par les règles générales de prévention du risque chimique (**articles R. 231-54 à R. 231-54-17**). L'article R. 231-54 rappelle que « la prévention du risque chimique est fondée sur la limitation

de l'utilisation des substances ou des préparations chimiques dangereuses, sur celle du nombre de travailleurs exposés à leur action et sur la mise en place de mesures préventives collectives où, à défaut, individuelles, adaptées aux risques encourus ». L'employeur doit s'assurer qu'il dispose d'informations suffisantes sur les risques liés aux produits chimiques utilisés par ses salariés, en particulier celles qui lui sont fournies par la fiche de données de sécurité remise par le fabricant (**article R. 231-53**).

LES PUBLICATIONS

Voici des publications de l'INRS et quelques participations de l'INRS à des travaux extérieurs.

- *Valeurs limites poussières totales et alvéolaires : nécessité d'une réévaluation*, INRS, PR 16, 2005. Cet article tiré de la revue *Hygiène et sécurité du travail* est disponible uniquement sur le site www.inrs.fr en pdf ; il n'est pas diffusé sous forme papier.
- « Réactivité de surface, effets cytotoxiques et transformants de produits de diatomite dans les cellules embryonnaires de hamster syrien », Z. Elias et coll., *Toxicological Sciences*, 2006, vol. 91, n° 2, p. 510-520.
- « Variabilité des réponses biologiques aux silices : l'effet de l'origine, de la cristallinité et de la surface dans la génération des espèces réac-

tives de l'oxygène et la transformation morphologique des cellules de mammifères », Z. Elias et coll., *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 2001, n° 20 (suppl.1), p. 95-108.

- « Effets cytotoxiques et transformants de particules de silice avec des propriétés de surface différentes dans les cellules embryonnaires de hamster syrien (EHS) », Z. Elias et coll., *Toxicology in vitro*, 2000, vol. 14, p. 409-422.
- « Étude des aberrations de la division cellulaire induites par des silices dans les cellules de mammifères *in vitro* », Z. Elias et coll., *Inhalation Toxicology*, 2000, vol. 12, n° 3, p. 189-198.

Auteur : Myriam Ricaud
Mise en page : Nicole Pellieux
Contact e-mail : myriam.ricaud@inrs.fr



Institut National de Recherche et de Sécurité

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr