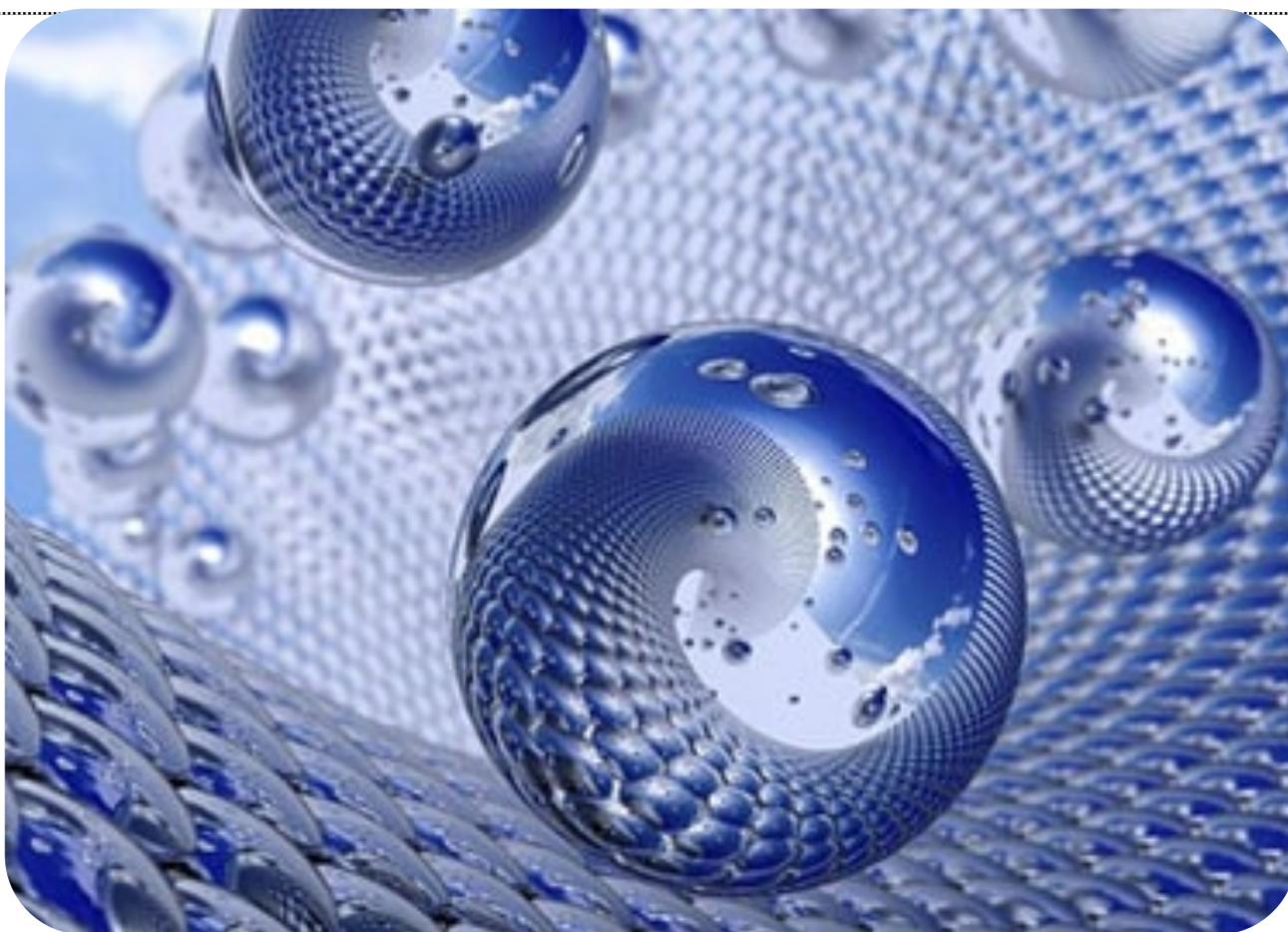


Travaux encadrés alternants réalisés dans le cadre du module
« Facteurs de risque et prévention »
Master IS-PRNT – Année 2021/2022



[1]

Titre : **Les nanomatériaux**

Composition du Groupe de travail :

LEMBOURG Adrien / CUNTRERI Clément / VALENTI Julien / Anaïs BIGOT

Travaux coordonnés par :

Cyril PUJOL / Olivier BATAILLE / Brian AYACHI

Date :

Juin 2022

Sommaire

Introduction	3
I. Que sont les nanomatériaux ?	4
A. Définition	4
B. Les différents types de nanomatériaux	5
C. Comment identifier les nanomatériaux ?	6
D. Les intérêts de l'utilisation des nanomatériaux	8
II. Aspect réglementaire	9
A. Les nanomatériaux en France	9
A.1 La déclaration annuelle	9
B. Réglementation Européenne	10
III. Les impacts des nanomatériaux	13
A. La santé et la sécurité des travailleurs	13
A.1 La santé	13
A.2 La sécurité	14
A.2.1 Les situations d'exposition professionnelle	14
B. La protection de l'environnement	16
IV. Evaluation des risques	18
A. Identification des dangers	18
B. Mesures d'exposition	20
V. Bibliographie	21

Introduction

L'évolution industrielle et technologique nous confronte de plus en plus aux nanomatériaux. L'expansion de ce marché dans les domaines qui nous entourent au quotidien suscite autant d'espoirs que d'inquiétudes. En effet, les particularités physico-chimiques de ces minuscules particules offrent aux industriels ainsi qu'aux scientifiques de nouvelles opportunités mais leurs impacts sur la santé restent inconnus pour la plupart d'entre nous.

Les nanomatériaux sont des matériaux qui possèdent des propriétés particulières de par leur taille et leur structure nanométrique. Ils sont composés de nanoparticules qui sont manufacturées, c'est-à-dire façonnées par l'homme, dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres. Les attraits économiques et techniques de leur utilisation ont entraîné le développement majeur de ce marché.

Cette utilisation étant encore relativement récente (1990), il subsiste encore de nombreuses zones d'ombre concernant les dangers que les nanomatériaux pourraient induire chez l'Homme.

Cela nous amène à la problématique suivante : comment évaluer les risques d'exposition aux nanoparticules et nanomatériaux et gérer efficacement leurs utilisations ?

L'objectif de cet écrit est d'aider le lecteur à mieux cerner les nanoparticules. Nous rappellerons le contexte réglementaire et décrirons les dangers sur la santé et la sécurité liés à leurs utilisations. Nous vous proposerons également les moyens de prévention et de protection par domaine d'application afin de permettre à tout type de lecteur de s'y retrouver.

I. Que sont les nanomatériaux ?

A. Définition

Définition réglementaire (recommandation de 2011 de la Commission Européenne (2011/696/UE)) : « un nanomatériau est défini comme un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. »

Cette petite taille leur confère des propriétés physiques et chimiques différentes des propriétés des matériaux « classiques » puisqu'ils pénètrent les cellules. Pour donner un ordre d'idée de la taille que cela peut représenter, les nanomatériaux sont dix mille fois plus petits qu'un cheveu humain.

Par ailleurs, l'étymologie du préfixe « nano » provient du grec *nanos* qui signifie « nain ».

Les nanomatériaux se trouvent naturellement dans l'environnement (nuages de poussières dégagés par un volcan, fumées d'incendies). Certaines activités humaines peuvent également en produire, que ce soit la fumée d'une bougie, ou bien les émissions des moteurs à combustion par exemple.

Il est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Cette définition est également retenue par la norme ISO TS 80004-1.

Il existe plusieurs façons de fabriquer des nanomatériaux :

- La première méthode (descendante) consiste à partir d'un matériau massif et de le réduire à une taille nanométrique. Par exemple, l'industrie de la microélectronique pratique énormément cette approche, visant à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies existantes. L'une des principales techniques est le broyage à haute énergie.
- La seconde méthode est quant à elle un peu plus scientifique car elle est issue des laboratoires de recherche et des nanosciences. Cette méthode (ascendante) consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

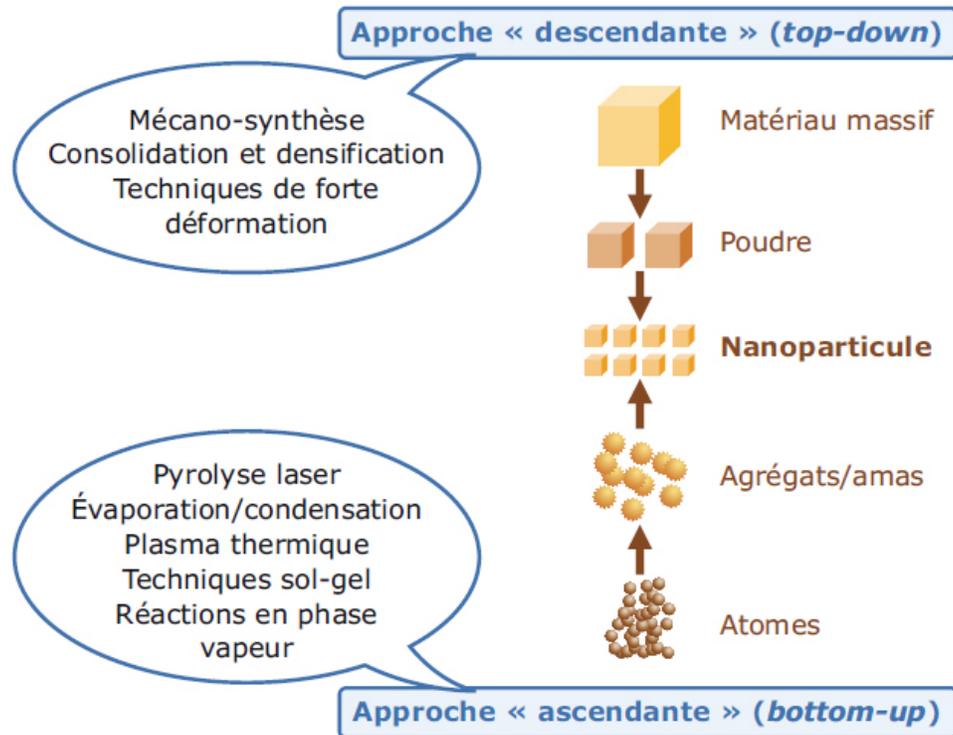


Figure 1: Schéma du procédé de fabrication d'un nanomatériau. (INRS)

B. Les différents types de nanomatériaux

Parmi les nanomatériaux, il est possible de distinguer trois catégories :

- Les nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium (etc.) ;
- Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets : deux dimensions externes à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Section entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
- Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes : une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.).

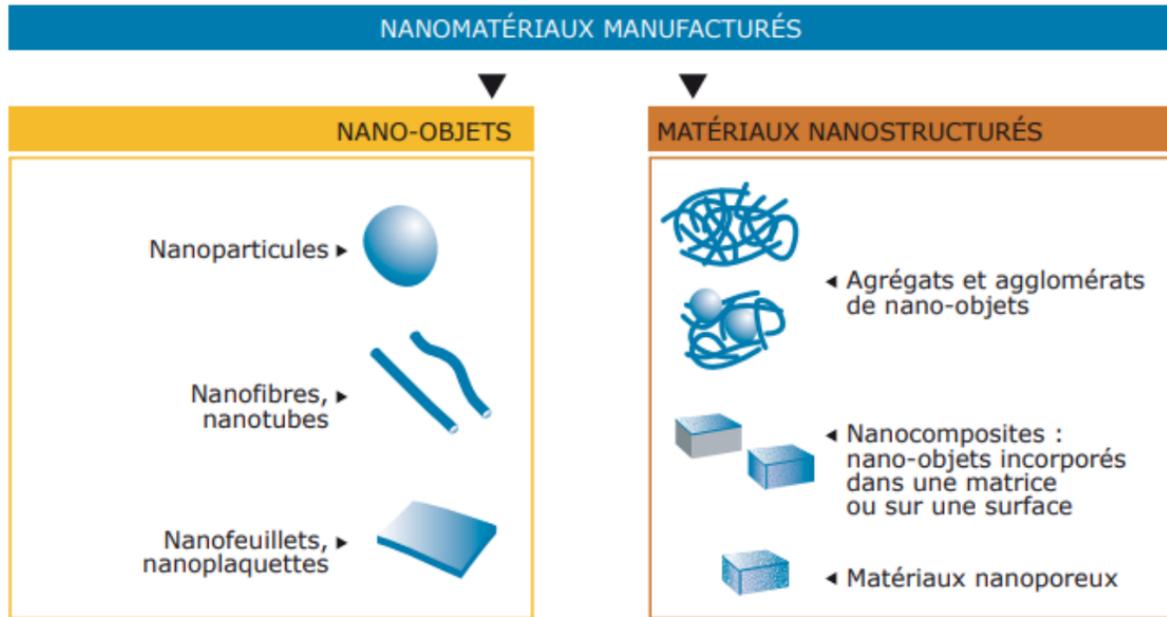


Figure 2 : Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1. (INRS)

Les nanomatériaux peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

C. Comment identifier les nanomatériaux ?

Avant de mettre en œuvre (fabriquer, acheter, entreposer ou utiliser) des nouveaux produits, les éléments suivants pourront vous aider à statuer sur leur caractère « NANO » :

- La Fiche de Données de Sécurité si cette dernière est existantes (FDS)
- La fiche technique (document commercial de spécifications)
- Des essais de caractérisation (granulométrie, ...)

Il faut également savoir que tous les produits chimiques dangereux font l'objet d'un étiquetage réglementé. Ils comportent des renseignements obligatoires parmi lesquels :

- Le nom du produit
- Les pictogrammes de danger
- Une mention d'avertissement
- Des mentions de danger précisant la nature du risque
- Des conseils de prudence
- Les coordonnées du fournisseur.

On peut par exemple retrouver des nanomatériaux dans les peintures et les revêtements, les encres et toners, les produits pharmaceutiques, cosmétiques, les produits en caoutchouc, produits électriques et même le dans le plastique.

On trouvera ci-dessous un extrait d'une FDS de peinture présentant des risques liés au nanoparticules. Les nanomatériaux ne sont pas facilement identifiés dans les FDS, ils n'apparaissent pas ou peu souvent en première page. C'est pourquoi il est nécessaire lorsque le doute est présent sur un produit, de prendre en compte la totalité de la FDS afin d'identifier des potentiels risques associés aux nanoparticules et prendre ainsi les mesures de protection nécessaire.

7.1 Précautions relatives à la sûreté en matière de manutention : Éviter la création de concentrations inflammables ou explosives de vapeur dans l'air et éviter les concentrations de vapeur supérieures aux limites d'exposition professionnelle.
 En outre, le produit doit exclusivement être utilisé dans des zones où l'utilisation de flammes nues ou autres sources d'inflammation a été interdite. Le matériel électrique doit être protégé conformément à la norme applicable.
 Des mélanges peuvent accumuler des charges électrostatiques : toujours utiliser des fils de mise à la terre lors de transferts d'un contenant à un autre.
 Les opérateurs doivent porter des chaussures et des vêtements antistatiques, et les sols doivent être de type conducteur.
 Tenir loin de la chaleur, des étincelles et des flammes. Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.
 Éviter le contact avec la peau et les yeux. Éviter l'inhalation de la poussière, des particules, des embruns ou du brouillard générés par l'application de ce mélange. Éviter l'inhalation de poussière de ponçage.
 Il est interdit de manger, boire ou fumer dans les endroits où ce produit est manipulé, entreposé ou traité.
 Revêtir un équipement de protection individuelle approprié (voir Section 8).
 Ne jamais vider le récipient par application d'une pression car il n'est pas conçu pour supporter la pression.
 Toujours conserver dans des récipients constitués de la même matière que celui d'origine.
 Conforme à la législation sur la santé et la sécurité au travail.
 Ne pas jeter dans les canalisations ou les cours d'eau.
Renseignements sur la protection contre les incendies et les explosions
 Les vapeurs sont plus lourdes que l'air et peuvent se propager sur le plancher. Les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Lorsque le personnel doit opérer en cabine, que ce soit pour pistoler ou non, la ventilation risque d'être insuffisante pour maîtriser dans tous les cas les particules et les vapeurs de solvants. Il est alors conseillé que le personnel porte des masques avec apport d'air comprimé durant les opérations de pistolage, et ce jusqu'à ce que la concentration en particules et en vapeurs de solvants soit tombée en dessous des limites d'exposition.

Figure 3 : Extrait de FDS de peinture présentant des risques liés au nanoparticules

Protection respiratoire : En fonction du risque et de la possibilité d'une exposition, choisir un respirateur qui est conforme à la norme ou certification appropriée. Les respirateurs doivent être utilisés suivant un programme de protection pour assurer un ajustement, une formation appropriée et d'aspects d'utilisation importants. **Recommandé: filtre contre les vapeurs organiques (type A) et les particules (EN 140)**

Figure 4 : Extrait de FDS de peinture sur les protections associées aux nanoparticules

D. Les intérêts de l'utilisation des nanomatériaux

Depuis une trentaine d'années, il est désormais possible de produire des nanomatériaux en laboratoire et dans l'industrie. L'ensemble des techniques et des procédés permettant de fabriquer et manipuler les nanomatériaux s'appelle les nanotechnologies.

Les nanomatériaux entrent désormais dans la composition de nombreux produits de la vie courante : les aliments, les médicaments, les produits de construction, les cosmétiques...

Les caractéristiques physico-chimiques particulières des nanomatériaux (taille, morphologie, caractère soluble, etc.) sont mises à profit dans de nombreux produits manufacturés. Par exemple, dans l'alimentation, des nanomatériaux peuvent être ajoutés volontairement en tant qu'additifs alimentaires pour améliorer l'aspect d'un produit, son appétence (modifier la structure, la couleur, la texture) ou la biodisponibilité de certains nutriments (en favorisant l'absorption par l'organisme de certains nutriments). Dans le domaine médical, les nanomatériaux sont utilisés dans l'optique d'optimiser les performances analytiques des diagnostics ou encore d'améliorer l'efficacité de certains traitements thérapeutiques.

L'utilisation des nanomatériaux soulève toutefois de nombreuses questions sur les risques sanitaires qu'ils peuvent entraîner, aussi bien pour la santé humaine que pour l'environnement, d'autant plus que la construction de l'encadrement réglementaire de leur utilisation n'est pas aujourd'hui achevée.



Figure 5 Exemple de produit alimentaire contenant des nanomatériaux

II. Aspect réglementaire

Certains nanomatériaux sont connus et utilisés depuis longtemps, c'est le cas par exemple du dioxyde de titane ou encore du noir de carbone. Mais l'émergence de nouveaux nanomatériaux manufacturés aux applications vastes a mis en évidence des lacunes en termes d'outils réglementaires pour la gestion de la sécurité de ces matériaux. A ce jour, 340 substances dites nanométriques sont répertoriées dans la base de l'Observatoire Européen des Nanomatériaux (EUON), et plus de 400 000 tonnes de nanomatériaux sont produites et importées par an en France, depuis 2013.

A. Les nanomatériaux en France

En France, aucune réglementation spécifique ne régit actuellement la manipulation de nanomatériaux. Néanmoins, des dispositions ont été mises en place pour cadrer l'usage des nanomatériaux, c'est ce que nous allons voir dans cette partie.

A.1 La déclaration annuelle

La France a été le premier État à mettre en place, par le décret du 17 février 2012 (Décret n° 2012-232 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire pris en application de l'article L. 523-4 du code de l'environnement, JORF n°0043 du 19 février 2012), une déclaration obligatoire annuelle des substances à l'état nanoparticulaire fabriquées, importées, utilisées ou mises sur le marché (= distribuées). Elle est obligatoire en France depuis le 1er janvier 2013.

L'objectif de cette déclaration est de mieux connaître les nanomatériaux et leurs usages, de disposer d'une traçabilité des filières d'utilisation et d'une meilleure connaissance du marché et des volumes commercialisés.

Cette déclaration doit être effectuée sur le portail : www.R-Nano.fr. C'est l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail) qui gère les déclarations et les données qu'elles contiennent. Le seuil minimum de déclaration est fixé à 100 grammes mis en œuvre au sein de l'établissement par substance et par an. Le déclarant doit effectuer chaque année, avant le 30 avril, une déclaration par substance à l'état nanoparticulaire produite, importée et/ou distribuée se rapportant à l'année civile précédente. Cette déclaration annuelle est adressée par voie électronique, sauf pour les documents classifiés au sens de l'article R. 2311-2 du code de la défense.

Cette déclaration doit contenir l'identité du déclarant, la quantité, les propriétés physicochimiques et les usages de ces substances ainsi que les noms des utilisateurs professionnels. De même, toutes les informations disponibles relatives aux dangers de ces substances et aux expositions auxquelles elles sont susceptibles de conduire, ou utiles à l'évaluation des risques pour la santé et l'environnement, doivent être transmises. En cas de non-respect de ces obligations, des sanctions sont prévues, le ministère chargé de l'environnement

peut ordonner le paiement d'une amende pouvant atteindre 3 000 euros et une astreinte journalière de 300 euros à partir du jour de la décision la fixant et jusqu'à que la déclaration soit effectuée.

B. Réglementation Européenne

Les réglementations européennes ont intégré dès 2009 la nécessité de prendre en compte ces « nano » avec des définitions présentes dans les règlements Produits Cosmétiques (Règlement N° 1223/2009), Biocides (Règlement N° 528/2012), Dispositifs Médicaux (Règlement N° 2017/745) ou encore REACH (Règlement N° 1907/2006 et 2018/1881). Une vigilance particulière pour ces matériaux avec une caractérisation « nano » spécifique, des mesures particulières à prendre en compte pour les essais éco/toxicologiques et une évaluation du risque adaptés sont recommandées, avec parfois très peu de guides disponibles pour leur réalisation pratique. L'impact de ces nanotechnologies sur la santé est complexe à évaluer.

Réglementation REACH :

R.E.A.C.h. : Enregistrement, Evaluation, Autorisation et Restriction des substances Chimiques en anglais : Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals.

Nanoforme : Terme employé dans la réglementation pour parler des nanomatériaux (matériau ou substance dans sa forme nanométrique).

Dans l'Union Européenne, l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques sont réglementés par le règlement REACH (règlement n°1907/2006). Lors de sa mise en place en 2007, le règlement REACH ne prévoyait pas de dispositions particulières pour les nanomatériaux. Dès 2013, des discussions ont été engagées pour modifier le règlement REACH afin de mieux prendre en compte les nanomatériaux.

L'Anses a apporté son soutien scientifique et technique dans les différents travaux de réflexion et de rédaction des modifications du règlement. Des nouvelles annexes prenant en compte les nanomatériaux ont été ajoutées et sont entrées en vigueur le 1er janvier 2020. En effet, initialement, le règlement REACH exigeait des fabricants et importateurs de produits chimiques de s'enregistrer auprès de l'agence européenne des produits chimiques pour des quantités égales ou supérieures à une tonne par an et par entreprise. Néanmoins, aucune distinction concernant les nanoparticules ne figurait dans le texte. Celles-ci présentent pourtant des caractéristiques et réactivités spécifiques.

Annexes entrées en vigueur à partir du 1^{er} janvier 2020 :

Les annexes (I, III et VI à XII) entrées en vigueur le 1^{er} janvier 2020, ont permis à la Commission Européenne de réviser le règlement REACH afin de prendre en compte explicitement ces substances. Elles s'adressent aux fabricants, aux importateurs et aux utilisateurs en aval de

nanomatériaux. Elles précisent les informations à fournir concernant les caractéristiques de base, les utilisations, les manipulations et les risques (ainsi que la maîtrise de ces risques) que représentent les nanomatériaux utilisés.

[L'annexe I](#) a pour objet de définir les modalités à suivre par les fabricants et les importateurs pour évaluer les risques associés à la substance qu'ils fabriquent ou importent et établir que ces risques sont valablement maîtrisés pendant la fabrication et leur(s) propre(s) utilisation(s) de cette substance, et que les opérateurs situés en aval dans la chaîne d'approvisionnement peuvent valablement maîtriser ces risques. Le rapport sur la sécurité chimique doit également préciser si différents nanomatériaux caractérisés à l'annexe VI sont fabriqués et importés et, le cas échéant, lesquels, et doit comporter une justification appropriée pour chaque information requise. Les exigences de l'annexe I s'appliquent à tous les nanomatériaux couverts par l'enregistrement et sans préjudice des exigences applicables à d'autres formes de cette substance.

[L'annexe II](#) définit les exigences que doit respecter le fournisseur lors de l'établissement d'une fiche de données de sécurité qui est présentée pour une substance ou un mélange. Elle précise qu'une rubrique spécifique au nanomatériau concerné doit bien apparaître dans la FDS :

Extrait de l'annexe II intitulé : « Les exigences concernant l'établissement de la FDS » : « La fiche de données de sécurité mentionne dans chaque rubrique pertinente si elle concerne des nanoformes et, le cas échéant, précise lesquelles, et relie les informations de sécurité pertinentes à chacune de ces nanoformes. Comme prévu à l'annexe VI, on entend par "nanoforme" dans la présente annexe une nanoforme ou un groupe de nanoformes similaires. ».

Les annexes [III](#) et VI à XI précisent quelles informations doivent être présentées aux fins de l'enregistrement et de l'évaluation des risques. Pour le niveau de quantité le plus faible, les exigences standard sont indiquées à l'annexe VII et, à chaque fois qu'un nouveau seuil de quantité (quantité de nanomatériaux mise en œuvre dans l'installation) est atteint, les exigences énoncées à l'annexe correspondante viennent s'y ajouter. Ces exigences concernent tous les producteurs soumis à l'enregistrement.

- [Annexe VI](#) : « Exigences en matière d'informations visées à l'article 10 » ;
- [Annexe VII](#) : « Exigences en matière d'informations standard pour les substances fabriquées ou importées en quantités égales ou supérieures à une tonne » ;
- [Annexe VIII](#) : « Exigences en matière d'informations standard pour les substances fabriquées ou importées en quantités égales ou supérieures à 10 tonnes » ;
- [Annexe IX](#) : « Exigences en matière d'informations standard pour les substances fabriquées ou importées en quantités égales ou supérieures à 100 tonnes » ;
- [Annexe X](#) : « Exigences en matière d'informations standard pour les substances fabriquées ou importées en quantités égales ou supérieures à 1000 tonnes » ;
- [Annexe XI](#) : « Règles générales d'adaptation du régime d'essais standard visé aux annexes VII à X ».

L'annexe XII a pour objet de définir la marche à suivre par les utilisateurs en aval pour évaluer les risques associés à la ou aux substances qu'ils utilisent et établir que ces risques sont maîtrisés au cours l'utilisation lorsque celle-ci n'est pas couverte par la fiche de données de sécurité qui leur est fournie. L'évaluation couvre le cycle de vie de la substance, à partir du moment où l'utilisateur en aval la reçoit en vue de ses propres utilisations. Elle porte sur l'utilisation de la substance telle quelle ou contenue dans un mélange.

Il est important de préciser également que l'évaluation des risques porte sur toutes les nanoformes qui sont couvertes par l'enregistrement. Lorsqu'il effectue l'évaluation de la sécurité chimique et élabore le rapport sur la sécurité chimique, l'utilisateur en aval tient compte des informations qui lui sont transmises par le fournisseur de la substance chimique, conformément aux articles 31 et 32 du règlement REACH.

La procédure que doit suivre l'utilisateur en aval lorsqu'il effectue l'évaluation de la sécurité chimique et élabore le rapport sur la sécurité chimique comprend trois étapes :

1. Elaboration du ou des scénarios d'exposition
2. Au besoin, affiner l'évaluation des dangers réalisée par le fournisseur
3. Caractérisation des risques

Exemples d'application des annexes :

- **Exemple 1** : On met en œuvre dans une installation, un mélange qui comprend une certaine quantité de nanomatériaux ainsi que d'autre matériaux non-nano.

Mélange A = 1,2 tonnes de nanomatériaux + 120 tonnes non-nano.

On a donc un mélange de 121,2 tonnes au total.

→ Dans ce cas, il faut enregistrer tout le mélange avec les exigences de l'annexe IX (plus de 100 tonnes).

C'est-à-dire que **si le mélange contient un matériau sous sa forme nanométrique**, même si cela ne concerne pas tous les matériaux composant ce mélange, **il faudra enregistrer la totalité de ce dernier au regard de l'annexe concerné** (dans ce cas l'annexe IX).

- **Exemple 2** : On met en œuvre dans l'installation un mélange qui ne contient que des nanomatériaux.

Mélange B = 1,2 tonnes de nanomatériaux.

Ici, on a donc uniquement un mélange composé de matériaux sous forme nanométrique.

→ Dans ce cas, il faut enregistrer le mélange avec les exigences de l'annexe VII (supérieure ou égale à 1 tonne).

III. Les impacts des nanomatériaux

A. La santé et la sécurité des travailleurs

A.1 La santé

La toxicité des nanomatériaux dépend de multiples paramètres physico-chimiques : composition chimique, taille, forme, structure... Chaque nanomatériau possède un profil toxicologique qui lui est propre. Peu de connaissances sont actuellement disponibles sur leurs effets sur la santé humaine. Cependant des études laissent suspecter la possibilité de survenue d'effets inflammatoires, respiratoires, cardiovasculaires ou neurologiques.

Ces nanomatériaux peuvent pénétrer dans notre organisme sous différentes manières :

- Inhalation
- Digestive
- Cutanée

En milieu professionnel, l'inhalation constitue la principale voie de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain. Ce dépôt n'est généralement pas uniforme dans l'ensemble des voies respiratoires : il varie considérablement en fonction du diamètre, des degrés d'agrégation et d'agglomération ainsi que du comportement dans l'air des nanomatériaux. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans le poumon profond (au niveau des alvéoles pulmonaires), dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. La pénétration des nanomatériaux par voie

respiratoire est plus importante à l'effort, ainsi que chez les sujets présentant une altération des fonctions pulmonaires (personnes souffrant de bronchite chronique...).

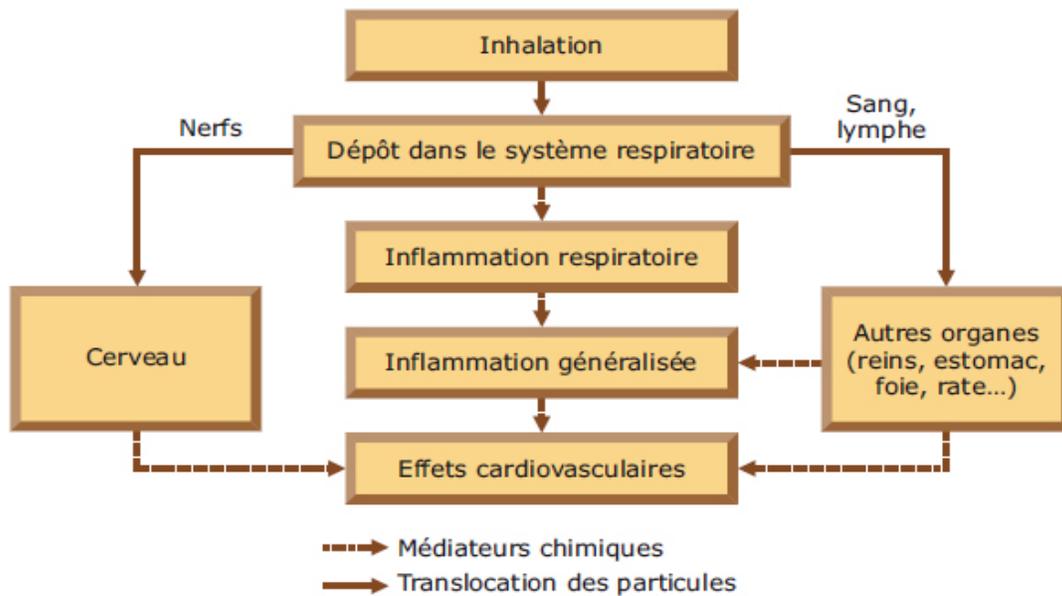


Figure 7 : Effets potentiels des nanomatériaux inhalés.

Le passage transcutané des nanomatériaux est une hypothèse encore à l'étude. De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la pénétration des particules à travers la peau (taille, élasticité et propriétés de surface des particules, état de la peau, contraintes mécaniques, présence de sueur...).

A.2 La sécurité

Comme pour les produits chimiques, les nanomatériaux ont des particularités bien différentes, ils peuvent être dangereux pour l'organisme, pour l'environnement, être inflammable voir explosif. C'est pourquoi il est nécessaire de bien prendre connaissance des Fiches de Données de Sécurité sur ces produits afin de connaître les dangers associés et ainsi mettre en place des mesures de prévention efficace.

A.2.1 Les situations d'exposition professionnelle

L'exposition professionnelle aux nanomatériaux peut survenir lors de la fabrication et de l'utilisation de ces nanomatériaux. Elle peut être également liée à des procédés dont la mise en œuvre génère des particules ultrafines.

On peut distinguer deux types d'expositions professionnelles :

- L'exposition liée à des procédés dont la finalité n'est pas la production de nanomatériaux mais dont la mise en œuvre en génère (cas de production de particules ultrafines).

CATÉGORIES DE PROCÉDÉ	EXEMPLES DE PROCÉDÉS
Procédés thermiques	Fonderie et affinage des métaux (acier, aluminium, fer, etc.) Métallisation (galvanisation, etc.) Soudage et gougeage Coupage de métaux (laser, torche thermique, etc.) Traitement thermique de surface (laser, projection thermique, etc.) Application de résines, de cires, etc
Procédés mécaniques	Usinage (dont électro-érosion) Ponçage Perçage Polissage
Combustion	Émissions de moteur diesel, essence ou gaz Centrale d'incinération, thermique, crémation Fumage de denrées alimentaires Chauffage au gazi

Figure 8 : Procédés générant des nanomatériaux de façon non intentionnelle

- L'exposition liée à la fabrication et à l'utilisation intentionnelle de nanomatériaux :

En effet, toutes les étapes de la production, (de la réception et de l'entreposage des matières premières jusqu'au conditionnement et à l'expédition des produits finis, en passant par le transfert d'éventuel produits intermédiaires) peuvent exposer les salariés aux nanomatériaux. La nature des nanomatériaux (poudre, suspension dans un liquide, gel, etc...), les méthodes de synthèse utilisées (procédé en phase gazeuse ou liquide), le degré de confinement des différentes étapes et la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré d'exposition.

De plus, l'utilisation et particulièrement la manipulation et l'incorporation dans diverses matrices et l'usinage (découpe, polissage, nettoyage, perçage, etc...) de nanomatériaux constituent des sources d'exposition supplémentaire.

Quelques exemples de situations d'exposition professionnelle aux nanomatériaux manufacturés

- Transfert, échantillonnage, pesée, mise en suspension et incorporation dans une matrice de nanopoudres (formation d'aérosols),
- Transvasement, agitation, mélange et séchage d'une suspension liquide contenant des nanomatériaux (formation de gouttelettes),
- Chargement ou vidange d'un réacteur,
- Usinage de nanocomposites : découpe, polissage, perçage...,
- Conditionnement, emballage, stockage et transport des produits,
- 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,
- Fonctionnements dégradés ou incidents : fuite d'un réacteur ou d'un système clos.

Figure 9 : Exemples de situations d'exposition professionnelle

B. La protection de l'environnement

Il existe peu de données sur le comportement des nano-objets dans l'environnement et sur leur écotoxicité. Cette dernière peut être le résultat d'un effet direct ou liée à la présence de polluants sur la surface de la nanoparticule. Mais comme pour les risques sur la santé, les nanomatériaux peuvent créer chacun des impacts différents sur l'environnement.

L'INERIS participe à des programmes de recherche qui ont pour objectifs l'évaluation des expositions expérimentales et la mise au point de méthodologies pour évaluer le risque environnemental. Des premiers résultats montrent que les nanoparticules s'agglomèrent. De nouveaux dispositifs et protocoles sont donc à développer.

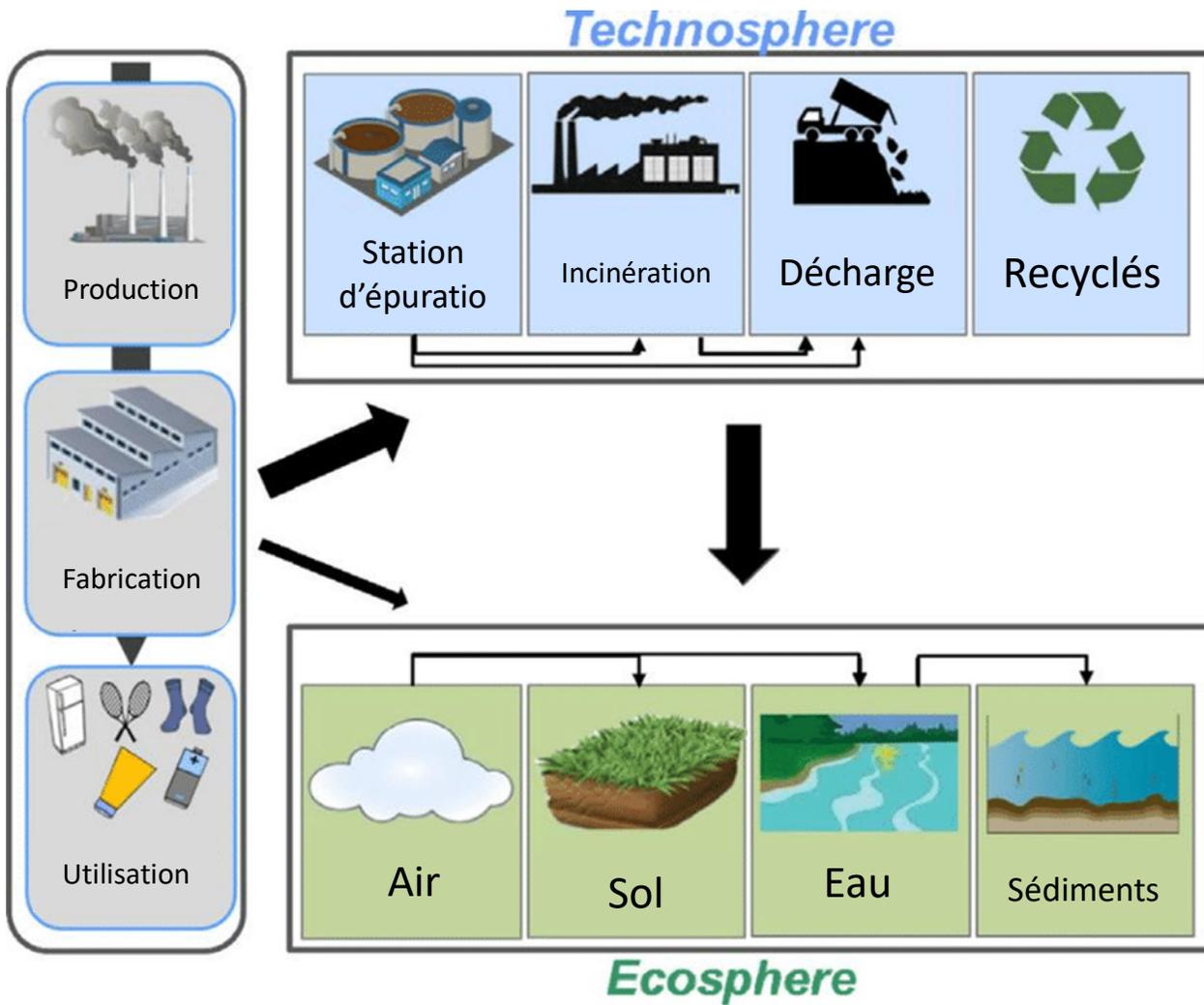


Figure 10 Cycle de vie des nanomatériaux manufacturés dans l'environnement

IV. Evaluation des risques

A. Identification des dangers

L'évaluation des risques des nanomatériaux s'inscrit directement dans la démarche de prévention des risques en milieu professionnel.

Il faut donc adapter notre prévention en fonction des dangers présents. Il convient dans un premier temps d'identifier les dangers liés à ces matériaux.

Pour cela, il faut recenser les nanomatériaux utilisés au sein de l'entreprise, puis mettre à jour ce recensement (à minima tous les ans, ou lors de l'utilisation d'un nouveau type de nanomatériau).

Dès lors, deux possibilités se présentent :

- **L'identification des dangers du nanomatériau est connue et réalisable à partir de la FDS**
- **On ne dispose pas d'éléments suffisants pour y parvenir.**

Dans la première situation, et de manière similaire à tout autre produit chimique comportant des risques, il existe des Fiches Données de Sécurité (FDS) ou *Material Safety Data Sheet* (MSDS), disponibles via le fournisseur ou fabricant, ou bien sur des sites tels que l'INRS¹ ou Quick-FDS², en renseignant le nom du fournisseur et la référence du produit. Il faut se pencher notamment sur les rubriques 2, 8 et 9 pour avoir les premières informations sur les dangers liés à la ou les substances utilisée(s).

Dans ce cas-là, c'est le **principe de prévention** qui s'applique.

Par exemple, ci-dessous un extrait de la Fiche Toxicologique du dioxyde de titane (TiO₂) qui contient des particules micrométriques et nanométriques. (*Source : INRS*).

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

En France, une circulaire ancienne datant de 1987 recommande pour le dioxyde de titane (poussières inhalables) une valeur limite indicative de moyenne d'exposition (VME) de 10 mg/m³ en Ti (8 h/jour ; 40 h/semaine) dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs ont été récemment révisées. Depuis le 1er janvier 2022, dans les locaux à pollution spécifique, les concentrations moyennes en poussières totales et alvéolaires de l'atmosphère inhalée par un travailleur, évaluées sur une période de huit heures, ne doivent pas dépasser respectivement 7 et 3,5 milligrammes par mètre cube d'air. Depuis 2011, l'institut américain NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) [3] recommande pour le dioxyde de titane des valeurs limites d'exposition professionnelle (10h/jour, pour une semaine de 40 heures) différentes selon la taille des particules ; cette différence reflète l'influence de la taille et de la surface spécifique dans la toxicité des particules nanométriques : VME = 2,4 mg/m³ pour le « dioxyde de titane fin » (fraction alvéolaire, particules primaires de diamètre > 100 nm). VME = 0,3 mg/m³ pour le « dioxyde de titane ultra-fin » (fraction alvéolaire, particules primaires de diamètre < 100 nm). Cette valeur est applicable aux particules agglomérées/agrégées et même si les agglomérats ou agrégats ont un diamètre > 100 nm.

Le NIOSH indique que le respect de ces valeurs devrait permettre de réduire les risques associés au développement de l'inflammation pulmonaire et du cancer.

Figure 11: Extrait de la Fiche Toxicologique du TiO₂ (*Source : INRS*)

On peut relever les Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) 8 heures pour les concentrations moyennes en poussières totales (7 mg/m³) et alvéolaires (3,5 mg/m³). On peut également connaître les procédures de stockage et de mise en sécurité du poste de travail dans la rubrique « *Recommandations* » de cette FT.

¹ www.inrs.fr

² www.quickfds.com

Dans la deuxième situation, on ne fonctionnera pas sur un principe de prévention mais sur un **principe de précaution**.

En d'autres termes, on sait que le produit que l'on utilise ou stocke comporte des dangers, néanmoins on ne sait pas identifier précisément les dangers.

Dans le cas du TiO_2 , les précautions données par l'INRS sont notamment :

Manipulation

- **Instruire, informer et former** le personnel aux dangers pour la santé, aux pratiques de travail et au port des EPI.
- **Capter** les poussières à la source avec une ventilation par aspiration localisée.
- **Porter** des protections respiratoires munies d'un filtre anti-aérosols de classe P3 (masque à cartouche), ainsi que des vêtements de travail pour le risque chimique (type 5) et des lunettes avec protections latérales.
- **Délimiter, signaler et restreindre** l'accès à la zone de mise en œuvre.
- **Proscrire** l'emploi de la soufflette à air comprimé et du balai.
- **Considérer** les déchets comme des déchets dangereux, et **disposer** des poubelles ou conteneurs d'élimination étanches au plus près des zones de travail.

Stockage

- Stocker le dioxyde de titane à l'abri de toute humidité, dans des locaux bien ventilés et à l'écart des bases, des acides sulfurique et fluorhydrique et des produits susceptibles de réagir dangereusement avec lui (lithium, magnésium, zinc).
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

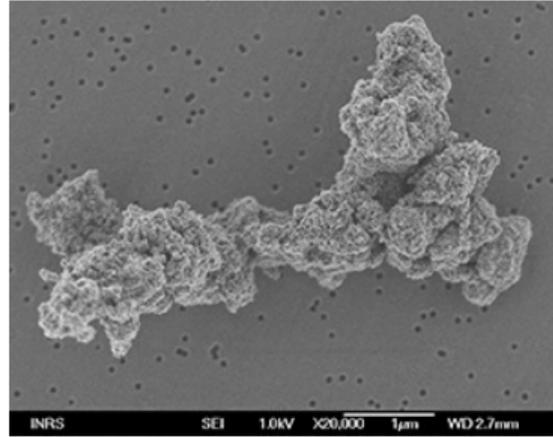


Figure 11: Agrégat de particules nanométriques de TiO_2 ultrafin. (Source : INRS)

Bien entendu, l'employeur est libre de prendre les mesures de précautions supplémentaires qu'il souhaite, à condition qu'elles soient pertinentes vis-à-vis de la protection de la santé des travailleurs.

B. Mesures d'exposition

Pour donner suite à l'identification des dangers, il faut à présent quantifier ces derniers. Autrement dit, il faut mesurer l'exposition en repérant et analysant des différentes situations d'exposition sur les postes de travail.

Concernant l'évaluation de l'exposition des travailleurs, une campagne de mesurage peut être réalisée. La méthode de mesurage privilégiée est individuelle, pour avoir une précision à l'échelle de chaque travailleur. Ce dernier doit être équipé d'un appareil de mesure qui lui sera propre, pendant une journée de travail « classique ». Il est essentiel de s'assurer que le dispositif individuel de mesure est bien porté en permanence, près des voies respiratoires, et sur plusieurs jours afin d'obtenir des résultats plus fidèles à la réalité.

Néanmoins, la mise en œuvre de prélèvement à point fixe n'est pas à proscrire, notamment pour établir une cartographie des concentrations en TiO_2 dans l'unité de travail ou dans le service, ou lorsque les concentrations en TiO_2 attendues sont inférieures à la limite de quantification de la méthode de prélèvement et d'analyse.

Dans ce cas-là, le dispositif de prélèvement CATHIA-A pour le prélèvement à point fixe peut être utilisé (débit de prélèvement de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Figure 12: Phot d'un dispositif de prélèvement CATHIA-A

D'autre part, vous pouvez confier les travaux de mesurage à une entreprise extérieure agréée. Vous avez également la possibilité de contacter l'AIMT³ pour davantage de renseignements, qui pourra vous mettre en lien avec un référent spécialisé dans le mesurage d'ambiance, et ainsi établir un suivi du dossier.

Par ailleurs, il faut rappeler que tous les risques doivent être répertoriés de manière exhaustive dans un Document Unique d'Évaluation des Risques Professionnels. Ce dernier est tenu à jour et être traçable. De plus, avec la nouvelle loi santé parue en août 2021, l'employeur doit mettre à disposition son DUERP aux anciens salariés dont le poste aurait pu engendrer une exposition à un toxique chronique, afin de voir à quel moment le travailleur aurait pu développer des pathologies. L'exemple le plus parlant reste celui du risque amiante, en raison duquel des décennies après exposition, des travailleurs ont notamment développé des cancers du poumon.

³ AISMT : Association Interprofessionnelle de Santé et Médecine du Travail

V. Bibliographie

www.inrs.fr

www.ineris.fr

www.carsat-ra.fr

www.sante-securite-paca.org

www.quickfds.com

www.aismt13.fr

<https://aida.ineris.fr/>

<https://www.anses.fr/fr>

<https://www.r-nano.fr/#>

<https://www.legifrance.gouv.fr/>