

## Les nanomatériaux

## L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

Dans le domaine de la prévention des risques professionnels, l'INRS est un organisme scientifique et technique qui travaille, au plan institutionnel, avec la CNAMTS, les CRAM-CGSS et plus ponctuellement pour les services de l'État ainsi que pour tout autre organisme s'occupant de prévention des risques professionnels.

Il développe un ensemble de savoir-faire pluridisciplinaires qu'il met à la disposition de tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, médecin du travail, CHSCT, salariés. Face à la complexité des problèmes, l'Institut dispose de compétences scientifiques, techniques et médicales couvrant une très grande variété de disciplines, toutes au service de la maîtrise des risques professionnels.

Ainsi, l'INRS élabore et diffuse des documents intéressants l'hygiène et la sécurité du travail : publications (périodiques ou non), affiches, audiovisuels, site Internet... Les publications de l'INRS sont distribuées par les CRAM.

Pour les obtenir, adressez-vous au service prévention de la Caisse régionale ou de la Caisse générale de votre circonscription, dont l'adresse est mentionnée en fin de brochure.

L'INRS est une association sans but lucratif (loi 1901) constituée sous l'égide de la CNAMTS et soumise au contrôle financier de l'État. Géré par un conseil d'administration constitué à parité d'un collègue représentant les employeurs et d'un collègue représentant les salariés, il est présidé alternativement par un représentant de chacun des deux collèges. Son financement est assuré en quasi-totalité par le Fonds national de prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

## Les Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et Caisses générales de sécurité sociale (CGSS)

Les Caisses régionales d'assurance maladie et les Caisses générales de sécurité sociale disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service prévention composé d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité.

Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ils sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, CHSCT, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Ils assurent la mise à disposition de tous les documents édités par l'INRS.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

# **Les nanomatériaux**

Définitions, risques toxicologiques,  
caractérisation de l'exposition professionnelle  
et mesures de prévention

Myriam Ricaud, INRS  
Olivier Witschger, INRS

## Sommaire

Terminologie et définitions .....	3
Les nanotechnologies .....	3
Les nano-objets et les nanomatériaux .....	4
Applications .....	7
Sources d'exposition professionnelle .....	9
Risques pour la santé et la sécurité .....	11
Risques toxicologiques .....	11
Risques d'explosion .....	14
Caractérisation de l'exposition professionnelle .....	15
Quels indicateurs mesurer? .....	15
Comment mesurer? .....	16
Prévention des risques .....	18
La démarche de prévention .....	18
Les valeurs limites d'exposition professionnelle .....	20
La gestion du risque .....	21
L'information .....	25
La formation du personnel .....	26
Compléments bibliographiques .....	27

# Terminologie et définitions

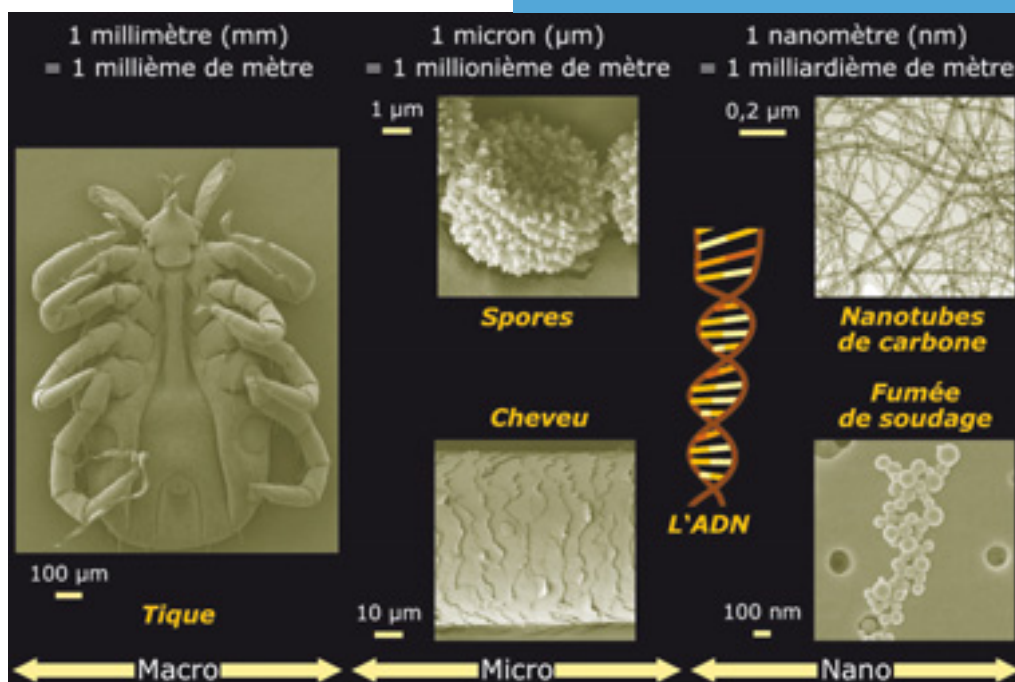
## Les nanotechnologies

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire impliquant la fabrication de nouveaux matériaux à partir d'outils ou de techniques permettant d'organiser la matière au niveau des atomes et des molécules.

L'échelle caractéristique des nanotechnologies va approximativement de 1 à 100 nanomètres (ISOTS/27687). Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m} = 0,000\,000\,001\text{ m}$ ), soit plus ludiquement à 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain.

À de telles dimensions, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées: il convient alors de les considérer comme de nouveaux produits chimiques.

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées: les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc.



▲ L'échelle des dimensions: du visible à l'invisible



## Les nano-objets et les nanomatériaux

Les nano-objets sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions se situent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm (ISOTS/27687).

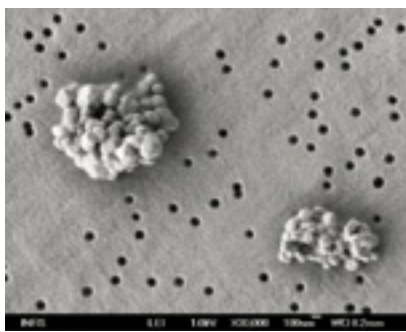
Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois grandes familles :

- ∞ **les nanoparticules ou particules ultra-fines qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique** (ISOTS/27687). Une nanoparticule ou particule ultra-fine est donc une particule dont le diamètre nominal est inférieur à environ 100 nm. Les deux appellations sont considérées comme équivalentes. Néanmoins, l'appellation « nanoparticule » est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane, l'alumine, le noir de carbone ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes, les quantum dots ou les dendrimères. L'appellation « particule ultra-fine » se réfère davantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan, et anciennes dans le monde du travail, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques et thermiques : fumées de soudage, émissions de moteur diesel, etc.) ;
- ∞ **les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets qui se rapportent à des nano-objets dont une dimension est supérieure à 100 nm** (nanotubes de carbone, nanotubes de nitrure de bore, nanofibres de polyester, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm.
- ∞ **les nanofilms, nanocouches ou nanorevêtements qui définissent des nano-objets dont deux dimensions sont supérieures à 100 nm** (nanocouches de silicium, nanofilms de titanate de strontium, etc.).

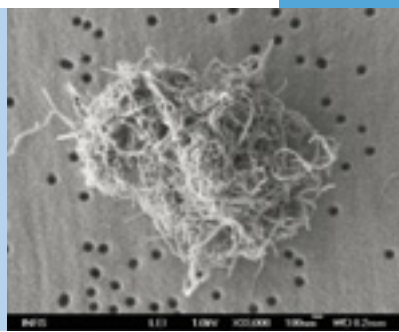
Le terme « particule nanostructurée » peut également être utilisé. Il désigne une particule dont les caractéristiques structurelles ont au moins une dimension inférieure à 100 nm, qui peuvent influencer ses propriétés chimiques, physiques ou biologiques (ISO/TR 27628). Une particule nanostructurée peut avoir une forme plus ou moins complexe (sphère, tube, etc.) et une dimension sensiblement supérieure à 100 nm (un agglomérat de nanoparticules d'un diamètre de 500 nm peut être considéré comme une particule nanostructurée).

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension ou de gel. Ils peuvent être utilisés soit en tant que tels, soit en vue d'élaborer de nouveaux matériaux nommés nanomatériaux. Les nanomatériaux sont donc des matériaux composés ou constitués pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nanomatériaux sont habituellement regroupés en trois catégories :

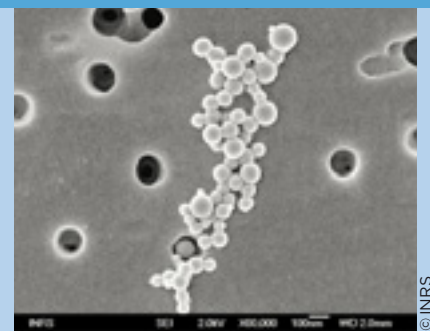
- ∞ **les matériaux nanochargés ou nanorenforcés** : ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les nanocomposites en sont un exemple. Divers nano-objets sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles comme :
  - les fumées de silice dans les bétons,
  - l'alumine destinée au polissage des disques durs en microélectronique,
  - le noir de carbone dans les encres d'imprimante et les pneumatiques,
  - l'argent dans les textiles,
  - le dioxyde de titane dans les crèmes solaires ;
- ∞ **les matériaux nanostructurés en surface** : ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouche(s), soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, etc.). De tels revêtements existent déjà, par exemple, pour apporter une fonction autonettoyante ;
- ∞ **les matériaux nanostructurés en volume** : ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique (porosité, réseau cristallin, etc.) qui leur confère des propriétés physiques particulières.



▲ Nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage



▲ Nanotubes de carbone multifeuillets observés en microscopie électronique à balayage

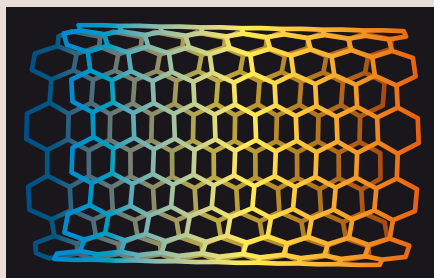


▲ Fumées de soudage observées en microscopie électronique à balayage

## Quelques exemples de nano-objets

### Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone constituent, avec d'autres molécules nommées fullerènes, la troisième forme cristalline du carbone. Leur structure peut être représentée par



▲ Structure d'un nanotube de carbone

un ou plusieurs feuillet(s) de graphène enroulés sur eux-mêmes ou les uns autour des autres (nanotubes de carbone mono- ou multifeuillets). Ces cylindres creux démontrent des propriétés mécaniques et électriques remarquables (un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier à section équivalente) qui induisent de nombreuses applications: élaboration de matériaux composites haute performance, de polymères conducteurs ou encore de textiles techniques. Ils sont ainsi utilisés dans

l'aéronautique (ailes d'avion), les équipements sportifs (raquette, vélo), l'électronique (diodes, transistors, etc.).

### Les quantum dots

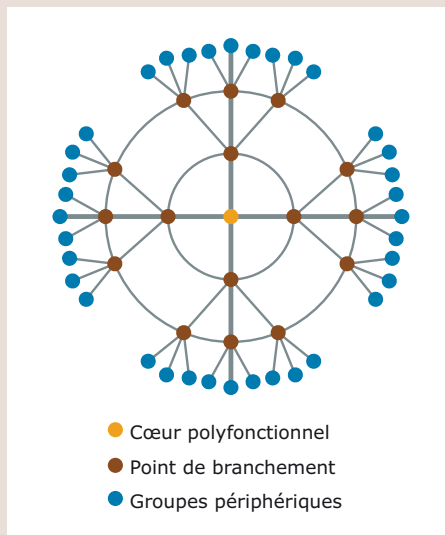
Les quantum dots sont des nanocristaux semi-conducteurs tels que le séléniure de cadmium qui possèdent des propriétés de fluorescence ajustables par le contrôle de leur taille. Éclairés en ultraviolets, ces cristaux inorganiques émettent une fluorescence dont la couleur varie en fonction de leur diamètre (cette couleur est, par exemple, respectivement bleue et rouge pour des tailles de cristaux de 2 nm et 5 nm). Ces matériaux peuvent notamment être utilisés en imagerie biologique: marquage et suivi de cellules vivantes, imagerie sur l'animal vivant, microscopie fluorescente, etc.



© Artechnique/CEA

Nanocristaux inorganiques fluorescents ►

### Les dendrimères



▲ Structure d'un dendrimère

Les dendrimères sont des macromolécules de taille nanométrique caractérisées par une structure ramifiée tridimensionnelle. Ils sont apparentés à des polymères plurifonctionnels et possèdent des propriétés particulières de solubilité, viscosité, stabilité thermique, etc. Ils adoptent, en général, une forme globulaire. Les possibilités d'utilisation offertes par les dendrimères sont nombreuses et sont liées à leur topologie originale composée de trois régions bien spécifiques: le cœur, les branches formant la matrice dendritique et la périphérie constituée d'une multitude de groupes fonctionnels. Les applications touchent aussi bien la vectorisation et la libération contrôlée de principes actifs que la thérapie génique, la catalyse et les capteurs biologiques.



# Applications

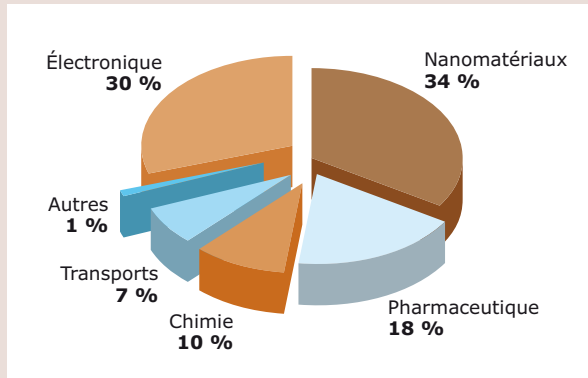
Les nanotechnologies permettent des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux domaines tels que la santé, l'énergie, l'agroalimentaire ou encore l'information. Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nano-objets et nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

## Applications utilisant les nanotechnologies

Secteur d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et espace	Matériaux renforcés et plus légers; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, antirayures, anticorrosion et antialissures; capteurs optimisant les performances des moteurs; détecteurs de glace sur les ailes d'avion; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion; pneumatiques plus durables et recyclables
Électronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés; cellules solaires; bibliothèques électroniques de poche; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides; technologies sans fil; écrans plats
Chimie et matériaux	Pigments; poudres céramiques; inhibiteurs de corrosion; catalyseurs multifonctionnels; vitres antialissures et autonettoyantes; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants; membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau); couches ou multicouches fonctionnelles: isolation thermique
Pharmacie, biomédical et biotechnologie	Médicaments et agents actifs; surfaces adhésives médicales antiallergènes; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis; surfaces biocompatibles pour implants; vaccins oraux; régénération des os et des tissus; kits d'autodiagnostic
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes; pâtes à dentifrice plus abrasives; maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue
Santé	Appareils et moyens de diagnostic miniaturisés et nanodétection; tissus et implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité; capteurs multifonctionnels; analyses d'ADN; membranes pour dialyse; destruction de tumeurs par chauffage; thérapie génique: nanovecteurs pour transfert de gènes; microchirurgie et médecine réparatrice: nano-implants et prothèses
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération; nouveaux types de batteries; fenêtres intelligentes; matériaux isolants plus efficaces; photosynthèse artificielle (énergie «verte»); entreposage d'hydrogène combustible
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone; production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables; couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale; récupération et recyclage des ressources existantes; analyseurs chimiques spécifiques
Défense	Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques; systèmes de surveillance miniaturisés; systèmes de guidage plus précis; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes
Secteur manufacturier	Ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique

### Des enjeux économiques colossaux

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un enjeu économique et technologique majeur. Le marché mondial des nanotechnologies, encore dans ses prémices en 2001, était estimé à 40 milliards d'euros. Selon les prévisions de la National Science Foundation américaine, il pourrait atteindre 1 000 milliards d'euros d'ici 2010-2015 dont près de 340 milliards d'euros pour le domaine spécifique des nanomatériaux.



◀ Impact économique des nanotechnologies en 2010 (Développement et conseil, 2004)



◀ Nanoparticules de silice incorporées dans les pneumatiques afin de réduire la résistance au roulement (et donc la consommation de carburant)

# Sources d'exposition professionnelle

Deux types d'exposition professionnelle peuvent être distingués :

- ∞ l'exposition liée à des procédés dont la finalité n'est pas la production de nano-objets mais dont la mise en œuvre en génère (particules ultra-fines) : procédés thermiques et mécaniques tels que le soudage, le coupage et le polissage des métaux et combustions comme le fumage de produits alimentaires ;

## Sources potentielles d'émissions secondaires de particules ultra-fines

Type de procédé	Exemples de sources d'émission
Procédés thermiques	Fonderie et affinage des métaux (acier, aluminium, fer, etc.) Métallisation (galvanisation, etc.) Soudage et gougeage de métaux Coupage de métaux (laser, torche thermique, etc.) Traitement thermique de surface (laser, projection thermique, etc.) Application de résines, de cires, etc.
Procédés mécaniques	Usinage Ponçage Perçage Polissage
Combustions	Émissions de moteur diesel, essence ou gaz Centrale d'incinération, thermique, crémation Fumage de produits alimentaires Chauffage au gaz

- ∞ l'exposition liée à la production et à l'utilisation intentionnelles de nano-objets et de nanomatériaux : toutes les étapes de la production allant 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 éventuel de produits intermédiaires, peuvent exposer les salariés aux nano-objets. De même, l'utilisation de nano-objets, leur incorporation dans diverses matrices 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 supplémentaires.

La nature des nano-objets (poudre, suspension liquide, gel, etc.), les méthodes de synthèse utilisées (procédés mécaniques, méthodes en phase liquide ou en phase gazeuse), les quantités manipulées, la durée et la fréquence des travaux, la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail (à former des aérosols ou des gouttelettes) et les moyens de protection mis en place constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré d'exposition.

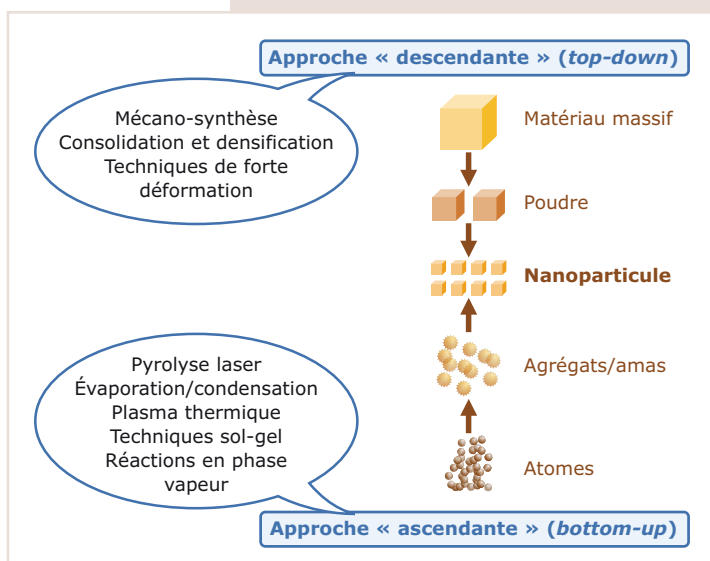
### Exemples de situations d'exposition professionnelle

- ∞ Transfert, échantillonnage, pesée, mise en suspension et incorporation dans une matrice minérale ou organique de nanopoudres (formation d'aérosols)
- ∞ Transvasement, agitation, mélange et séchage d'une suspension liquide contenant des nanoparticules (formation de gouttelettes)
- ∞ Chargement ou vidange d'un réacteur
- ∞ Usinage de nanocomposites : découpe, polissage, perçage, etc.
- ∞ 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

### Procédés de fabrication des nano-objets et des nanomatériaux

Les nano-objets et les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. Il convient ainsi de différencier la méthode dite « ascendante » (en anglais *bottom-up*) de la méthode dite « descendante » (en anglais *top-down*).

- ∞ L'**approche « ascendante »** vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et 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.
- ∞ L'**approche « descendante »** est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels (généralement des matériaux microstructurés) en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.



Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets. L'approche *bottom-up* semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique, alors que l'approche *top-down* permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques (réactions en phase vapeur, techniques sol/gel, pyrolyse laser, micro-ondes, etc.), alors que l'approche « descendante » induit principalement l'utilisation de méthodes mécaniques (mécano-synthèse, forte déformation par torsion, etc.).

▲ Les deux approches d'élaboration des nano-objets et nanomatériaux

# Risques pour la santé et la sécurité

## Risques toxicologiques

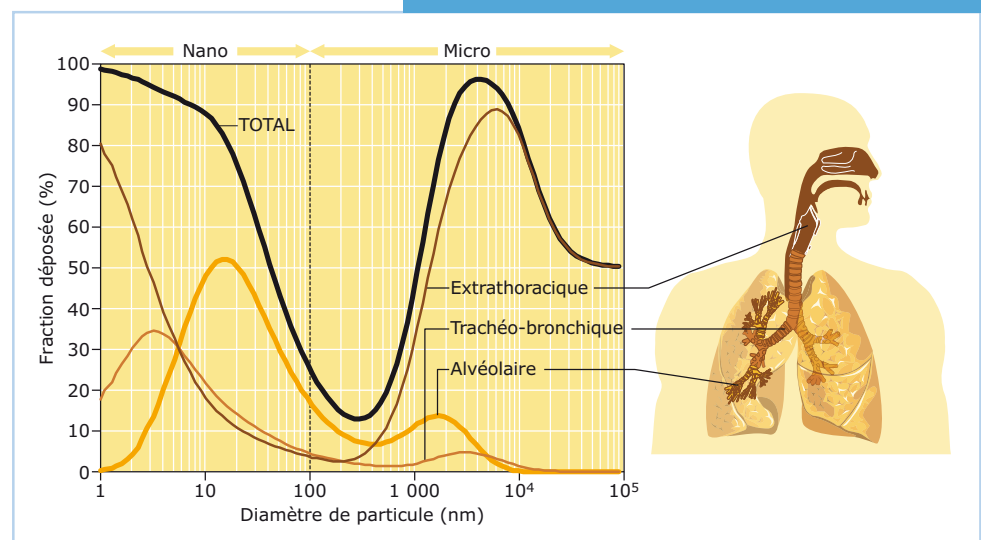
Les connaissances sur la toxicité des nano-objets manufacturés demeurent encore parcellaires. La plupart des données toxicologiques proviennent d'études, généralement de portée limitée, réalisées sur cellules ou chez l'animal et donc difficilement extrapolables à l'homme. Il a cependant déjà été démontré que les composantes particulaires ultra-fines de la pollution atmosphérique émise notamment par les usines et les moteurs diesel présentent des propriétés toxiques qui sont susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la santé humaine (pathologies allergiques respiratoires : rhinite, asthme et bronchite et troubles cardiovasculaires notamment chez les personnes fragilisées). Ces propriétés spécifiques pourraient s'appliquer aux nano-objets manufacturés.

## Voies de pénétration dans l'organisme

Les risques toxicologiques des nano-objets et nanomatériaux sont liés aux trois voies d'exposition potentielle : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané.

L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des nano-objets dans l'organisme humain – une pénétration d'autant plus importante que l'individu pratique une activité physique ou présente des fonctions pulmonaires altérées. Les nano-objets, une fois inhalés, peuvent soit être exhalés, soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire. 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 nano-objets. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans les alvéoles pulmonaires, dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. Les particules plus petites, quant à elles, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et, dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique.

Dépôt total et régional chez l'homme, en fonction du diamètre des particules inhalées ►



Les nano-objets peuvent également se retrouver dans le système gastro-intestinal après avoir été ingérés ou après déglutition lorsqu'ils ont été inhalés.

La pénétration transcutanée des nano-objets est une hypothèse encore à l'étude. Il a cependant déjà été démontré que les nano-objets sont capables de pénétrer plus profondément que les objets micrométriques (qui restent généralement à la surface des couches supérieures de l'épiderme) et d'autant mieux que leur taille est réduite. Les propriétés de surface et l'élasticité des nano-objets ainsi que le sébum, la sueur, les pores, les irritations locales et les flexions répétées de la peau sont également des facteurs qui pourraient favoriser leur pénétration percutanée.

### Devenir dans l'organisme et effets potentiels sur la santé

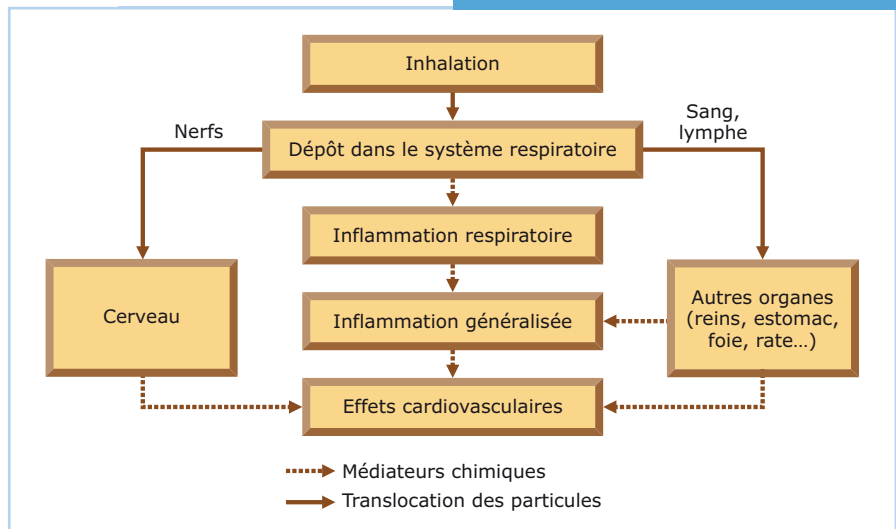
La toxicité des nano-objets inhalés dépend en partie de leur dépôt dans l'arbre respiratoire (région, quantité, etc.) mais également de la capacité de ce dernier à les éliminer partiellement ou totalement (processus de clairance). Deux procédés sont impliqués :

- ∞ l'élimination chimique, qui consiste en la dissolution de nano-objets solubles dans les fluides biologiques. Les processus d'élimination chimique se produisent dans toutes les régions du système respiratoire ;
- ∞ l'élimination physique, qui consiste au transport des nano-objets non solubles ou peu solubles vers un ou plusieurs autre(s) site(s) de l'organisme et en particulier vers la bouche et le nez. Les mécanismes impliqués dans l'élimination physique diffèrent selon les régions du système respiratoire considérées. Les nano-objets insolubles qui se déposent dans les voies aériennes supérieures et dans l'arbre trachéo-bronchique sont principalement éliminés par transport muco-ciliaire en direction du nez et de la bouche. Ils peuvent alors être soit déglutis (et accéder au système digestif) soit rejetés vers l'extérieur (éternuement, mouchage). Au niveau des alvéoles pulmonaires, ce sont généralement les macrophages qui prennent en charge l'élimination des nano-objets insolubles par un mécanisme de phagocytose. Cependant, plusieurs études semblent indiquer que les nano-objets individuels, c'est-à-dire non agrégés et non agglomérés, ne sont pas phagocytés de façon efficace par les macrophages. Il peut en résulter une accumulation importante de nano-objets dans les alvéoles pulmonaires ainsi qu'une plus grande interaction avec les cellules de ces alvéoles. Cette surcharge est susceptible de causer une inflammation pouvant conduire au développement de certaines pathologies pulmonaires.

100 000 fois plus petits que les cellules du corps humain, les nano-objets inhalés ou ingérés sont de surcroît capables, contrairement aux autres poussières, de franchir les barrières biologiques – nasale, bronchique, alvéolaire, intestinale et placentaire – et de migrer vers différents sites de l'organisme (processus de translocation). Les nano-objets peuvent ainsi rejoindre les tissus interstitiels du poumon et passer dans le sang et la lymphe. Ils peuvent alors atteindre divers organes, notamment les plus irrigués comme le foie, le cœur ou la rate dans lesquels ils pourraient causer des dommages variés. Ils peuvent également traverser la muqueuse nasale et être transportés *via* les nerfs olfactifs et crâniens jusqu'au système nerveux central.

La diffusion et l'accumulation de nano-objets inhalés ou ingérés dans l'ensemble de l'organisme pourrait jouer un rôle majeur dans le développement de certaines pathologies cardiaques ou du système nerveux central.

Effets potentiels sur l'organisme des nano-objets inhalés ►



## Principaux facteurs responsables des effets toxicologiques

Les principaux facteurs qui déterminent les effets toxicologiques des nano-objets sur l'organisme sont les suivants :

- ∞ facteurs liés à l'exposition : voies de pénétration dans l'organisme, durée et fréquence de l'exposition ;
- ∞ facteurs liés à l'organisme exposé : susceptibilité individuelle, pratique d'une activité physique, sites de dépôt, évolution et translocation des nano-objets après pénétration dans l'organisme ;
- ∞ facteurs liés aux nano-objets : outre la composition chimique et la présence d'éventuelles substances adsorbées (métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques...), plusieurs caractéristiques physico-chimiques sont également impliquées dans le degré de toxicité des nano-objets telles que la taille, la distribution granulométrique, la surface spécifique, la réactivité de surface, le nombre, la forme, la porosité, la cristallinité, la solubilité, la charge électrique et les degrés d'agrégation et d'agglomération. De même, les méthodes de fabrication, les traitements de surface ainsi que le vieillissement sont susceptibles d'influer sur la toxicité des nano-objets manufacturés.

Les nano-objets sont des structures complexes : chacun possède un potentiel de toxicité qui lui est propre. Les nano-objets présentent ainsi une toxicité spécifique liée à l'intervention parfois prédominante de paramètres physiques comme la taille, le nombre ou la surface. Il convient cependant de ne pas négliger la nature chimique de la substance qui joue un rôle de première importance.

Les nano-objets présentent donc deux types de risques objectifs :

- ∞ les risques classiques liés au fait que, si les nano-objets sont constitués de matières toxiques, ils peuvent au moins exposer l'homme aux mêmes risques que la même quantité de matière sous forme micro- ou macroscopique ;
- ∞ les risques spécifiques induits notamment par la taille même des nano-objets et par leur réactivité de surface.

**Les données toxicologiques actuelles, bien que parfois contradictoires, incitent à s'interroger sur les risques encourus suite à des expositions aux nano-objets, y compris pour des composés réputés inertes à l'échelle micro- et macroscopique. Un certain corpus de connaissances démontre déjà clairement que les objets nanométriques présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les objets micro- et macroscopiques de même nature chimique.**



## Risques d'explosion

Au même titre que les nuages de poussières traditionnelles, il est légitime de supposer que les nuages de nanoparticules puissent être explosifs, dès lors que les particules sont capables de brûler dans l'air. Peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature sur les risques d'explosion des nanoparticules. On peut supposer que le comportement des nuages de poussières ultra-fines devrait se rapprocher de celui des nuages de gaz. Cependant, la présence de très fines particules est susceptible de bouleverser significativement le régime d'échanges thermiques. Les projections théoriques prédisent que la vitesse de flamme pourrait être non seulement plus élevée mais également moins prévisible. Dans ce contexte, les modèles habituellement utilisés pour les explosions de gaz et de poussières deviendraient caduques, en particulier dans la manière de dimensionner les dispositifs de sécurité.

Par ailleurs, la diminution de la taille des particules s'accompagne généralement d'une augmentation de la réactivité du nuage et en particulier de sa sensibilité à l'inflammation par étincelles (la violence et la sévérité d'une explosion ont la plupart du temps tendance à augmenter à mesure que la taille des particules décroît). Or, l'apparition d'électricité statique dans les procédés de fabrication des nanoparticules est quasi systématique. Ces deux facteurs conjugués – un faible seuil d'inflammation et une production naturelle de charges pendant la manipulation – rendent le risque d'amorçage d'explosions par étincelles électrostatiques élevé et nécessitent le développement de moyens de prévention et de lutte spécifiques. La mise en œuvre d'un procédé de production et d'entreposage à atmosphère contrôlée (azote, gaz inerte...) peut par exemple s'avérer nécessaire.

Les métaux, dont l'aluminium, le magnésium, le lithium et le zirconium, ainsi que quelques produits organiques sont particulièrement à risque.



# Caractérisation de l'exposition professionnelle



## Quels indicateurs mesurer ?

Actuellement, pour toute substance chimique sous forme d'aérosol et quelle que soit la taille des particules qui la composent, l'exposition professionnelle est caractérisée de manière quantitative par la concentration en masse (par exemple  $\text{mg}/\text{m}^3$  d'air) associée aux gammes de tailles des particules qui pénètrent dans les différentes régions du système respiratoire (fractions inhalable, thoracique et alvéolaire) – exception faite du cas des fibres où le critère de concentration repose sur un nombre de fibres par unité de volume d'air. Comme pour les particules micrométriques, il est essentiel que la caractérisation de l'exposition aux nanoparticules (du fait de l'inhalation) repose *a minima* sur des mesures effectuées sur la phase aérosol.

Pour les nanoparticules, le corpus actuel de connaissances sur la toxicité et les effets possibles chez l'homme converge vers le fait que, pour les substances insolubles ou faiblement solubles, les deux seuls indicateurs que sont la masse et la composition chimique semblent inappropriés pour évaluer l'exposition aux nanoaérosols. Ainsi, il est justifié de faire une évaluation critique de l'approche conventionnelle ainsi qu'une réévaluation d'autres paramètres, considérés initialement de seconde importance mais qui pourraient maintenant prédominer compte tenu de propriétés spécifiques des nanoparticules.

Un premier critère concerne la gamme de tailles des particules à prendre en compte pour le prélèvement des nanoaérosols. Compte tenu du niveau de connaissance encore insuffisant, il n'existe pas de définition normative et il est prudent de considérer la gamme submicronique dans son ensemble (particules dont le diamètre équivalent est inférieur à  $\sim 1000$  nm). L'intérêt de retenir cette gamme de taille est que ce critère inclut les nanoparticules individuelles (de diamètre équivalent typiquement inférieur à  $\sim 100$  nm) ainsi que les agglomérats et agrégats nanostructurés puisque, plus que le diamètre, il est probable que ce soit le caractère nanostructuré d'une particule qui pilote une réponse biologique spécifique.

Un deuxième critère concerne la fraction de l'aérosol. Si les fractions inhalable, thoracique et alvéolaire ont effectivement été une amélioration dans le domaine de l'évaluation des expositions, elles ne sont pas complètement satisfaisantes puisque l'existence de différences entre fraction pénétrante et fraction déposée dans une même région des voies respiratoires engendre des biais plus ou moins importants en termes d'évaluation des doses. Ainsi, dans le cadre de l'évaluation de l'exposition aux nanoaérosols, il est nécessaire d'intégrer un critère de dépôt et non de pénétration dans un compartiment respiratoire. En pratique, ceci peut être fait par le biais de mesurages adaptés (granulométrie, concentration) et d'un calcul de dépôt à l'aide d'un modèle, comme le modèle de la CIPR, étant entendu que celui-ci représente bien des données récentes chez l'homme – mais l'on peut utiliser d'autres modèles existants.

Un troisième critère concerne la concentration à mesurer. Même s'il existe à ce jour un faisceau de connaissance qui suggère que la concentration en surface ( $\mu\text{m}^2/\text{m}^3$ ) puisse être un critère dominant, il est toujours nécessaire de considérer les autres concentrations que sont la concentration en nombre ( $/\text{cm}^3$ ) et en masse ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ). Cette dernière doit rester un critère important car l'ensemble des conventions et valeurs limites d'expositions professionnelles actuelles se basent sur cette concentration. Par ailleurs, il convient de garder un lien entre les données d'exposition passées et présentes pour les aérosols en général, qui continueront à être obtenues ainsi, et celles qui seront obtenues à l'avenir pour les nanoaérosols.

Enfin, d'autres paramètres (forme des particules, réactivité de surface, solubilité, charge...) sont à considérer en plus de la composition et de la structure chimique. Au final, l'approche actuelle d'évaluation de l'exposition professionnelle déployée pour les aérosols classiques ne semble pas être adaptée au cas des nanoaérosols, c'est-à-dire des aérosols composés de nanoparticules insolubles ou faiblement solubles présentant des effets spécifiques liés à leur structure nanométrique.



### Comment mesurer ?

À l'heure actuelle, il n'y a pas de méthode de mesure unique et simple qui fasse l'objet d'un consensus pour caractériser l'exposition professionnelle autour de procédés ou d'opérations mettant en œuvre des nanoparticules ou des nanomatériaux. C'est pourquoi il est recommandé de déployer dans la mesure du possible une stratégie de prélèvement basée sur des mesures caractérisant différents paramètres complémentaires des nanoaérosols – l'objectif étant que les résultats de ces mesures pourront être interprétés intégralement à la lumière des connaissances futures sur la toxicité et les effets sur la santé. D'un point de vue pratique, cela implique de déterminer la concentration en surface, en nombre et en masse des nanoaérosols, mais également si possible leurs distributions granulométriques, la forme des particules, la composition chimique, la structure cristalline, etc.

Il existe aujourd'hui un certain nombre d'instruments et de méthodes permettant de caractériser les nanoaérosols, la majorité d'entre eux ayant été développés pour des applications de recherche plutôt que pour des mesures de terrain. On distingue deux grandes catégories : les méthodes dites « intégrales » qui ne donnent pas d'information particulière relative à la taille des particules – sauf celle liée au domaine de dimension couvert par la méthode considérée – et les méthodes de mesures de la distribution granulométrique. Pour chacune de ces deux catégories, il existe des systèmes travaillant en temps réel et d'autres qui demandent un post-traitement en termes d'analyses.

Pour une mesure de la concentration en masse, il est important de pouvoir séparer *a minima* la fraction alvéolaire ou, mieux encore, submicronique du reste de l'aérosol. Cette séparation peut être réalisée au moyen d'un sélecteur granulométrique adéquat qui est alors placé en amont d'un système de collecte (par exemple un filtre) ou d'un dispositif de détection pour une mesure en temps réel. Une alternative est l'utilisation d'impacteurs en cascade permettant de mesurer des fractions inférieures à 100 nm.

Pour une mesure de la concentration en nombre, les compteurs de noyaux de condensation (connus sous leurs abréviations CNC ou CPC) peuvent être utilisés. Leur gamme de mesure s'étend typiquement que quelques nm jusqu'à ~1000 nm.

Pour une mesure de la concentration en surface, il existe quelques instruments dont les performances ont été récemment évaluées. Deux instruments ont été notamment conçus pour donner une mesure de la concentration en surface pondérée de la fraction déposée dans les poumons.

Pour une mesure de la distribution granulométrique des nanoaérosols, il existe plusieurs instruments sur une gamme de diamètre comprise entre quelques nm et ~1000 ou ~10000 nm. Ils se différencient par leur principe physique de fonctionnement et, par conséquent, par le diamètre équivalent mesuré. À partir des distributions mesurées, il est possible de calculer différentes concentrations en tenant compte d'hypothèses sur la forme des particules, leur masse volumique, etc., mais il convient d'être prudent dans ce type d'interprétation car la robustesse des hypothèses est un facteur primordial.

La quasi-totalité des instruments sont relativement complexes, difficiles à mettre en œuvre en dehors d'une utilisation en laboratoire sur un banc d'essais, encombrants et coûteux. Par ailleurs, ils ne permettent de réaliser qu'une mesure en point fixe. Une des caractéristiques communes à l'ensemble des instruments est qu'ils ne donnent aucune indication ni sur la nature chimique ni sur la forme des particules. L'accès à cette indication peut donc se faire *a posteriori* par le biais d'une analyse physico-chimique (microscopie électronique, etc.).

Du fait des procédés et des scénarios d'exposition, les émissions de nanoparticules dans l'air sont souvent fugitives ou instables. Des conditions d'émissions multiples couplées à des mouvements d'air naturels ou forcés par une ventilation peuvent aussi renforcer la variabilité spatio-temporelle du nanoaérosol (concentration et granulométrie). L'interprétation en termes d'exposition professionnelle ne peut reposer alors que sur un certain nombre d'hypothèses qu'il convient d'explicitier de manière exhaustive. La stratégie de mesure est donc un point clé de la caractérisation des nanoaérosols en milieu professionnel. Cette stratégie doit permettre de repérer et de caractériser la (ou les) source(s) d'émission(s) probable(s) des nanoparticules en faisant en sorte de les discerner du bruit de fond, c'est-à-dire des particules de taille nanométrique présentes dans l'atmosphère de travail mais non liées à l'activité étudiée.



## La démarche de prévention

L'évaluation des risques sert de base à la définition, au choix et à la mise en place de mesures de prévention technique et organisationnelle. Procéder à une évaluation des risques suppose une connaissance avérée des dangers pour la santé et la sécurité ainsi que des niveaux d'exposition professionnelle. Or, les données toxicologiques relatives aux nanoparticules sont encore fragmentaires: la plupart d'entre elles proviennent d'études, généralement de portée limitée, réalisées sur cellules ou chez l'animal, c'est-à-dire difficilement extrapolables à l'homme. Des situations d'exposition professionnelle aux nanoparticules existent, que ce soit dans les entreprises ou les laboratoires de recherche, mais à ce jour, très peu de données sont publiées. Il est fort probable qu'il faille attendre de nombreuses années avant de connaître précisément les types de nanoparticules et les doses associées présentant un réel danger pour l'homme et son environnement.

En raison de nombreuses incertitudes liées à la toxicité des nanoparticules et du manque de données relatives aux expositions professionnelles, une évaluation quantitative et une maîtrise des risques s'avèrent, dans la majorité des situations de travail, délicates à mettre en œuvre. Il importe donc, lors de la manipulation de ces nouveaux produits chimiques, de développer une approche basée sur la précaution et de mettre en place des stratégies de prévention et de bonnes pratiques adaptées :

- ∞ à la nature chimique et aux propriétés spécifiques du produit;
- ∞ à la quantité de produit fabriquée ou utilisée;
- ∞ aux procédés mis en œuvre;
- ∞ aux modes de travail.

Ces stratégies de prévention et ces bonnes pratiques de travail doivent permettre de réduire l'exposition des salariés au niveau le plus bas possible.

Ainsi, pour la multitude de nanoparticules existantes ou à venir, l'attitude à tenir doit reposer essentiellement sur une application pondérée et actualisée du principe de précaution, en fonction des avancées de la recherche sur les effets adverses biologiques. Concrètement, il s'agira de définir et de mettre en place des pratiques sécurisées de travail qui seront amenées à évoluer au fur et à mesure de la publication d'informations stabilisées sur les effets biologiques des nanoparticules. Ces pratiques sécurisées ne sont pas très différentes de celles qui sont recommandées pour toute activité exposant à des produits chimiques dangereux, mais elles prennent une importance particulière en raison de la très grande capacité de persistance et de diffusion des nanoparticules dans l'atmosphère des lieux de travail. Une attention particulière doit être portée aux nanoparticules pour lesquelles il y a peu de données toxicologiques ou pour lesquelles les premières recherches démontrent des effets toxiques, notamment chez l'animal.

Il est nécessaire de rappeler qu'il n'existe pas de nanoparticule générique. L'application du principe de précaution conduit alors à recommander une politique de gestion des risques au cas par cas. Lorsque des données sont disponibles pour des particules de taille micrométrique ou supérieure et de même nature chimique, l'hypothèse minimale pour élaborer une démarche de prévention est que les nanoparticules correspondantes présentent au moins la même toxicité et sont probablement plus dangereuses.

Il n'existe actuellement pas de réglementation spécifique applicable aux nanomatériaux. Néanmoins, les nanomatériaux étant des produits chimiques, les règles générales de prévention du risque chimique définies par les articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du code du travail s'appliquent. Des règles particulières de prévention du risque chimique doivent être adoptées pour les activités impliquant des nanomatériaux cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques de catégorie 1 et 2 ( articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du code du travail).

#### **Le schéma général de la démarche de prévention est :**

- ∞ identifier les dangers présentés par l'agent chimique (collecter des informations sur l'agent et ses dangers);
- ∞ éviter les risques si possible en les supprimant;
- ∞ évaluer les risques pour la santé et la sécurité au travail qui ne peuvent être évités, en fonction des procédés, des modes de travail, des quantités, etc.;
- ∞ mettre en place des mesures visant à prévenir ou à limiter les risques;
- ∞ vérifier l'efficacité des mesures prises;
- ∞ assurer la formation et l'information des salariés.

Les principales voies de la démarche de prévention sont :

- ∞ modifier le procédé ou l'activité de façon à ne plus produire ou utiliser la substance dangereuse;
- ∞ remplacer la substance dangereuse par une autre moins toxique;
- ∞ utiliser la substance sous une forme plus sûre : de préférence en suspension dans un milieu liquide, à l'état agrégé ou aggloméré, en pastilles, intégrée dans une matrice, etc.;
- ∞ optimiser le procédé pour obtenir un niveau d'empoussièrement aussi faible que possible afin de limiter l'exposition : privilégier des systèmes clos et des techniques automatisées;
- ∞ capter les polluants à la source (ventilation locale);
- ∞ filtrer l'air avant rejet à l'extérieur du local de travail;
- ∞ employer un équipement de protection individuelle;
- ∞ collecter et traiter les déchets;
- ∞ former et informer les salariés exposés;
- ∞ suivre régulièrement l'exposition des salariés : noter et conserver toutes les informations pertinentes relatives à l'exposition des salariés (types de nanoparticules, caractéristiques des nanoparticules, quantités, opérations et tâches, moyens de prévention, etc.).

Sur les lieux de travail, il est toujours possible d'évaluer divers facteurs qui peuvent contribuer aux risques :

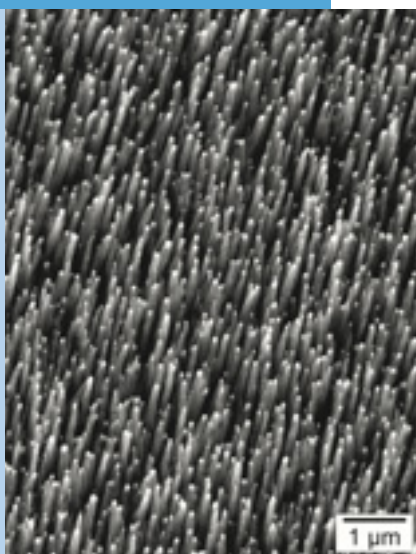
- ∞ les quantités de produit manipulées ;
- ∞ l'état dans lequel se trouve les produits : suspension liquide, poudre, gel, etc. ;
- ∞ les procédés mis en œuvre ;
- ∞ la capacité qu'ont les produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail c'est-à-dire à former des aérosols ou des gouttelettes (potentiel de dissémination des produits dans l'air) ;
- ∞ l'exposition potentielle des salariés (voies d'exposition : par inhalation, par contact cutané, voire par ingestion, durée et fréquence d'exposition, etc.) ;
- ∞ les propriétés chimiques (composition chimique, solubilité, réactivité, etc.) et les facteurs physiques (distribution granulométrique, forme, états d'agrégation et d'agglomération, etc.) du produit. Ces informations peuvent provenir de sources diverses : fiches de données de sécurité et fiches techniques fournies par le producteur, articles ou documents de synthèse issus de la littérature scientifique, etc. ;
- ∞ les données toxicologiques (y compris la recherche de co-expositions susceptibles d'aggraver le risque) ;
- ∞ les données d'exposition (sources d'émission, niveaux d'empoussièrement, etc.) ;
- ∞ les performances réelles des dispositifs de prévention (ventilation, filtration, équipement de protection individuelle, etc.) pour les produits manipulés ;
- ∞ les risques d'incendie et d'explosion.

## Les valeurs limites d'exposition professionnelle

Il n'existe pas actuellement de valeurs limites d'exposition professionnelle aux nanoparticules dans les réglementations française et européenne.

En France, il a été défini pour les poussières réputées sans effet spécifique une valeur limite de moyenne d'exposition contraignante (pondérée sur 8 heures de travail) de  $10 \text{ mg/m}^3$  pour les poussières inhalables et de  $5 \text{ mg/m}^3$  pour les poussières alvéolaires. Il existe également pour les fumées de soudage, pour le dioxyde de titane et pour le graphite sous forme non fibreuse des VME qui sont respectivement de  $5 \text{ mg/m}^3$ , de  $10 \text{ mg/m}^3$  et de  $2 \text{ mg/m}^3$  (fraction alvéolaire). Par ailleurs, il a été défini pour les poussières de certains oxydes ou sels métalliques des valeurs limites d'exposition spécifiques.

◀ Nanotubes de carbone observés en microscopie électronique à balayage



Depuis novembre 2005, le NIOSH propose une valeur limite d'exposition (concentration moyenne pondérée pour une durée de travail de 40 heures par semaine) de 1,5 mg/m<sup>3</sup> pour le dioxyde de titane fin et de 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour le dioxyde de titane ultra-fin (particules de diamètre inférieur à 100 nm).

Le BSI propose également depuis 2007 plusieurs « valeurs seuils » pour les nanoparticules encore très discutées car ne reposant pas sur des bases scientifiques solides :

- ∞ pour les produits cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques :  
VME (nano) = 0,1 x VME (micro) [mg/m<sup>3</sup>];
- ∞ pour les produits sous forme fibreux : 0,01 nanofibres/cm<sup>3</sup>;
- ∞ pour les produits insolubles :
  - VME (nano) = 0,066 x VME (micro) [mg/m<sup>3</sup>],
  - concentration en nombre < 20 000 nanoparticules/cm<sup>3</sup> (à distinguer du bruit de fond ambiant);
- ∞ pour les produits solubles : VME (nano) = 0,5 x VME (micro) [mg/m<sup>3</sup>].

Les connaissances toxicologiques sont encore insuffisantes, mis à part quelques cas particuliers comme les silices amorphes et les noirs de carbone, pour établir des valeurs limites d'exposition professionnelle. Il convient donc, en l'absence de valeurs limites d'exposition professionnelle, de rechercher le niveau d'exposition le plus bas possible.



## La gestion du risque

### La substitution

Dans le cas des nanoparticules et des nanomatériaux, qui sont généralement utilisés en raison des propriétés inédites qu'ils confèrent aux produits dans lesquels ils sont incorporés, la démarche de substitution peut consister à :

- ∞ manipuler les nanoparticules et les nanomatériaux sous forme de suspension liquide, de gel, à l'état agrégé ou aggloméré, en pastilles ou incorporés dans des matrices minérales ou organiques plutôt que sous forme de poudre;
- ∞ privilégier les méthodes de fabrication en phase liquide au détriment des techniques en phase vapeur et des méthodes mécaniques;
- ∞ modifier les équipements afin de fabriquer en continu plutôt que par campagnes;
- ∞ éliminer ou limiter certaines opérations critiques telles que le transvasement, la pesée, l'échantillonnage, etc.;
- ∞ optimiser les procédés afin d'utiliser des quantités de nanoparticules plus faibles;
- ∞ remplacer les installations vétustes afin de réduire les dysfonctionnements, les fuites ou les sources d'ignition.

## La protection collective

### Travailler en vase clos

La production de nanoparticules et notamment de nanopoudres (surtout dans le cas où le matériau est fibreux, cancérigène, mutagène ou reprotoxique) requiert l'isolement complet du procédé : le travail en vase clos associé à la mécanisation ou à l'automatisation du procédé doit être envisagé et mis en œuvre dès que le contexte le permet afin de limiter les interventions et donc les expositions des opérateurs. Le système clos permet le confinement total des nanoparticules fabriquées ou utilisées. Ainsi, tout contact entre les opérateurs et les nanoparticules est évité. Le travail en vase clos se traduit généralement par une mécanisation du procédé voire une automatisation de certaines tâches : transfert de produits par voie mécanique ou pneumatique, prise d'échantillons mécanisée, lavage des réacteurs sans ouverture, etc. La mécanisation permet d'éliminer les manipulations entre les différentes étapes du procédé, ainsi que les ruptures de confinement. L'automatisation permet, quant à elle, d'éviter l'exposition des opérateurs au cours de certaines tâches critiques des procédés qui génèrent généralement des aérosols ou des gouttelettes telles que l'ensachage, le transvasement, etc.

### Mettre en œuvre un captage des polluants à la source

Lorsque la mise en place d'un système clos n'est techniquement pas réalisable, l'encoffrement des procédés peut être envisagé. L'encoffrement consiste à installer des barrières physiques telles que des cloisons, des parois ou un capotage et est systématiquement couplé à un système de captage des nanoparticules. Il peut s'agir d'un encoffrement total (boîte à gants, sorbonne, etc.) avec ponctuellement une ouverture possible pour une intervention à l'intérieur de l'enceinte ou un encoffrement partiel (simple paroi, etc.). L'encoffrement permet de manipuler les nanoparticules dans des pièces ou des installations isolées et ventilées et donc d'éviter leur dissémination dans l'ensemble de l'atmosphère des lieux de travail.

En laboratoire, la mise en place d'un encoffrement total tel qu'une boîte à gants ou une sorbonne est préconisée. Certains dispositifs à flux laminaire peuvent également être utilisés (la manipulation des produits est plus aisée et les courants d'air sont moins accusés). Les dispositifs à flux laminaire sont des enceintes (éventuellement mises en dépression) dans lesquelles la ventilation du volume de travail est effectuée par un écoulement unidirectionnel, généralement vertical et descendant, d'air filtré. Ces équipements, pour certains spécifiques aux nanoparticules, permettent une quadruple protection : de l'opérateur, du local de travail, de l'environnement et du produit.

Dans les ateliers où les opérations manuelles d'échantillonnage, de pesée, de conditionnement, d'usinage, etc., ne peuvent être effectuées sous des sorbonnes ou des boîtes à gants et lorsqu'elles ne sont pas automatisées ou mécanisées, il est recommandé de les réaliser dans des salles ou des cabines mises en dépression vis-à-vis du reste des locaux et munies d'une ventilation dite par extraction localisée. La ventilation locale consiste à capter 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 de la nature, des caractéristiques et du débit des nanoparticules ainsi que des mouvements d'air. Les dispositifs de captage à la source peuvent être mobiles ou non : buses aspirantes, entonnoirs aspirants, anneaux aspirants, tables ventilées, dosserets aspirants, etc.

Les dispositifs de captage à la source qui ont fait la preuve de leur efficacité pour le captage des gaz et des vapeurs devraient ainsi se montrer performants pour le captage des nanoaérosols dès lors notamment que l'entrée du dispositif de captage est bien positionnée et qu'une vitesse de captage adéquate est continuellement maintenue. Ils doivent être adaptés à la taille et aux types des opérations effectuées. L'efficacité de ces installations de ventilation locale est ainsi étroitement liée à leur conception et à leur dimensionnement, à la mise en place d'une compensation efficace de l'air extrait, et également à leur entretien ainsi qu'aux méthodes de travail. Elle doit, en outre, faire l'objet de vérifications périodiques, notamment aérauliques.

L'utilisation d'outils mécaniques portatifs (scie, perceuse, etc.) munis de systèmes intégrés de captage des polluants et équipés de filtres à très haute efficacité est également recommandée lors de l'usinage de nanocomposites.

### **Filtrer l'air des lieux de travail**

Dès lors que la taille des particules, des agrégats ou des agglomérats est supérieure à 3 nm, leur capture par des médias fibreux est réalisable. En effet, la théorie et l'expérience s'accordent à montrer que l'efficacité de filtration augmente lorsque la taille des particules diminue (captation par diffusion brownienne). Dans le domaine de la protection des personnes, des lieux de travail et de l'environnement, l'utilisation de filtres à fibres à air à très haute efficacité (filtres dits « absolus »), supérieure à H 13, selon la norme EN 1822-1, est recommandée. En revanche, compte tenu du faible nombre d'études et de leurs conclusions contradictoires, des interrogations subsistent quant à l'efficacité de filtration pour des particules de taille inférieure à 3 nm.

### **Maintenir les lieux de travail dans un bon état de propreté**

La zone de travail doit être signalisée, délimitée et restreinte aux seuls salariés directement concernés par la fabrication ou l'utilisation de nanoparticules et de nanomatériaux. Les zones pouvant exposer aux nanoparticules doivent être clairement identifiées et séparées des zones dites « propres ». Le passage des unes aux autres doit comporter les installations nécessaires au changement d'équipements de protection individuelle éventuels. L'installation de vestiaires doubles contigus à la zone d'activité doit être envisagée afin de ne pas mélanger les vêtements de ville et les vêtements de travail et d'éviter tout risque de contamination à l'extérieur des aires de travail. Les équipements et les lieux de travail doivent être exempts de toute accumulation de nanoparticules déposées pouvant être remises en suspension dans l'air. À ces fins, les installations, les sols et les surfaces de travail (de préférence non poreuses) doivent être régulièrement et soigneusement dépoussiérés et nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à air à très haute efficacité, supérieure à H 13 selon la norme EN 1822-1. L'utilisation d'un

jet d'air, d'une brosse ou d'un balai est à proscrire, que ce soit lors du nettoyage régulier des équipements et des locaux ou suite à un déversement accidentel. Le nettoyage, l'entretien et la maintenance périodiques des installations minimisent les risques d'interruptions non planifiées, de dysfonctionnements et de dégagements accidentels.

### **Avoir une bonne hygiène personnelle**

La présence sur les lieux de travail d'éviers et de douches est nécessaire pour la décontamination des régions cutanées qui ont pu éventuellement être exposées aux nanoparticules. Le linge souillé, et notamment les vêtements de travail, ne doit pas être apporté au domicile. Afin d'éviter l'ingestion de nanoparticules, il doit être défendu de boire ou de manger sur les lieux de travail, sauf dans des aires strictement réservées à cet usage qui doivent être maintenues propres.

### **Stocker les produits**

Le stockage des nanoparticules présente un aspect particulier en raison de leurs caractéristiques granulométriques et de leur réactivité de surface. Le faible diamètre des particules augmente les temps de sédimentation et facilite la remise en suspension.

Les nanoparticules doivent être stockées dans des réservoirs ou des emballages doubles totalement étanches, soigneusement fermés et étiquetés. L'étiquetage mentionne la présence de nanoparticules et les dangers potentiels associés. Ces réservoirs et emballages doivent être entreposés dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition et des matières inflammables. La mise en œuvre d'un procédé d'entreposage sous atmosphère contrôlée (sous gaz inerte par exemple) peut s'avérer nécessaire notamment pour certaines nanoparticules métalliques (aluminium, magnésium, lithium, zirconium, etc.) afin de réduire les risques d'auto-inflammation et d'explosion.

### **Traiter les déchets**

Les déchets, notamment les produits ne répondant pas aux critères de fabrication exigés, les conditionnements, les filtres des installations de ventilation, les sacs d'aspirateur, les équipements de protection respiratoire et cutanée jetables (combinaisons, demi-masques, etc.) et les linges de nettoyage contaminés doivent être considérés comme des déchets dangereux. Ils doivent être triés, conditionnés dans des sacs fermés, étanches et étiquetés (emballages doubles en matière plastique par exemple) puis évacués de la zone de travail au fur et à mesure de leur production. L'étiquetage peut être identique à celui des emballages neufs. Par la suite, les déchets doivent être traités dans des installations appropriées, par incinération ou recyclage.

### **La protection individuelle**

Si le captage est insuffisant dans les ateliers de production ou d'utilisation des nano-objets et des nanomatériaux, il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire ; en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles

de passer par la moindre fuite (problème d'étanchéité de la pièce faciale en contact avec le visage ou perforation). L'efficacité de protection et les bonnes conditions d'utilisation de l'appareil employé doivent être vérifiées en situation réelle et dans la durée (saturation, usure, etc.).

Pour les travaux peu exposants (maintenance, nettoyage de machines préalablement décontaminées) et lorsque l'air ambiant contient suffisamment d'oxygène (minimum 19 % en volume), il est ainsi préconisé de porter un appareil de protection respiratoire filtrant antiaérosols. Lorsque les opérations sont de courte durée, un demi-masque ou un masque complet à ventilation libre peut être utilisé (pièce faciale équipée d'un filtre P3 ou pièce faciale filtrante jetable FFP3). Si les travaux sont amenés à durer plus d'une heure, il est conseillé de porter un demi-masque ou un masque complet (voire une cagoule) à ventilation assistée muni d'un filtre P3. Pour les travaux exposants (fabrication, manipulation, transfert de nanoparticules, etc.), il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire isolant, plus précisément un masque, une cagoule ou une combinaison complète à adduction d'air comprimé.

Il est également préconisé de revêtir une combinaison à capuche jetable de type 5 (en Tyvek) avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, dépourvue de plis ou de revers, avec des poches à rabats ainsi que des couvre-chaussures. De même, il est conseillé de porter des gants étanches (en latex ou nitrile) ainsi que des lunettes équipées de protections latérales.

Ces effets doivent être maintenus en bon état et nettoyés, pour ceux qui ne sont pas jetables, après chaque usage.



▲ Masque complet à ventilation libre en situation industrielle

## L'information

### L'étiquetage

L'étiquetage est la première information, essentielle et concise, fournie à l'utilisateur sur les dangers présentés par les nanoparticules et sur les précautions à prendre lors de leur utilisation. Il prend notamment en compte les risques toxicologiques et les risques d'incendie et d'explosion. Les nanoparticules ne figurent pas en tant que telles dans le tableau 3.2 de l'annexe 6 du règlement (CE) n° 1272/2008 du 16 décembre 2008 (règlement CLP) qui regroupe les substances dangereuses faisant l'objet d'une classification et d'un étiquetage harmonisés au niveau européen (c'est-à-dire pour lesquelles un vote

des États membres a rendu une classification et un étiquetage spécifique obligatoire). Le tableau 3.2 de l'annexe 6 ne fournit cependant pas une liste exhaustive: la classification et l'étiquetage de la majorité des substances mises sur le marché n'ont pas été examinés au niveau européen. Pour les substances non reprises dans le tableau 3.2 de l'annexe 6 telles que les nanoparticules et nanomatériaux, il est de la responsabilité du fabricant, de l'importateur ou du revendeur de les classer et de les étiqueter en fonction de leurs propriétés intrinsèques.

### La fiche de données de sécurité

La fiche de données de sécurité (FDS) est délivrée par le fournisseur des nanoparticules et vient en complément de l'étiquetage. Elle renseigne de manière beaucoup plus complète que l'étiquette sur les risques de toute nature que présentent les nanoparticules et sur les mesures de prévention à respecter lors de leur utilisation. Considérant que la FDS constitue un outil important pour l'évaluation des risques et un support essentiel pour la rédaction des notices de poste et des fiches d'exposition, il convient d'encourager fortement le fabricant à en fournir une adaptée aux nanoparticules, même en l'absence de caractère obligatoire. Le règlement REACH fixe les modalités d'élaboration et de transmission des FDS et présente, en annexe II, un guide pour la rédaction de ces fiches.



## La formation du personnel

La formation et la sensibilisation des salariés aux risques et aux moyens de les prévenir sont primordiales. Ces actions doivent concerner tous les salariés au sein de l'entreprise amenés à travailler en présence de nano-objets et nanomatériaux. Les bonnes pratiques dans le domaine de la sécurité évoluent constamment, notamment dans un secteur aussi récent que les nanotechnologies, et ne doivent jamais être considérées comme définitivement acquises. Les actions de formation doivent donc être régulièrement renouvelées.

La formation du personnel doit porter sur :

- ∞ les risques pour la santé ;
- ∞ les risques d'incendie et d'explosion ;
- ∞ les mesures de prévention à respecter lors :
  - de la fabrication, de la manipulation, du transfert, du conditionnement et du stockage des produits,
  - du nettoyage, de l'entretien et de la maintenance des équipements et des locaux,
  - du traitement des déchets,
  - des opérations sur les nanocomposites ;
- ∞ l'utilisation et la maintenance des équipements de protection collective et individuelle ;
- ∞ les mesures d'hygiène : le personnel doit respecter l'ensemble des règles d'hygiène en vigueur dans l'entreprise ;
- ∞ la lecture de l'étiquetage des produits et des FDS.

# Compléments bibliographiques

## Produits d'information INRS

Les références ci-dessous sont disponibles en format papier dans les CRAM et les CGS et sont téléchargeables en pdf sur le site [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) en tapant leur référence dans le moteur de recherche.

*Filtration des nanoparticules: un problème de taille?*, ND 2288, 2008

*Les nanotubes de carbone, quels risques, quelle prévention?*, ND 2286, 2008

*Particules ultra-fines et santé au travail. Caractéristiques et effets potentiels sur la santé*, ND 2227, 2005

*Particules ultra-fines et santé au travail. Sources et caractérisation de l'exposition*, ND 2228, 2005

*Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées*, ND 2277, 2007

*Les silices amorphes*, coll. « Le point des connaissances sur... », ED 5033, 2007

Brève du site Internet « Le dioxyde de titane, cancérigène pour l'homme? », 2007. Accessible à l'adresse : [www.inrs.fr/actus/tio2.html](http://www.inrs.fr/actus/tio2.html)

## Normes AFNOR

« Nanotechnologies. Terminologie et définitions relatives aux nano-objets. Nanoparticule, nanofibre et nanoplat », ISO/TS 27687, 2008

« Nanotechnologies. Pratiques de sécurité dans les arrangements professionnels relatifs aux nanotechnologies », ISO/TR 12885, 2008

« Atmosphères des lieux de travail. Particules ultra-fines, nanoparticules et aérosols nanostructurés. Caractérisation et évaluation de l'exposition par inhalation », ISO/TR 27628, 2008

« Filtres à air à très haute efficacité et filtres à air à très faible pénétration (HEPA et ULPA). Partie 1: classification, essais de performance et marquage », NF EN 1822-1, 1998

## Autres produits d'information

Benoît Hervé-Bazin (coordinateur INRS), *Les nanoparticules: un enjeu majeur pour la santé au travail?*, EDP Sciences ([www.edpsciences.org](http://www.edpsciences.org)), coll. « Avis d'experts », 2007

« Nanoparticules: quelles possibilités métrologiques pour caractériser l'exposition des personnes? », *Spectra Analyse*, n° 264, 2008

*Les effets sur la santé liés aux nanoparticules*, IRSST, rapport R-558, 2<sup>e</sup> édition, 2008

*Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques liés aux nanoparticules de synthèse*, IRSST, rapport R-586, 2008

*Nanotechnologies. Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials*, British Standards, 2007

*Responsible production and use of nanomaterials*, Verband der chemischen Industrie (VCI)/Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), 2008

Pour commander les films (en prêt), les brochures et les affiches de l'INRS, adressez-vous au service prévention de votre CRAM ou CGSS.

## Services prévention des CRAM

### ALSACE-MOSELLE

(67 Bas-Rhin)  
14 rue Adolphe-Seyboth  
CS 10392  
67010 Strasbourg cedex  
tél. 03 88 14 33 00  
fax 03 88 23 54 13  
prevention.documentation@cram-alsace-moselle.fr  
www.cram-alsace-moselle.fr

(57 Moselle)  
3 place du Roi-George  
BP 31062  
57036 Metz cedex 1  
tél. 03 87 66 86 22  
fax 03 87 55 98 65  
www.cram-alsace-moselle.fr

(68 Haut-Rhin)  
11 avenue De-Lattre-de-Tassigny  
BP 70488  
68018 Colmar cedex  
tél. 03 88 14 33 02  
fax 03 89 21 62 21  
www.cram-alsace-moselle.fr

### AQUITAINE

(24 Dordogne, 33 Gironde, 40 Landes, 47 Lot-et-Garonne, 64 Pyrénées-Atlantiques)  
80 avenue de la Jallière  
33053 Bordeaux cedex  
tél. 05 56 11 64 36  
fax 05 57 57 70 04  
documentation.prevention@cramaquitaine.fr

### AUVERGNE

(03 Allier, 15 Cantal, 43 Haute-Loire, 63 Puy-de-Dôme)  
48-50 boulevard Lafayette  
63058 Clermont-Ferrand cedex 1  
tél. 04 73 42 70 76  
fax 04 73 42 70 15  
preven.cram@wanadoo.fr

### BOURGOGNE et FRANCHE-COMTÉ

(21 Côte-d'Or, 25 Doubs, 39 Jura, 58 Nièvre, 70 Haute-Saône, 71 Saône-et-Loire, 89 Yonne, 90 Territoire de Belfort)  
ZAE Cap-Nord  
38 rue de Cracovie  
21044 Dijon cedex  
tél. 03 80 70 51 32  
fax 03 80 70 51 73  
prevention@cram-bfc.fr  
www.cram-bfc.fr

### BRETAGNE

(22 Côtes-d'Armor, 29 Finistère, 35 Ille-et-Vilaine, 56 Morbihan)  
236 rue de Châteaugiron  
35030 Rennes cedex  
tél. 02 99 26 74 63  
fax 02 99 26 70 48  
drpcdi@cram-bretagne.fr  
www.cram-bretagne.fr

### CENTRE

(18 Cher, 28 Eure-et-Loir, 36 Indre, 37 Indre-et-Loire, 41 Loir-et-Cher, 45 Loiret)  
36 rue Xaintraillies  
45033 Orléans cedex 1  
tél. 02 38 81 50 00  
fax 02 38 79 70 29  
prev@cram-centre.fr

### CENTRE-OUEST

(16 Charente, 17 Charente-Maritime, 19 Corrèze, 23 Creuse, 79 Deux-Sèvres, 86 Vienne, 87 Haute-Vienne)  
4 rue de la Reynie  
87048 Limoges cedex  
tél. 05 55 45 39 04  
fax 05 55 79 00 64  
cirp@cram-centreouest.fr  
www.cram-centreouest.fr

### ÎLE-DE-FRANCE

(75 Paris, 77 Seine-et-Marne, 78 Yvelines, 91 Essonne, 92 Hauts-de-Seine, 93 Seine-Saint-Denis, 94 Val-de-Marne, 95 Val-d'Oise)  
17-19 place de l'Argonne  
75019 Paris  
tél. 01 40 05 32 64  
fax 01 40 05 38 84  
prevention.atmp@cramif.cnamts.fr

### LANGUEDOC-ROUSSILLON

(11 Aude, 30 Gard, 34 Hérault, 48 Lozère, 66 Pyrénées-Orientales)  
29 cours Gambetta  
34068 Montpellier cedex 2  
tél. 04 67 12 95 55  
fax 04 67 12 95 56  
prevdoc@cram-lr.fr

### MIDI-PYRÉNÉES

(09 Ariège, 12 Aveyron, 31 Haute-Garonne, 32 Gers, 46 Lot, 65 Hautes-Pyrénées, 81 Tarn, 82 Tarn-et-Garonne)  
2 rue Georges-Vivent  
31065 Toulouse cedex 9  
tél. 0820 904 231 (0,118€/min)  
fax 05 62 14 88 24  
doc.prev@cram-mp.fr

### NORD-EST

(08 Ardennes, 10 Aube, 51 Marne, 52 Haute-Marne, 54 Meurthe-et-Moselle, 55 Meuse, 88 Vosges)  
81 à 85 rue de Metz  
54073 Nancy cedex  
tél. 03 83 34 49 02  
fax 03 83 34 48 70  
service.prevention@cram-nordest.fr

### NORD-PICARDIE

(02 Aisne, 59 Nord, 60 Oise, 62 Pas-de-Calais, 80 Somme)  
11 allée Vauban  
59662 Villeneuve-d'Ascq cedex  
tél. 03 20 05 60 28  
fax 03 20 05 79 30  
bedprevention@cram-nordpicardie.fr  
www.cram-nordpicardie.fr

### NORMANDIE

(14 Calvados, 27 Eure, 50 Manche, 61 Orne, 76 Seine-Maritime)  
Avenue du Grand-Cours, 2022 X  
76028 Rouen cedex  
tél. 02 35 03 58 22  
fax 02 35 03 58 29  
prevention@cram-normandie.fr

### PAYS DE LA LOIRE

(44 Loire-Atlantique, 49 Maine-et-Loire, 53 Mayenne, 72 Sarthe, 85 Vendée)  
2 place de Bretagne  
44932 Nantes cedex 9  
tél. 0821 100 110  
fax 02 51 82 31 62  
prevention@cram-pl.fr

### RHÔNE-ALPES

(01 Ain, 07 Ardèche, 26 Drôme, 38 Isère, 42 Loire, 69 Rhône, 73 Savoie, 74 Haute-Savoie)  
26 rue d'Aubigny  
69436 Lyon cedex 3  
tél. 04 72 91 96 96  
fax 04 72 91 97 09  
preventionrp@cramra.fr

### SUD-EST

(04 Alpes-de-Haute-Provence, 05 Hautes-Alpes, 06 Alpes-Maritimes, 13 Bouches-du-Rhône, 2A Corse Sud, 2B Haute-Corse, 83 Var, 84 Vaucluse)  
35 rue George  
13386 Marseille cedex 5  
tél. 04 91 85 85 36  
fax 04 91 85 75 66  
documentation.prevention@cram-sudest.fr

## Services prévention des CGSS

### GUADELOUPE

Immeuble CGRR, Rue Paul-Lacavé, 97110 Pointe-à-Pitre  
tél. 05 90 21 46 00 - fax 05 90 21 46 13  
lina.palmont@cgss-guadeloupe.fr

### GUYANE

Espace Turenne Radamonthe, route de Raban,  
BP 7015, 97307 Cayenne cedex  
tél. 05 94 29 83 04 - fax 05 94 29 83 01

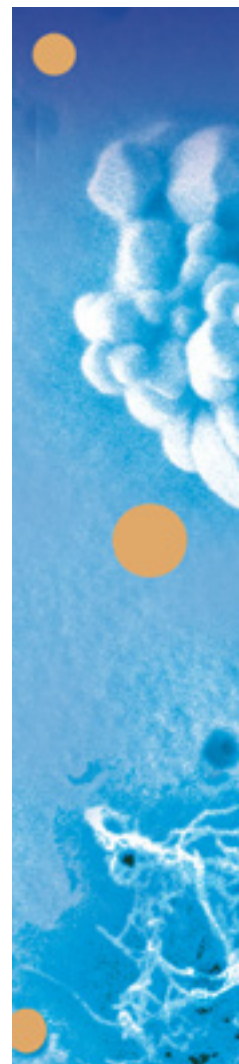
### LA RÉUNION

4 boulevard Doret, 97704 Saint-Denis Messag cedex 9  
tél. 02 62 90 47 00 - fax 02 62 90 47 01  
prevention@cgss-reunion.fr

### MARTINIQUE

Quartier Place-d'Armes, 97210 Le Lamentin cedex 2  
tél. 05 96 66 51 31 - 05 96 66 51 32 - fax 05 96 51 81 54  
prevention972@cgss-martinique.fr

Les budgets colossaux et les espoirs presque illimités placés dans la fabrication et l'utilisation de nanoparticules et nanomatériaux dans de nombreux secteurs d'activité ont déjà débouché sur de multiples réalisations industrielles, indiquant par là que l'exposition professionnelle aux nanoparticules est bien une réalité. Compte tenu des nombreuses inconnues liées à ces nouveaux produits chimiques, à leurs effets potentiels sur la santé et aux difficultés rencontrées pour caractériser l'exposition, une évaluation quantitative des risques s'avère, dans la majorité des situations de travail, difficile à mettre en œuvre. Il convient donc, dans tous les environnements professionnels mettant en œuvre des nanomatériaux (entreprises, laboratoires de recherche, universités, etc.) et tout au long du cycle de vie des produits, d'adopter une approche de précaution et d'instaurer des procédures spécifiques de prévention des risques. S'il est trop tôt pour donner des réponses définitives, ce document propose de faire le point sur les caractéristiques et les applications des nanomatériaux, sur les connaissances toxicologiques actuelles, sur les outils de caractérisation de l'exposition professionnelle et enfin sur les moyens de prévention.



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](http://www.inrs.fr) • e-mail : [info@inrs.fr](mailto:info@inrs.fr)

**Édition INRSED 6050**

1<sup>re</sup> édition • juin 2009 • 5 000 ex. • ISBN 978-2-7389-1766-9 • impression groupe Corlet S.A.