

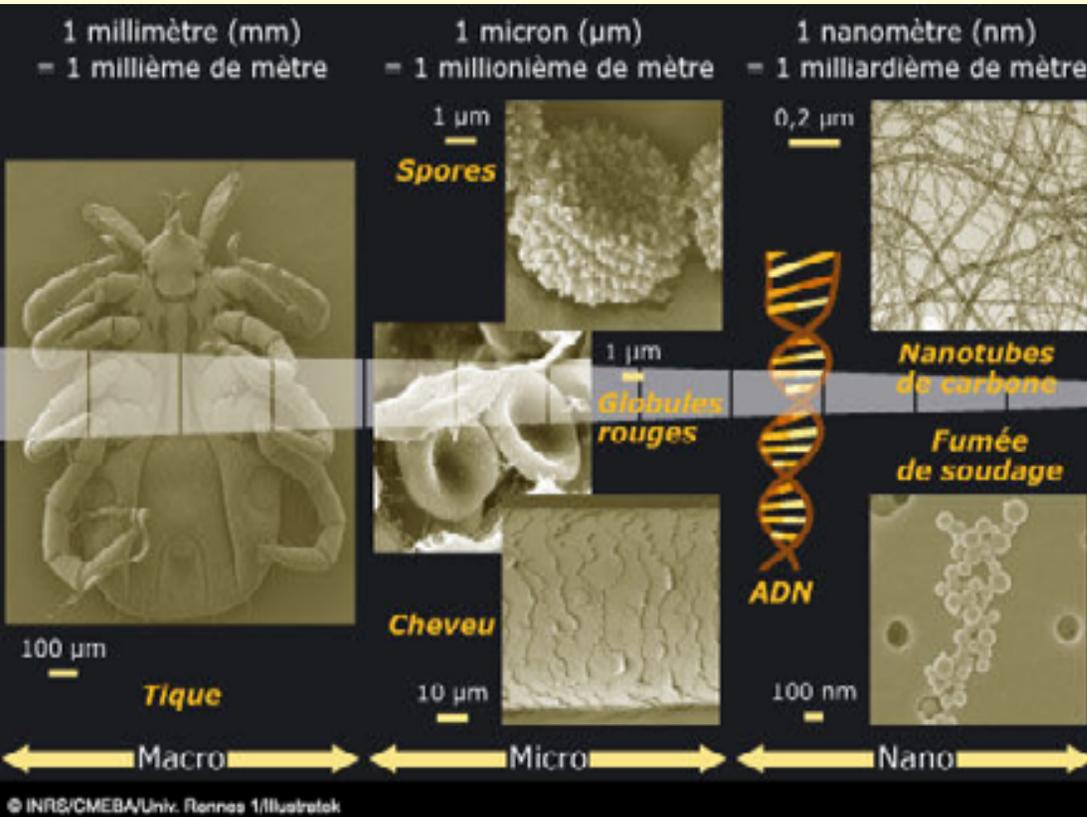
# LES NANOPARTICULES : UN DÉFI POUR LA PREVENTION

Myriam RICAUD

Département Expertise et Conseil Technique  
Pôle Risques Chimiques  
INRS Paris

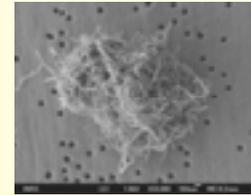
- ① Définitions
- ② Secteurs industriels concernés et enjeux économiques
- ③ Exposition professionnelle
- ④ Métrologie
- ⑤ Démarche de prévention et moyens de protection
- ⑥ Conclusions

# LES NANOTECHNOLOGIES



- Formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences
- Structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire
- Échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm)
- Propriétés fondamentales (physiques, chimiques, biologiques, thermiques...) modifiées : nouvelles substances chimiques

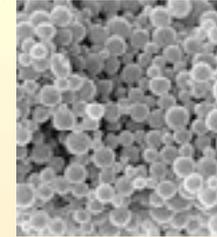
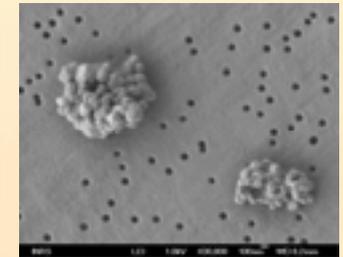
# LES NANOPARTICULES



## Les particules nanostructurées

(X 43-221)

- Au moins une dimension < 100 nm
- Forme et structure complexes



## Les nanoparticules<sup>1</sup> ou particules ultra-fines<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Particules manufacturées et destinées à des usages industriels (oxyde de zinc, fullerène, silice, alumine...)

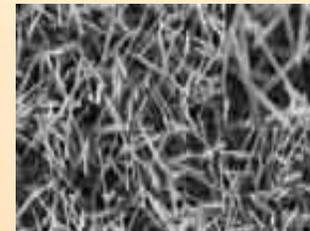
<sup>2</sup> Émissions secondaires issues de procédés industriels (émissions moteurs diesel, fumées de soudage...)

- Aucune des trois dimensions > 100 nm

## Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments et nanobâtonnets

(nanotube de carbone, nanofibre de SiC, nanotube de bore...)

- Une des trois dimensions > 100 nm
- D : 1 à quelques dizaines de nm / l : 500 à 10 000 nm



## Les nanofilms, nanocouches et nanorevêtements

(nanocouche de silicium...)

- Deux des dimensions > 100 nm



- ❖ particules produites depuis plusieurs années et dont les tonnages sont élevés : dioxyde de titane, silice, alumine, noir de carbone... (elles représentent 95 % du marché des nanoparticules),
- ❖ particules nouvelles : fullerène, nanotube de carbone, dendrimère, quantum dot...



# LES NANOMATÉRIAUX

- Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés : incorporation de nanoparticules dans dans une matrice minérale ou organique → nanocomposites.

- Fumées de silice dans les bétons,
- Noir de carbone dans les pneumatiques,
- Dioxyde de titane dans les crèmes solaires,
- Pigments dans les peintures et les vernis,
- Nanotubes de carbone dans les équipements sportifs.



- Les matériaux nanostructurés en surface :
  - matériaux recouverts d'une ou plusieurs nanocouches superposées,
  - matériaux recouverts de nanoparticules qui forment un revêtement.

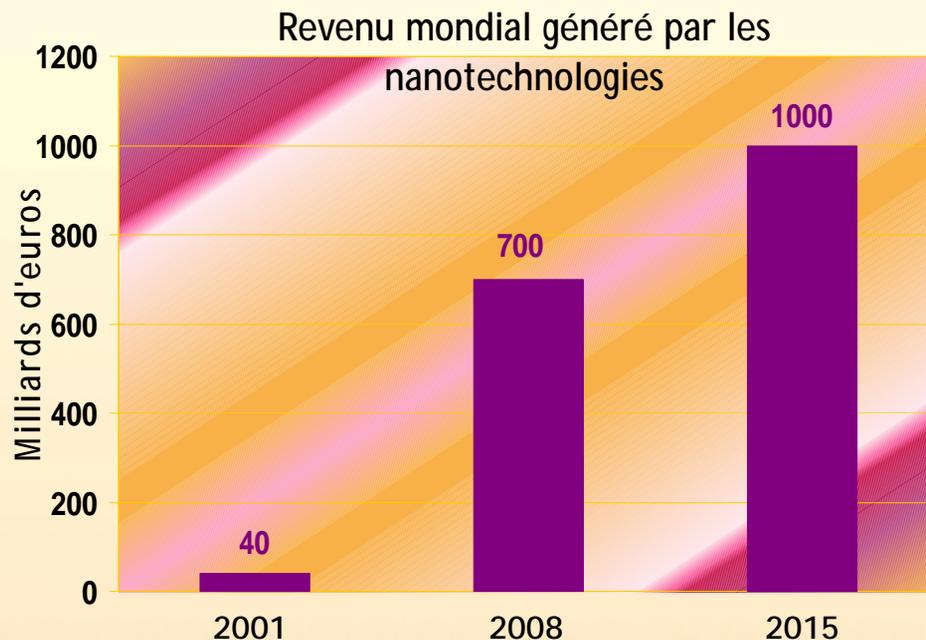
- Apporter une fonction auto-nettoyante ou anti-adhésive, renforcer la surface d'un polymère, colorer des emballages en verre...



- Les matériaux nanostructurés en volume : structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin...).

# LES ENJEUX ÉCONOMIQUES

Plus de 1 600 entreprises actives dans les nanotechnologies à travers le monde, avec plus de 700 produits déjà commercialisés  
 → emploi direct de 2 millions de personnes d'ici 2015.



- Budget de la recherche mondiale (plus de 30 pays) > à 4 milliards de dollars en 2005 (< à 450 millions de dollars en 1997).

↳ seulement 1 % du budget recherche est consacré en Europe aux questions d'hygiène et de sécurité.

- Capital investi en France dans la recherche fondamentale en 2005 : 184 millions d'euros → 200 laboratoires.

- 7<sup>ème</sup> PCRD financé par l'UE (2007-2013) : 3,5 milliards d'euros.



# LES SECTEURS D'ACTIVITÉ PROFESSIONNELS

- **L'automobile** : peintures extérieures anti-rayures et anti-salissures, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables...
- **L'aéronautique et l'espace** : matériaux renforcés et plus légers...
- **L'électronique et les communications** : processeurs miniaturisés, écrans plats...
- **Les matériaux et la chimie** : verres et ciments auto-nettoyants, textiles anti-bactériens...
- **La pharmacie, le biomédical et les biotechnologies** : médicaments délivrés uniquement à des organes précis, surfaces bio-compatibles pour implants...
- **La cosmétique et la parfumerie** : crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrice plus abrasives...
- **La santé** : nanovecteurs pour transfert de gènes, microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses...
- **L'énergie** : entreposage sécuritaire de l'hydrogène pour utilisation comme combustible propre...
- **L'environnement** : traitement des effluents par photocatalyse...
- **La défense** : détecteurs d'agents chimiques et biologiques...



# L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

■ Exposition liée à la fabrication et à l'utilisation intentionnelles de nanoparticules et de nanomatériaux :

- production et manipulation,
- transfert des produits intermédiaires et échantillonnages,
- conditionnement et stockage des produits,
- nettoyage et maintenance des équipements et des locaux,
- entreposage et traitement des déchets,
- opérations sur les nanomatériaux (découpe, ponçage, perçage, etc.).



paramètres  
qui influent  
sur le degré  
d'exposition

- les méthodes de synthèse utilisées,
- le degré de confinement des différentes étapes,
- la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail.



**2000 et 4000 salariés potentiellement exposés en production en France, hors secteurs recherche universitaire et entreprises sous-traitantes**

# L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

■ Exposition liée à des procédés dont la finalité n'est pas la production de nanoparticules mais dont la mise en œuvre en génère :

## - Procédés thermiques :

- Fonderie et affinage des métaux (acier, aluminium, fer...),
- Métallisation (galvanisation...),
- Soudage et gougeage,
- Coupage de métaux (laser, torche thermique...),
- Traitement thermique de surface (laser, projection thermique...),
- Application de résines, de cires...



## - Procédés mécaniques :

- Perçage,
- Polissage,
- Ponçage...



## - Combustions :

- Émissions de moteur diesel, essence ou gaz,
- Centrale d'incinération,
- Fumage de produits alimentaires...



# LA METROLOGIE

Quels sont les paramètres pertinents qui caractérisent l'exposition professionnelle ?

- Adapter les méthodes classiques basées sur la masse ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )\* ,
- Mesurer la distribution granulométrique (la taille) des particules\* ,
- Mesurer la concentration en nombre de particules ( $/\text{cm}^3$ ) \* ,
- Mesurer la concentration en surface de particules ( $\mu\text{m}^2/\text{m}^3$ ) \* .



Exemples d'instruments : OPC\* (optical particle counter), CNC\* (compteurs à noyaux de condensation), SMPS\*\*\* (scanning mobility particle sizer), ELPI\*\*\*\* (electrical low pressure impactor), CDE\* (chargeur par diffusion-électromètre)...

- DIFFICULTES**
- ↳ Équipements existants == équipements de laboratoire coût > 60 k€ qui ne permettent pas de différencier les particules « naturelles » de celles en rapport avec le procédé.
  - ↳ Bruit de fond très important (entre 5 000 et 15 000 part. /  $\text{cm}^3$ ) == difficulté de détecter une élévation due au procédé.
  - ↳ Difficulté de mesure selon les formes == sphériques OK mais autres formes et notamment nanotubes de carbone ?

# LE PRINCIPE DE PRÉCAUTION

❖ A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode de mesure qui soit stabilisée ou qui fasse l'objet d'un consensus pour caractériser l'exposition professionnelle autour de procédés ou d'opérations mettant en œuvre des nanoparticules.



❖ Les connaissances sur la toxicité des nanoparticules demeurent également parcellaires. La plupart des données toxicologiques proviennent d'études, généralement de portée limitée, réalisées sur cellules ou chez l'animal.

→ Ces premières recherches démontrent cependant déjà clairement que les particules nanométriques présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les particules de taille supérieure et de même nature chimique.



# LE PRINCIPE DE PRÉCAUTION

▪ Faute de données scientifiques suffisamment nombreuses et pertinentes, **il n'existe actuellement aucune réglementation spécifique** applicable à ce domaine.

▪ Dans un tel contexte, où une évaluation quantitative et une maîtrise des risques s'avèrent délicates, il importe, lors de la manipulation de ces nouvelles substances 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, aux propriétés spécifiques et à la quantité de produits utilisés,

→ aux procédés mis en œuvre,

→ aux modes de travail.



▪ Ainsi, pour la multitude de nanoparticules existantes ou à venir, l'attitude à tenir doit reposer sur une application pondérée et actualisée du principe de précaution, en fonction des avancées de la recherche sur les effets adverses biologiques.

↳ Appliquer les règles générales de prévention du risque chimique définies par les articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.

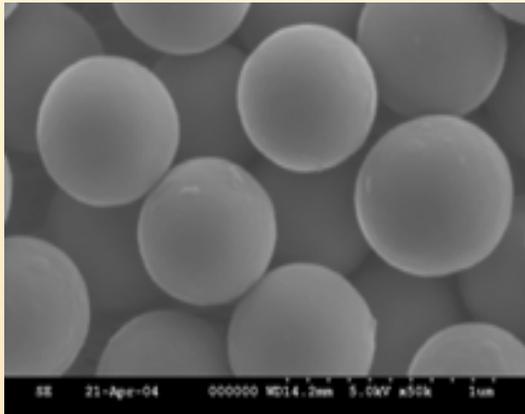
# L'ÉVALUATION DES RISQUES

- Identifier les dangers présentés par la substance chimique,
- Évaluer les risques pour la santé au travail en fonction des procédés appliqués et des modes de travail,
- Mettre en place de mesures pour limiter ou prévenir les risques,
- Vérifier l'efficacité des mesures prises.
  - ↳ **Évaluer divers facteurs qui peuvent contribuer aux risques :** quantité produite, exposition des salariés (voies d'exposition, durée, fréquence, etc.), propriétés chimiques et facteurs physiques de la substance, dispositifs de prévention mis en place, risque d'explosion, etc.

# LA DÉMARCHE DE PRÉVENTION

- Il n'existe pas de nanoparticule « générique ».

L'application du principe de précaution conduit à recommander une politique de gestion des risques au cas par cas basée sur la taille et la nature chimique de la substance, ainsi que sur ses propriétés spécifiques.



Nanoparticules de silice amorphe



Nanotubes de carbone

- Lorsque des données sont disponibles pour des objets 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.**

# LES PRINCIPALES VOIES DE PRÉVENTION

- 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 ;
- Optimiser le procédé pour obtenir un niveau d'empoussièrement aussi faible que possible afin de limiter l'exposition : **privilégier les systèmes clos et automatisés** ;
- Utiliser la substance sous une forme plus sûre : de préférence **en suspension dans un milieu liquide plutôt qu'en poudre, à l'état agrégé ou aggloméré, en pastilles, intégrée dans une matrice plastique, etc.** ;
- Capter les polluants à la source (**ventilation locale**) ;
- Employer un équipement de protection individuelle (si le captage des polluants est insuffisant) ;
- Collecter et traiter les déchets ;
- Former et informer les salariés exposés ;
- Évaluer et suivre régulièrement l'exposition des salariés.



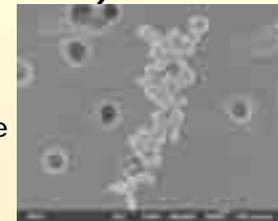
# LES VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

- Poussières sans effet spécifique (VME réglementaire contraignante) :

10 mg/m<sup>3</sup> pour la fraction inhalable,

5 mg/m<sup>3</sup> pour la fraction alvéolaire.

Fumées  
de soudage



- Fumées de soudage : 5 mg/m<sup>3</sup> pour la fraction inhalable (VME indicative).
- Graphite : 2 mg/m<sup>3</sup> pour la fraction alvéolaire (VME indicative).
- Dioxyde de titane : 10 mg/m<sup>3</sup> pour la fraction inhalable (VME indicative).

NIOSH : 1,5 mg/m<sup>3</sup> pour le dioxyde de titane fin (fraction alvéolaire),

0,1 mg/m<sup>3</sup> pour le dioxyde de titane ultra-fin (< 100 nm).

(concentration moyenne pondérée pour une durée de 40 heures par semaine)

→ En l'absence de valeurs limites d'exposition professionnelle dans la réglementation française, il est recommandé **de rechercher le niveau d'exposition le plus bas possible.**

# QUELQUES BONNES PRATIQUES DE TRAVAIL

- Les procédés de synthèse et d'utilisation doivent être isolés (vase clos) : encoffrement et automatisation ;
- Les synthèses doivent être effectuées en continu plutôt que par campagnes ;
- Les méthodes de synthèse en phase liquide doivent être privilégiées au détriment des techniques en phase vapeur et des procédés mécaniques ;
- Les nanoparticules utilisées sont de préférence sous forme de suspension, de gel, de solution ou incorporées dans des matrices ;
- Le nettoyage et la maintenance des installations doivent être réduits et contrôlés afin de limiter la dispersion des polluants et la formation d'aérosols.



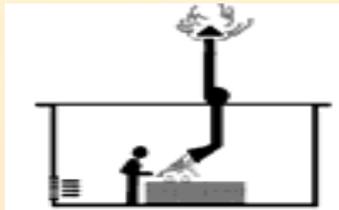
- ↳ Confinement plus difficile à assurer.
- ↳ Diffusion à distance du point d'émission.
- ↳ Grande persistance dans l'air.

# LA PROTECTION COLLECTIVE : LA VENTILATION



→ **Ventilation générale : dilution des polluants**

Elle n'est pas satisfaisante : elle induit un niveau de pollution résiduelle ainsi que des gradients de concentration importants entre la source et l'ambiance de l'atelier → elle ne doit être utilisée qu'en complément de la ventilation locale.



→ **Ventilation locale : captage des polluants à la source**

- Le captage des produits dégagés doit être effectué 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 polluants ainsi que des mouvements d'air ;
- Les dispositifs qui ont fait la preuve de leur efficacité pour le captage des vapeurs et des gaz devraient se montrer efficaces pour les nano-aérosols ;
- Les systèmes à flux laminaire (hotte, boîte à gants, etc.) sont à privilégier aux dispositifs classiques.



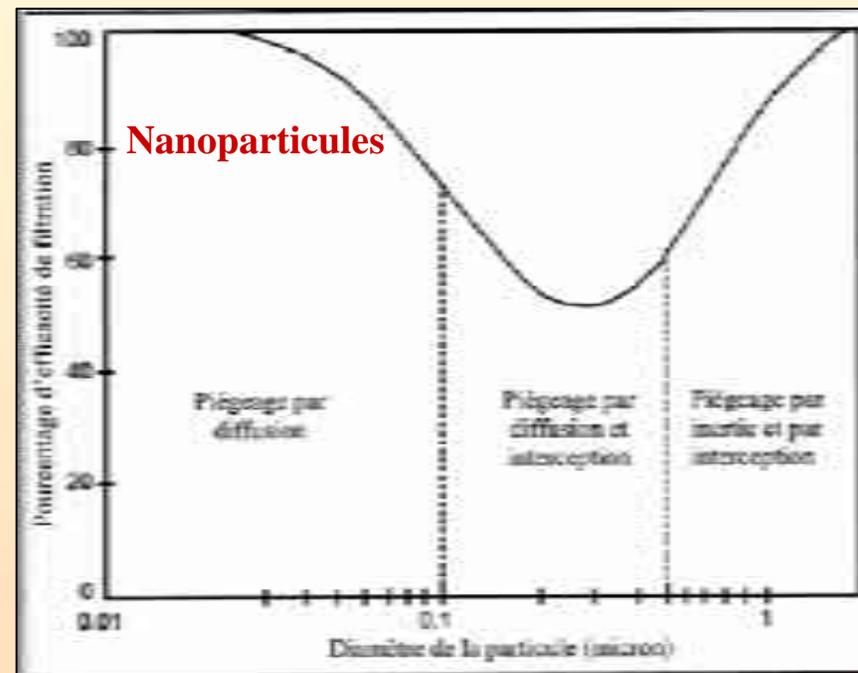
Poste de sécurité pour nanoparticules

# LA PROTECTION COLLECTIVE : LA FILTRATION

▪ L'air des locaux dans lesquels des nanoparticules ou des nanomatériaux sont fabriqués ou utilisés doit être filtré avant tout rejet dans l'atmosphère.

▪ Dès lors que la taille des particules, des agrégats ou des agglomérats est supérieure à 5 nanomètres, leur capture par des médias fibreux est réalisable (→ **captation par diffusion brownienne**)

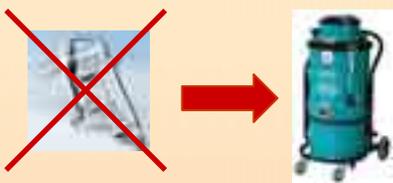
↳ dans le domaine de la protection des personnes, des lieux de travail et de l'environnement, l'utilisation de filtres à fibres à très haute efficacité (HEPA) supérieure à H 13 est recommandée.



L'efficacité de filtration pour des particules de taille inférieure à 5 nanomètres demeure incertaine (→ **rebond thermique**)

# LA PROTECTION COLLECTIVE : LA ZONE DE TRAVAIL

- Mise en dépression des salles, cabines ou locaux ;
- Signalisation, délimitation et restriction aux seuls salariés concernés ;
- Identification et séparation des zones susceptibles d'exposer aux nanoparticules de celles dites « propres » ;
- Installation de vestiaires doubles ;
- Nettoyage régulier et soigneux des sols et des surfaces de travail à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité (proscrire l'utilisation d'un jet d'air et d'un balai) ;
- Installation d'éviers et de douches pour la décontamination des régions cutanées ;
- Interdiction d'apporter le linge souillé au domicile ;
- Interdiction de boire ou de manger sur les lieux de travail, sauf dans des aires strictement réservées à cet usage qui doivent être maintenues propres.



# LA PROTECTION INDIVIDUELLE

## • Protection respiratoire



- Travaux peu exposants (maintenance après décontamination...) et de courte durée : **appareil filtrant anti-aérosols** → filtre de classe 3 (P3 voire FFP3),
- Travaux exposants (fabrication, manipulation...) : **appareil isolant** et plus précisément appareil à adduction d'air comprimé



## • Protection cutanée

- Combinaison à capuche jetable étanche aux poussières de type 5 avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles et dépourvue de plis ou revers avec des poches à rabats,
- Couvres-chaussures,
- Gants étanches,
- Lunettes équipées de protections latérales.



# LA PROTECTION INDIVIDUELLE

Efficacité des appareils de protection respiratoire filtrants vis-à-vis des nanoparticules :

*3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei, 2007*

*Carsten Möhlmann, Johannes Pelzer & Markus Berges, BGIA, Allemagne*

→ Différents masques FFP 1, 2 ou 3 testés avec des particules de NaCl (14-100 nanomètres) :

	Pénétration	
	Nombre (%)	Masse (%)
Fibres de verre P2	0,654	1,354
Fibres de verre P3	0,007	0,018
Électrostatique P1	1,477	2,109
Électrostatique P2	0,290	0,543



Les particules de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite



# LE STOCKAGE DES PRODUITS ET LE TRAITEMENT DES DÉCHETS

- **Le stockage** des nanoparticules présente un aspect particulier en raison de leurs caractéristiques granulométriques et de leur réactivité de surface :

- ↳ stockage dans des réservoirs ou des emballages doubles totalement hermétiques, fermés et étiquetés.

- ↳ entreposage 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.

- **Les déchets** doivent être traités comme des déchets dangereux. Les matériels, les conditionnements, les filtres, les parties d'installations, les équipements et les vêtements contaminés doivent être sortis de la zone de production ou d'utilisation conditionnés dans des sacs fermés, étanches et étiquetés.

- ↳ traitement dans des installations appropriées : incinération ou recyclage.



# CONCLUSIONS

- ▣ En attendant l'avancée des études toxicologiques et métrologiques, il est recommandé d'appliquer le principe de précaution et de rechercher le niveau d'exposition le plus bas possible.
  
- ▣ Il convient de privilégier la protection collective et la protection intégrée aux procédés.



# LES PUBLICATIONS

- Dossier Web « Les nanomatériaux » : [www.inrs.fr/dossiers/nanomateriaux.html](http://www.inrs.fr/dossiers/nanomateriaux.html).
  - « Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées », ND 2277, 2007.
  - « Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention ? », ND 2286, 2008.
  - « Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ? », EDP Sciences, 2007.
  - Point des connaissances « Les silices amorphes », ED 5033, 2007.
  - « Particules ultra-fines et santé au travail. 1-Caractéristiques et effets potentiels sur la santé », ND 2227, 2005.
  - « Particules ultra-fines et santé au travail. 2-Sources et caractérisation de l'exposition », ND 2228, 2005.
  - Réalité Prévention n°9 : « Nanomonde : la nouvelle frontière de la prévention », 2005.
  - Travail et Sécurité n°652 : dossier intitulé « Le nanodéveloppement sous surveillance », 2005.
- 30<sup>ème</sup> congrès national de médecine et santé au travail, Symposium INRS : « Les nanoparticules, un enjeu en santé au travail », 5 Juin 2008.

