

**Myriam RICAUD**

Département Expertise et Conseil Technique  
Pôle Risques Chimiques  
*myriam.ricaud@inrs.fr*

# **LES NANOMATÉRIAUX MANUFACTURÉS :**

## **QUELLE PRÉVENTION EN SANTÉ ET**

### **SÉCURITÉ AU TRAVAIL ?**

Notre métier,  
rendre le vôtre plus sûr

# Terminologie & définitions

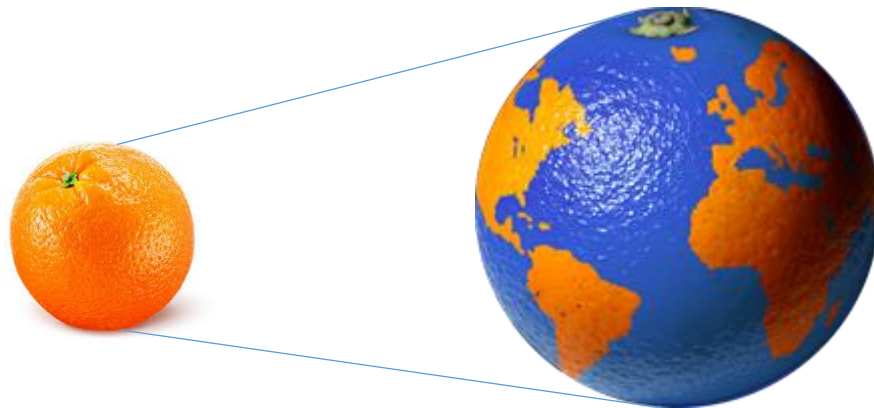
# Le nanomètre, l'infiniment petit

## Nanomètre (nm)



*grec νανος / nanos = nain*

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000 \ 000 \ 001 \text{ m}$$



1 nm

1 m



# L'origine des matériaux nanométriques

O  
R  
I  
G  
I  
N  
E

**NATURELLE**

- ♦ Fumées issues des feux de forêt, des éruptions volcaniques
- ♦ Virus
- ♦ Embruns marins...



Non intentionnelle  
= accidentelle

« Particules ultra-fines »

- ♦ Émissions de moteurs
- ♦ Fumées de soudage et coupage de métaux
- ♦ Fumées de bitumage et d'asphaltage...



**ANTHROPOGÉNIQUE**

Intentionnelle

= manufacturée

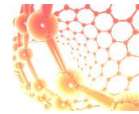
« **Nanomatériaux manufacturés** »

- ♦ Nanoparticules : dioxyde de titane, argent, silice amorphe...
- ♦ Nanotubes / nanofibres : carbone, cellulose, bore...
- ♦ Nanofeuillets : graphène, argile...
- ♦ Nanocomposites



# Les nanomatériaux

Commission Européenne  
JO CE du 20 octobre 2011  
L 275/38

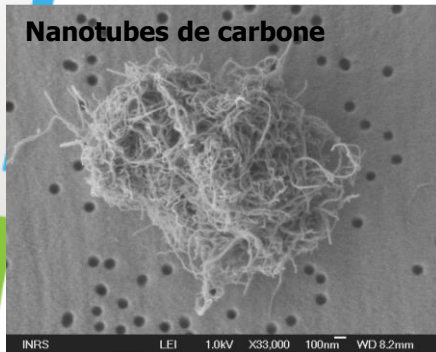
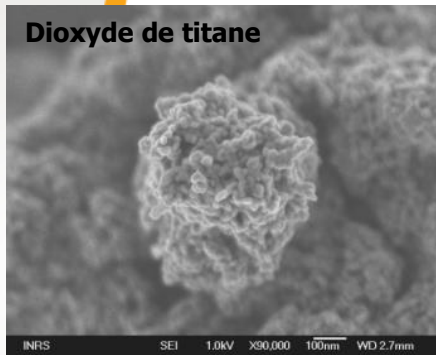


## Un nanomatériau :

- Un matériau naturel, formé accidentellement ou **manufacturé**,
- Contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat,
- Dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre **1 nm et 100 nm**.

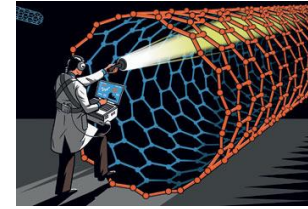
Tout matériau est à considérer comme relevant de la définition établie ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à **60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>**.

De nombreuses autres définitions existent : ISO, OCDE, SCCP, etc.



# Secteurs industriels concernés & exposition professionnelle

# Des enjeux multiples



## → Des enjeux scientifiques et techniques

Observer, comprendre, caractériser, fabriquer et utiliser les nanomatériaux

## → Des enjeux économiques

Les nanomatériaux manufacturés constituent un levier d'innovation majeur dans de nombreux secteurs industriels : automobile, cosmétique, agroalimentaire, pharmacie, textile, BTP, électronique...

Les **nanotechnologies font partie des six technologies clés génériques considérées comme étant les plus prometteuses** dans le cadre du programme européen de recherche et d'innovation *Horizon 2020*.



## → Des enjeux sociétaux

Espoirs, inquiétudes, promesses, risques, etc.



# Les secteurs d'activité concernés

**Chimie et  
plasturgie**



**Environnement**



**Énergie**



**Électronique et  
communications**



**Automobile**



**Santé et  
pharmacie**



**Cosmétique**



**Agroalimentaire**



**Aéronautique**



**Défense**



**Bâtiment et  
travaux  
publics**



**Équipements  
de la maison**





# Les expositions professionnelles

- Bien que les **nanomatériaux manufacturés** concernent l'ensemble de la population, **les premières et les plus fortes expositions se déroulent en milieu professionnel** (les quantités produites ou utilisées sont plus importantes et les nanomatériaux se présentent sous de multiples formes).

- Les nanomatériaux manufacturés sont fabriqués ou utilisés dans de très nombreux secteurs d'activité et pour une multitude d'applications, impliquant que **les situations d'exposition sont (et seront) nombreuses et variées.**



-  Pour des raisons essentiellement concurrentielles, **les entreprises concernées sont généralement discrètes et peu enclines à communiquer sur le sujet.**

**!!!! Les études relatives aux expositions des salariés en milieu industriel sont encore rares.**

# Les expositions professionnelles

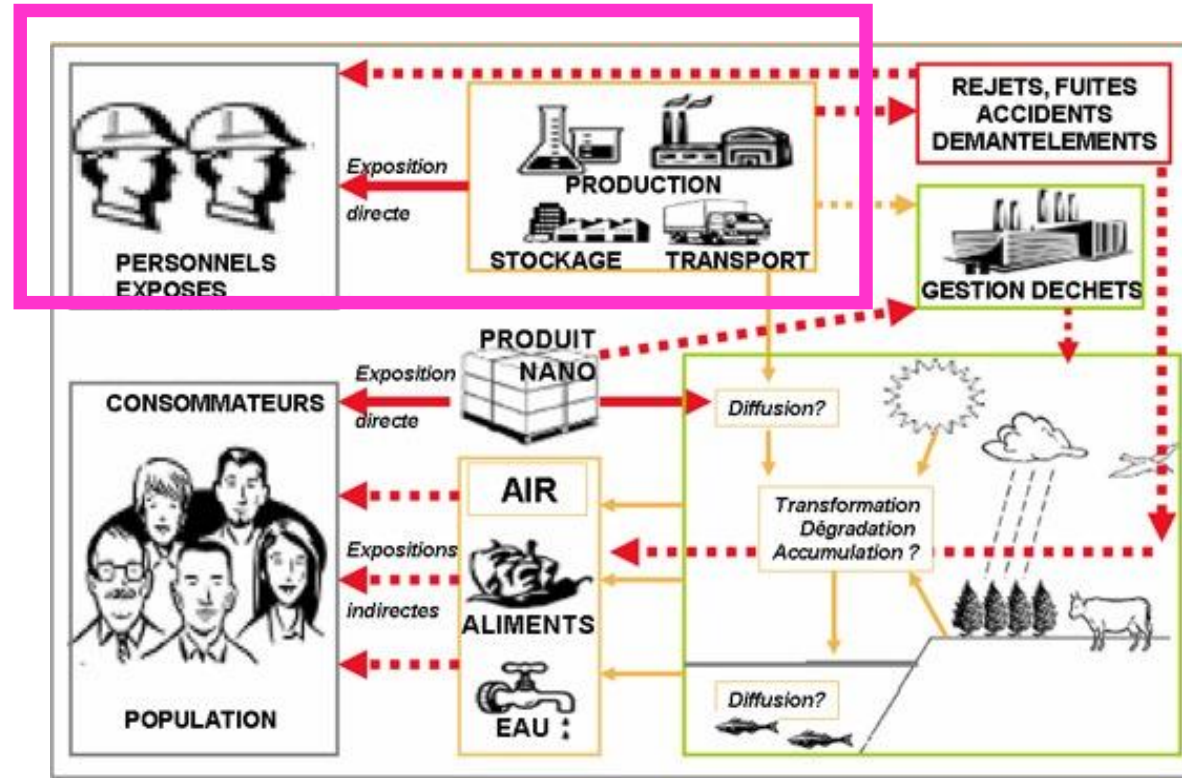


**Les salariés peuvent être exposés aux nanomatériaux manufacturés tout au long de leur cycle de vie**

## Les principaux paramètres qui influent sur le degré d'exposition des salariés :

- la forme physique \*,
- les procédés mis en oeuvre,
- 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),
- les moyens de protection mis en place.

\*Poudre, suspension liquide, gel ou intégrés dans une matrice.



- R&D
- Production
- Utilisation
- Usinage
- Conditionnement
- Transport
- Stockage
- Maintenance
- Entretien
- Démantèlement
- Traitement des déchets
- Fonctionnement dégradé

# Les effets potentiels sur la santé

# Les effets sur la santé

Les données sur la toxicité des nanomatériaux manufacturés sont encore **lacunaires** mais si les études sont extrêmement nombreuses.

**Les données humaines sont très limitées\***.

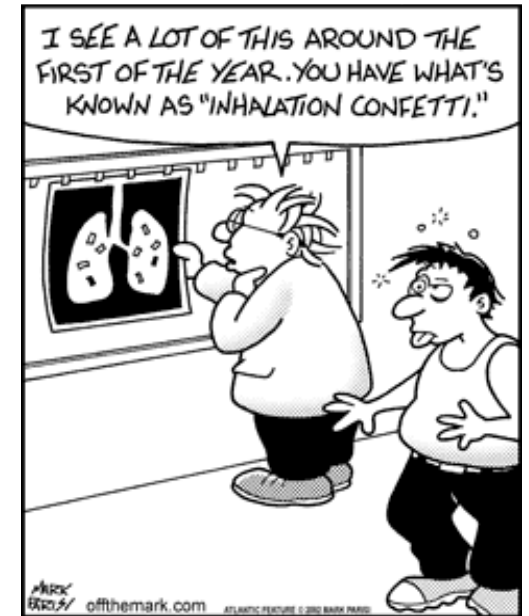
Un certain nombre d'études expérimentales démontrent cependant déjà clairement que **les nanomatériaux présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les matériaux de taille supérieure et de même nature chimique.**



**Chaque nanomatériau a un potentiel de toxicité qui lui est propre, qui dépend de ses propriétés physico-chimiques** : taille, distribution granulométrique, surface spécifique, morphologie, composition chimique, solubilité, charge de surface....

\*Il a été montré que les particules ultra-fines de la pollution atmosphérique peuvent causer des pathologies respiratoires et des troubles cardiovasculaires.

**Effets similaires avec les nanomatériaux manufacturés ????**



© Mark Parisi, Permission required for use.

# Les effets sur la santé

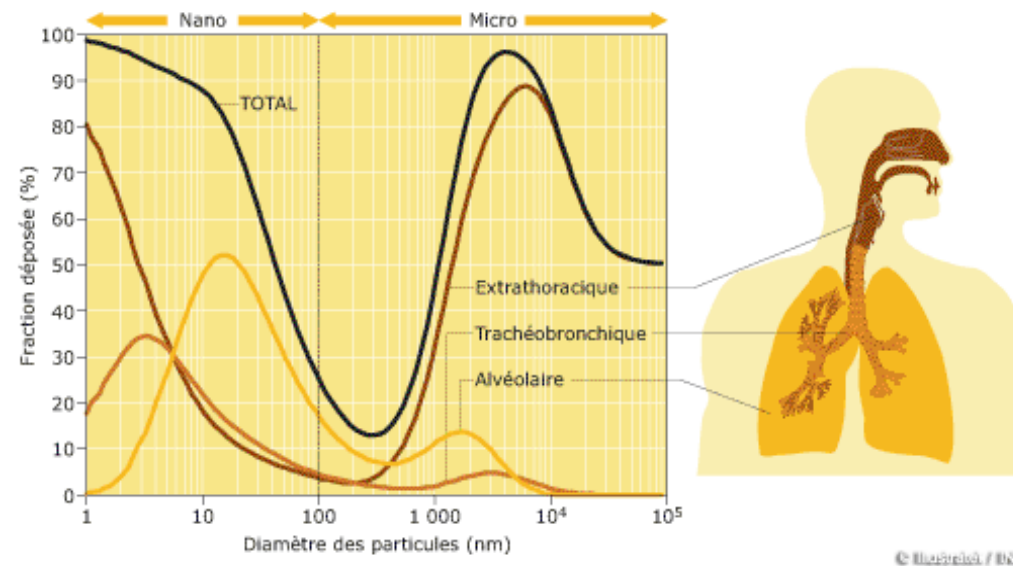
## ① Exposition par voie respiratoire : voie majeure de pénétration

→ Pénétration d'autant plus importante que l'individu pratique une activité physique ou présente des fonctions pulmonaires altérées (asthme, bronchite...),

→ Les nanomatériaux, une fois inhalés, peuvent soit être exhalés, soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire.

Le dépôt varie en fonction :

- du diamètre,
- des degrés d'agrégation et d'agglomération,
- du comportement dans l'air des nanomatériaux.

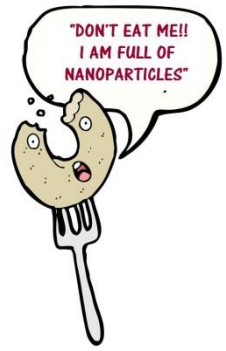


*Dépôt théorique total et régional chez l'homme, en fonction du diamètre des particules inhalées (modèle de la CIPR\*)*

② Exposition par voie digestive : voie supplémentaire

③ Exposition par voie cutanée : voie potentielle

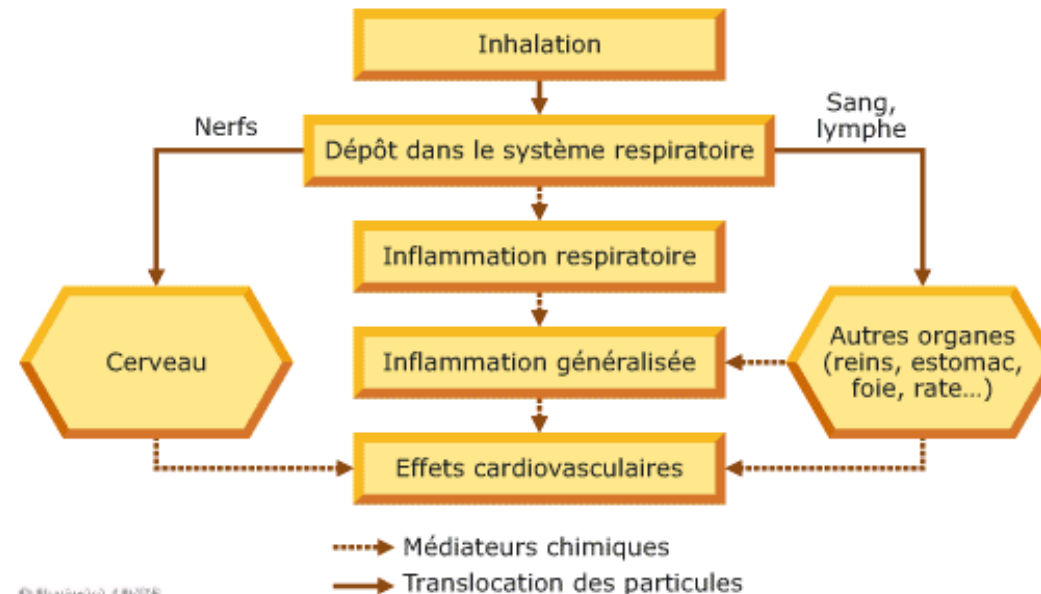
# Les effets sur la santé



Les nanomatériaux inhalés ou ingérés seraient capables :

- ❑ de **franchir les barrières biologiques** : nasale, bronchique, alvéolaire, intestinale...
- ❑ de **migrer** via le sang et la lymphe **vers différents sites de l'organisme tels que le foie, le cœur ou la rate**

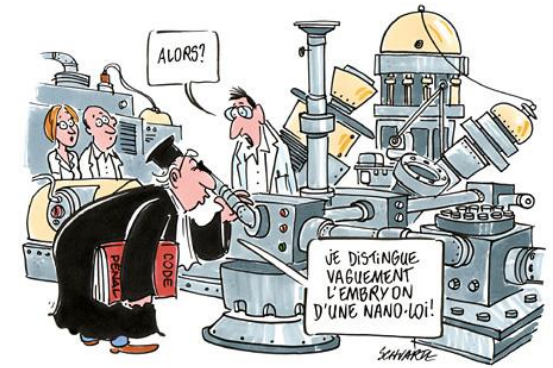
→ → processus de translocation



# Réglementation

# Les recommandations du Ministère du Travail

<http://travail-emploi.gouv.fr/sante-au-travail/prevention-des-risques/autres-dangers-et-risques/article/nanomateriaux>



## « Quelle est la réglementation applicable en matière de protection des travailleurs ?

La prévention des risques liés à la mise en œuvre des nanomatériaux est soumise à la **réglementation du code du travail relative à la prévention du risque chimique**. Ainsi, a minima, la réglementation relative à la prévention des risques liés aux agents chimiques dangereux (ACD : articles R. 4412-1 et suivants), s'applique.

Si une substance, déjà classée pour ses effets CMR, et entrant à ce titre dans le champ d'application de l'article R. 4412-59 du code du travail, est produite sous la forme de particules de taille nanométrique, les règles spécifiques aux CMR s'appliquent de la même manière

...>>



# Le Plan santé au travail 3

Dans ce plan, il est question de **nanomatériaux** et notamment dans l'Axe stratégique 1 *Prévention primaire et culture de prévention*, objectif opérationnel 3 : *Cibler des risques prioritaires (pages 16 à 19)* :

## 1. Prévenir l'exposition aux produits chimiques

Plan santé  
au travail  
2016-2020

Action 1.12 : Mieux connaître et mieux prévenir les risques émergents

- Réaliser une campagne de mesurage sur les nanomatériaux en vue d'identifier les filières les plus exposées, comportant un ciblage spécifique dans le secteur du bâtiment travaux publics (BTP),
- Dans les secteurs d'activités les plus concernés par les expositions aux nanomatériaux, informer les entreprises et les acteurs de prévention sur les mesures de gestion des risques adaptées existantes, et notamment les moyens de protection collective.

Action 1.13 Rechercher une amélioration du cadre réglementaire au niveau européen

Soutenir les adaptations du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des Nations unies (SGH) et du règlement CE n°1272/2008 dit « CLP » (*Classification, Labelling, Packaging*) pour intégrer la spécificité des nanomatériaux.

<http://travail-emploi.gouv.fr/IMG/pdf/pst3.pdf>

Il existe également un Plan santé Environnement 3 (2015-2019) : actions 36, 70 et 72.

# Le règlement européen REACH



Selon le **Règlement n°2018/1881 modifiant les annexes de REACH**, à compter du 1<sup>er</sup> janvier 2020, des informations spécifiques devront être apportées par les entreprises sur les substances nanométriques enregistrées dans REACH et mises sur le marché au-delà d'une tonne par an (par entreprise).

Outre les données déjà requises, il sera nécessaire de préciser divers **paramètres physico-chimiques** comme la distribution granulométrique en nombre, la fonctionnalisation ou le traitement de surface, la forme ou le rapport d'aspect, la surface spécifique...

L'analyse d'impact devra prendre en compte l'intégralité du **cycle de vie des nanomatériaux**, avec les possibles transformations physico-chimiques que pourra subir la substance depuis sa production jusqu'à sa fin de vie, en passant par les altérations possibles du fait de l'usage, etc.

**!!!!** L'ECHA a affiché, dans son plan d'action, se donner pour objectifs de focaliser ses **contrôles de conformité pour la période 2019-2023** sur les substances produites ou importées au-delà du seuil de 100 tonnes par an.

# La déclaration des nanomatériaux

**Loi n°2010-788 du 12 juillet 2010** (codifiée aux articles L.523-1 et suivants du **Code de l'environnement**), dite Grenelle II, prévoit la mise en place d'un dispositif **de déclaration annuelle des « substances à l'état nanoparticulaire »** qui sont produites, importées ou distribuées en France.

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

- ➔ Publics concernés : entreprises produisant, distribuant et important des substances à l'état nanoparticulaire, laboratoires publics et privés de recherche
- ➔ Substances visées : substance à l'état nanoparticulaire en l'état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou de matériaux destinés à rejeter cette substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation, au-delà de 100 grammes par an et par substance
- ➔ Entrée en vigueur : 1er janvier 2013

**!!! Deux décrets parus le 17 février 2012 (n°2012-232 et 2012-233), un décret paru le 4 mai 2017 (n° 2017-765) et un arrêté paru le 6 août 2012** précisent les modalités de cette loi



# Les classifications

## La classification EU :

➔ Dioxyde de titane (2019) : **cancérogène suspecté (catégorie 2) par inhalation** (dans le cadre d'un acte délégué).

## La classification CIRC\* :

➔ Noir de carbone (*monographie 93, 2006*) : confirmation du classement établi en 1996, **cancérogène possible chez l'homme (catégorie 2B)**.

➔ Dioxyde de titane (*monographie 93, 2006*) : modification du classement établi en 1989, qui passe de la catégorie 3 (classification impossible quant au pouvoir cancérogène pour les humains) à **la catégorie 2B**.

➔ Nanotubes de carbone (*monographie 111, 2017*) : **catégorie 3 à l'exception des nanotubes de carbone multi-feuillets Mitsui 7** (longueur 1–19 µm et diamètre 40–170 nm) classés en **catégorie 2B**.

\*CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer



# Les valeurs limites d'exposition professionnelle

Il n'existe pas de **valeur limite d'exposition professionnelle** dans la réglementation française spécifique pour les nanomatériaux.

- **Poussières réputées « sans effet spécifique » :**

10 mg/m<sup>3</sup> (fraction inhalable),

5 mg/m<sup>3</sup> (fraction alvéolaire).

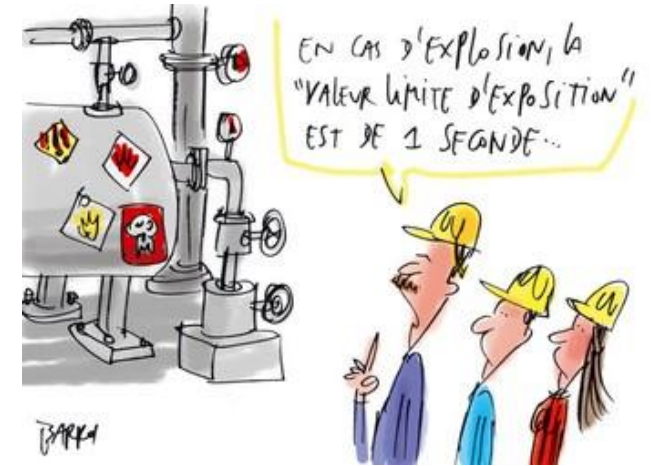
- **Fumées de soudage :** 5 mg/m<sup>3</sup> (fraction inhalable).

- **Graphite** (sous forme non fibreuse) : 2 mg/m<sup>3</sup> (fraction alvéolaire).

- **Dioxyde de titane :** 10 mg/m<sup>3</sup> (fraction inhalable).

- **Oxydes et sels métalliques** (oxyde de zinc, oxyde de fer, carbonate de calcium, oxyde de nickel...).

!!!!!!! Ces valeurs ne sont pas pertinentes, en l'état, pour les substances sous forme nanométrique.



# Les valeurs limites d'exposition professionnelle

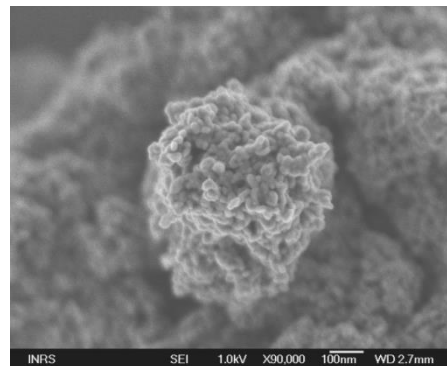
Le **NIOSH** (*National Institute for Occupational Safety and Health*) propose des valeurs limites :

→ **Dioxyde de titane (2011)** :

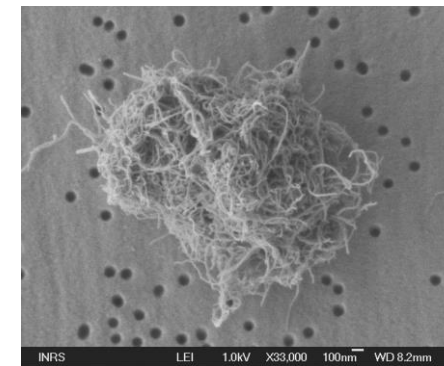
- ♦ **2,4 mg/m<sup>3</sup>** (fraction alvéolaire),
- ♦ **0,3 mg/m<sup>3</sup>** (fraction < 100 nm).

→ **Nanotubes de carbone (2013)** :

- ♦ **1 µg/m<sup>3</sup>**



*Dioxyde de titane*



*Nanotubes de carbone*

D'autres organismes comme l'IFA\* ou le BSI\*\* ont également défini des valeurs seuils en distinguant plusieurs catégories de nanomatériaux : fibres, CMR, solubles, insolubles, etc.

Ces valeurs provisoires reposent **sur des données toxicologiques incomplètes ou sur une extrapolation à partir de valeurs fixées pour des particules mieux connues.**

Ces organismes précisent que le respect de ces valeurs ne saurait constituer une garantie de ne pas développer une pathologie mais **qu'elles sont une aide à la prise de décision.**

\*IFA, Institut für Arbeitsschutz

\*\*BSI, British Standard Institution

→ « **Dioxyde de titane nanométrique : de la nécessité d'une valeur limite d'exposition professionnelle** », INRS, HST 242, mars 2016

# Démarche de prévention des risques

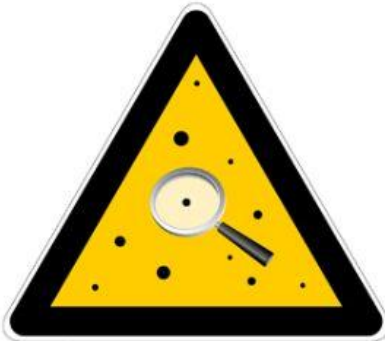
# Une priorité pour la prévention

~ **390 000 tonnes** de nanomatériaux manufacturés ont été mises sur le marché en France en 2017  
(dispositif R-Nano : <https://www.r-nano.fr>)

➔ ➔ ➔ Population salariée potentiellement exposée aux nanomatériaux nombreuse

**Les connaissances sur la toxicité des nanomatériaux sont parcellaires** : études in vitro difficilement transposables à l'homme, études in vivo effectuées via des voies d'exposition non représentatives et sur de courtes périodes, nanomatériaux insuffisamment caractérisés, etc.

**Les données relatives aux expositions professionnelles restent limitées** : manque de consensus international quant aux critères de mesure, instruments pour la plupart inappropriés, etc.



Inrs Institut national de recherche et de sécurité • © INRS

**Anticiper, évaluer et prévenir les risques associés aux nanomatériaux constitue une priorité pour la santé et la sécurité au travail**





# La démarche de prévention

- **Repérer, identifier et inventorier tous les nanomatériaux manufacturés ou les produits qui en contiennent**

Il n'existe pas d'étiquetage spécifique pour les nanomatériaux manufacturés. Pour identifier le caractère nanométrique d'un produit chimique, il faut se référer à :

- sa taille
- sa distribution granulométrique
- sa surface spécifique
- ses propriétés singulières et innovantes (résistance, fluorescence...)

## Comment trouver l'information ?

- analyser la **fiche de données de sécurité** : rubriques 1,3 et 9
- consulter la **fiche technique** du produit
- contacter le **fabricant/fournisseur** (demander si une **déclaration à R-Nano** a été effectuée ou si le produit est déclaré en tant que nanoforme dans le cadre du règlement européen Reach)
- consulter **l'observatoire européen des nanomatériaux : EUON**
- réaliser une revue de la **littérature technique et scientifique**

!!!! Noir de carbone, oxydes de fer, argent, carbonate de calcium, oxyde de zinc, oxyde d'aluminium, dioxyde de titane, silices amorphes, oxyde de cérium, argile, latex...



# La démarche de prévention

- **S'interroger sur la nécessité de fabriquer ou d'utiliser le nanomatériau ( « bénéfices attendus / risques supposés »)**
- **Modifier le procédé ou l'activité de façon à ne plus produire ou utiliser le nanomatériau**, si les risques supposés sont plus importants que les bénéfices attendus
- **Agir sur les procédés et les modes opératoires :**
  - Privilégier la fabrication et l'utilisation de nanomatériaux sous forme non pulvérulente
  - Éliminer ou limiter certaines opérations particulièrement exposantes (fractionnement, transvasement, etc.)
  - Limiter les quantités de nanomatériaux utilisées



# La protection collective

- **Isoler et mécaniser les procédés de fabrication et d'utilisation (travailler en vase clos)**
- **Capter les polluants à la source :**
  - **En laboratoire,** installer des enceintes ventilées avec rejet à l'extérieur des locaux : sorbonne, dispositif à flux laminaire, poste de sécurité, etc.
  - **En atelier,** mettre en place une ventilation localisée avec rejet à l'extérieur des locaux : anneau aspirant, table aspirante, dosseret aspirant, etc.
- **Filtrer l'air avant rejet à l'extérieur des locaux**
  - Utiliser des **filtres à air à très haute efficacité (HEPA)** de classe supérieure à H13 (norme NF EN 1822-1)



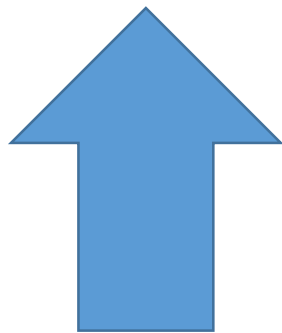
# La ventilation de l'air des lieux de travail

● **Les dispositifs de protection collective visent à établir une **barrière** entre les travailleurs et les nanomatériaux.**

- **Barrière matérielle** : conteneur, enceinte close, boîte à gants, réacteur de synthèse, etc.
- **Barrière immatérielle** : confinement dynamique réalisé par une aspiration d'air.



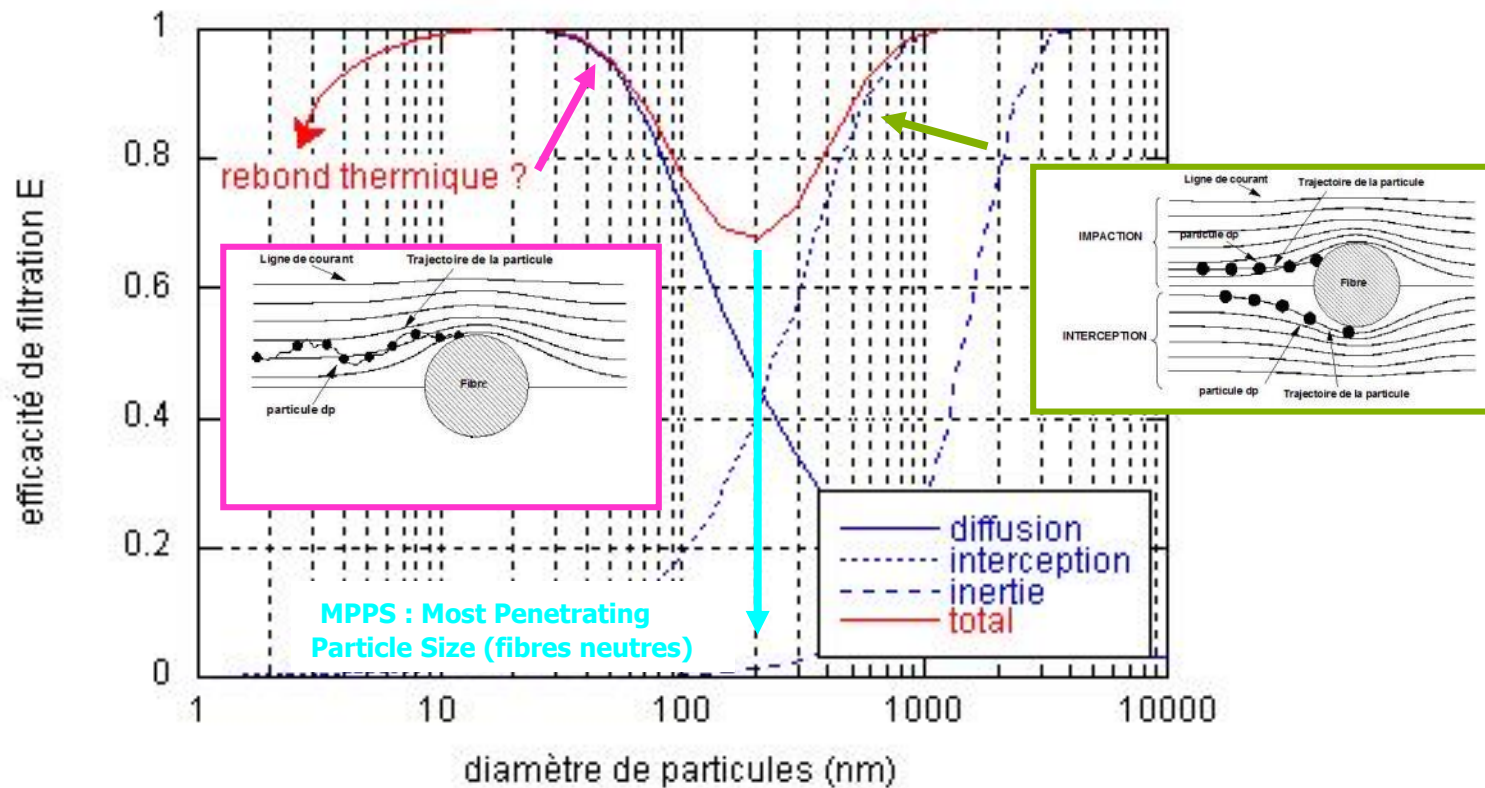
**Les barrières disponibles** (par ordre décroissant d'efficacité) :



- ❖ les systèmes clos et conteneurs étanches,
- ❖ les enceintes ventilées en dépression,
- ❖ les locaux mis en dépression et pourvu d'un sas d'accès,
- ❖ les dispositifs de captage localisés.

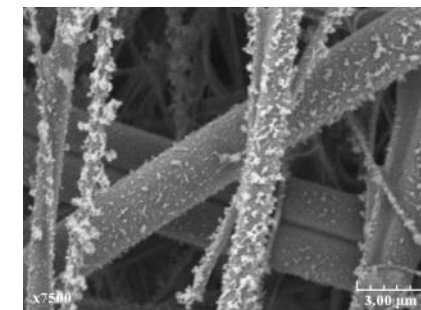
# La filtration de l'air des lieux de travail

- Filtrer l'air des lieux de travail avant rejet à l'extérieur :



**!!! L'efficacité des filtres à fibres augmente lorsque la taille des particules diminue (mouvement brownien).**

➔ Dès lors que la taille des nanomatériaux est  $> 1$  nm, leur capture par des médias fibreux est réalisable.



Nanoparticules de carbone récoltées sur un filtre HEPA

Utiliser des **filtres à fibres à air à très haute efficacité (HEPA) de classe supérieure à H 13**, selon la norme EN 1822-1 (**!!!** colmatage des filtres)

# La protection individuelle

## ● Employer des équipements de protection respiratoire

➔ **Appareil de protection respiratoire filtrant ou isolant, selon la durée et la nature des travaux**

**Travaux peu exposants** (nettoyage d'un réacteur, transvasement d'une suspension liquide, etc.)

➔ **appareil filtrant (filtre anti-aérosols de classe 3)**

- Durée inférieure à 1 heure : appareil à ventilation libre
- Durée supérieure à 1 heure : appareil à ventilation assistée (demi-masque (TM3 P), masque complet (TM3 P) ou cagoule (TH3 P))

**Travaux exposants** (déconditionnement de nanopoudres, intervention sur une fuite, etc.)

➔ **appareil isolant** à adduction d'air comprimé : masque, cagoule ou combinaison

Masque complet équipé de filtre P3



Demi-masque équipé de filtre P3



### Vigilance !!!



- ❖ Fuites au visage
- ❖ Lieux et temps pour l'équipement et le dés-équipement

# La protection individuelle

- **Employer des équipements de protection cutanée**

- ➔ **Porter un vêtement à usage unique** (une combinaison à capuche ou une blouse) **contre le risque chimique de type 5**, avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, dépourvu de plis ou de revers et muni de poches à rabats.

- ➔ Porter des **gants étanches et jetables\*** (nitrile ou vinyle), des manchettes et des lunettes équipées de protections latérales.



\*2 paires de gants superposées si l'exposition est prolongée ou répétée

# Les mesures organisationnelles

- **Délimiter, signaler et restreindre l'accès de la zone de travail**

- Apposer un pictogramme indiquant la présence de nanomatériau

- **Stocker les produits dans des contenants étanches, fermés et étiquetés**

- **Nettoyer régulièrement les équipements, les outils et les surfaces de travail**

- Nettoyer à l'aide de linges humides ou d'un aspirateur industriel équipé de filtres à air à très haute efficacité, de classe H (norme NF EN 60335-2-69)

- **Traiter les déchets de nanomatériaux**

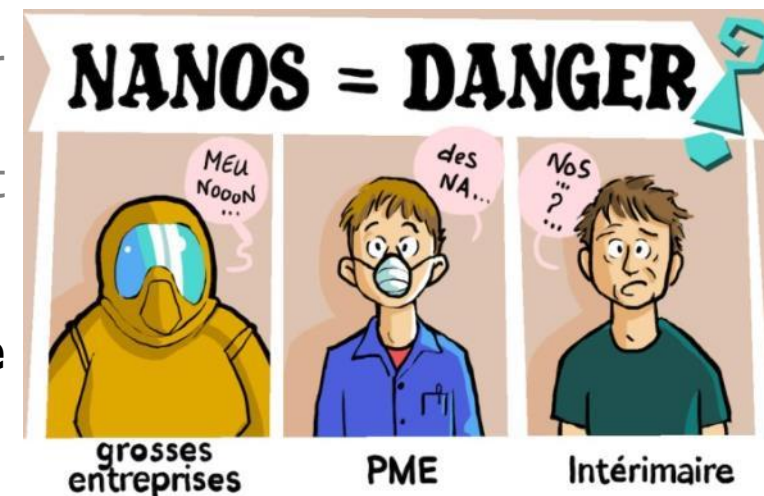
- Collecter au plus près des postes de travail
- Conditionner dans des emballages fermés et étanches
- Mentionner la présence de nanomatériaux (« contient nanomatériaux »)
- Éliminer par recyclage, par incinération ou par enfouissement dans une installation de stockage





# Les mesures organisationnelles

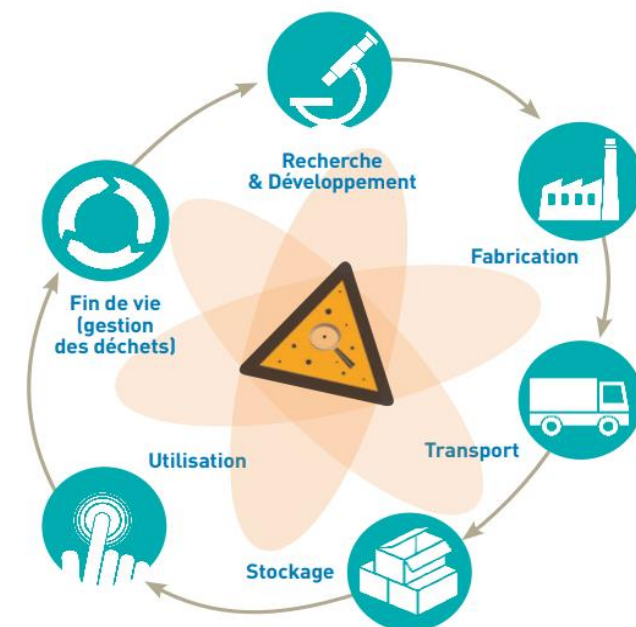
- **Respecter des mesures d'hygiène strictes**
  - Séparer les lieux de travail des zones de vie et organiser la circulation des personnes et des équipements
  - Assurer le nettoyage des vêtements de travail (informer l'entreprise prestataire en charge de cette opération)
  - Mettre à disposition des douches et lave-mains permettant la décontamination des régions cutanées exposées
- **Procéder régulièrement à un entretien et à une maintenance des installations**
- **Rédiger et diffuser des procédures d'intervention lors d'incidents ou d'accidents**
- **Former et informer les salariés exposés sur les risques et les mesures de prévention en l'état des connaissances**
- **Assurer la traçabilité de l'exposition des salariés**



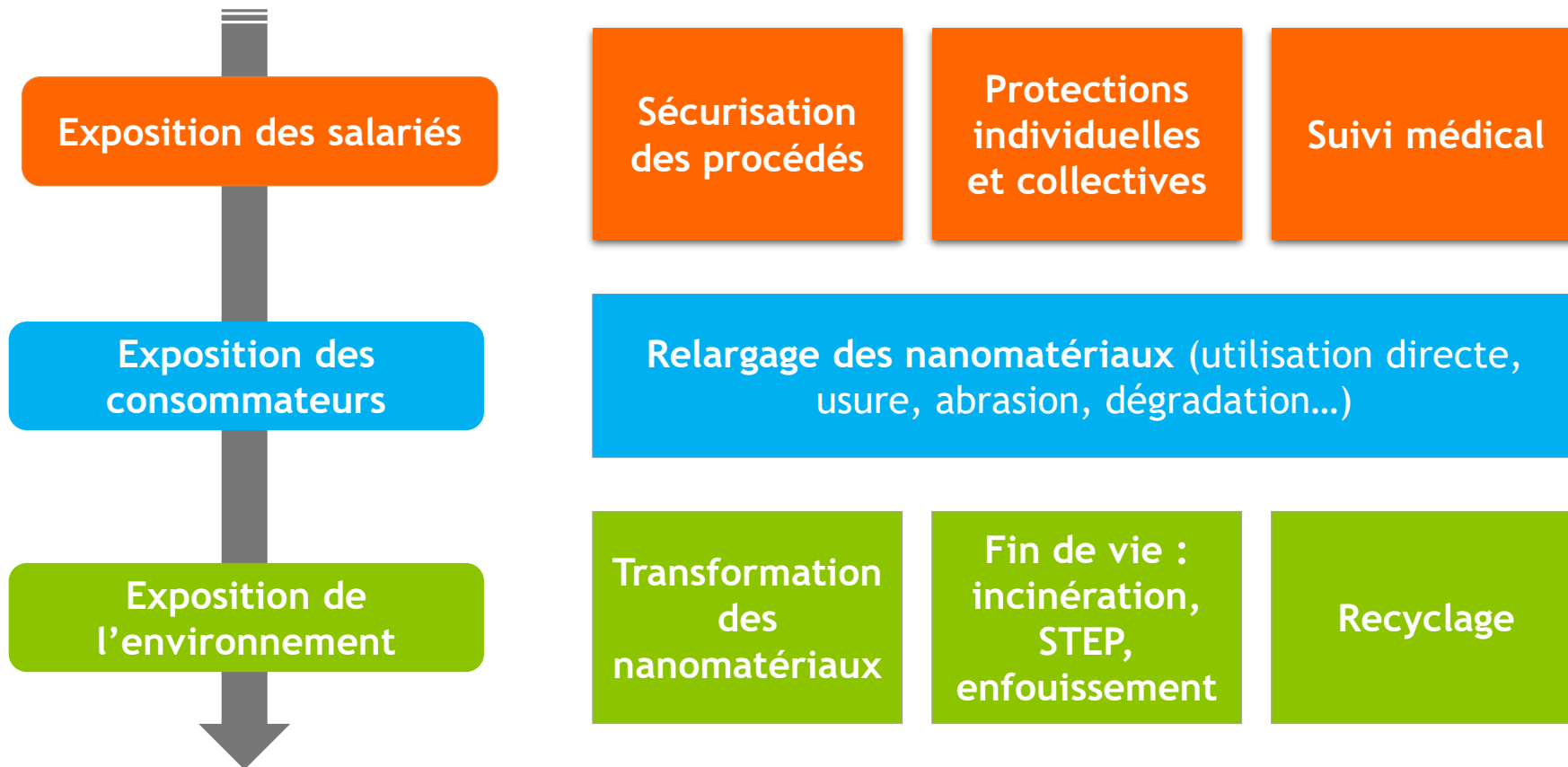
# Conclusion & perspectives

# Conclusion

- **Des situations d'exposition professionnelle aux nanomatériaux existent mais peu de données sont disponibles**
- Compte tenu de nombreuses inconnues, il convient de prendre **des mesures de limitation des expositions professionnelles** (« **ne pas attendre pour agir** »)
- L'instauration de procédures de prévention est nécessaire **tout au long du cycle de vie des produits**
- Il importe de privilégier **la protection collective et la protection intégrée aux procédés** : isoler les procédés de travail, capter les nanomatériaux à la source, filtrer l'air des lieux de travail, etc.



# Conclusion



# Perspectives

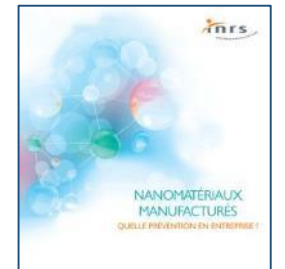


## Suivre l'avancée des connaissances :

- ⇒ Résultats des études toxicologiques, en particulier des études **portant sur les effets à long terme par inhalation**
- ⇒ Recommandations en termes de **valeurs limites d'exposition professionnelle**
- ⇒ Travaux visant à **mieux connaître les expositions** : métrologie, stratégie de mesure, etc.
- ⇒ Travaux sur **l'efficacité des moyens de protection collective et individuelle** (influence des fuites, des phénomènes aérauliques, facteurs de protection, etc.)

# Exemples de publications INRS

- « Les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention », ED 6050, 2012
- « Nanomatériaux : définition, identification et caractérisation des nanomatériaux et des expositions professionnelles associées », HST 256, 2019
- « Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise », ED 6174, 2014
- « De la production au traitement des déchets de nanomatériaux manufacturés », ED 6331, 2019
- « Nanomatériaux : ventilation et filtration de l'air des lieux de travail », ED 6181, 2014
- « Nanomatériaux manufacturés : quelle prévention en entreprise ? », ED 6309, 2018
- « Dioxyde de titane nanométrique : de la nécessité d'une valeur limite d'exposition professionnelle », NT 36, 2016
- « Utilisation du dioxyde de titane nanométrique : cas de la filière BTP », ND 2367, 2012
- « Les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030. Conséquences en santé et sécurité au travail dans les petites entreprises en France », VEP 2, 2016





Notre métier, rendre le vôtre plus sûr  
Merci de votre attention



[www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

YouTube



in.