

# Les nanomatériaux

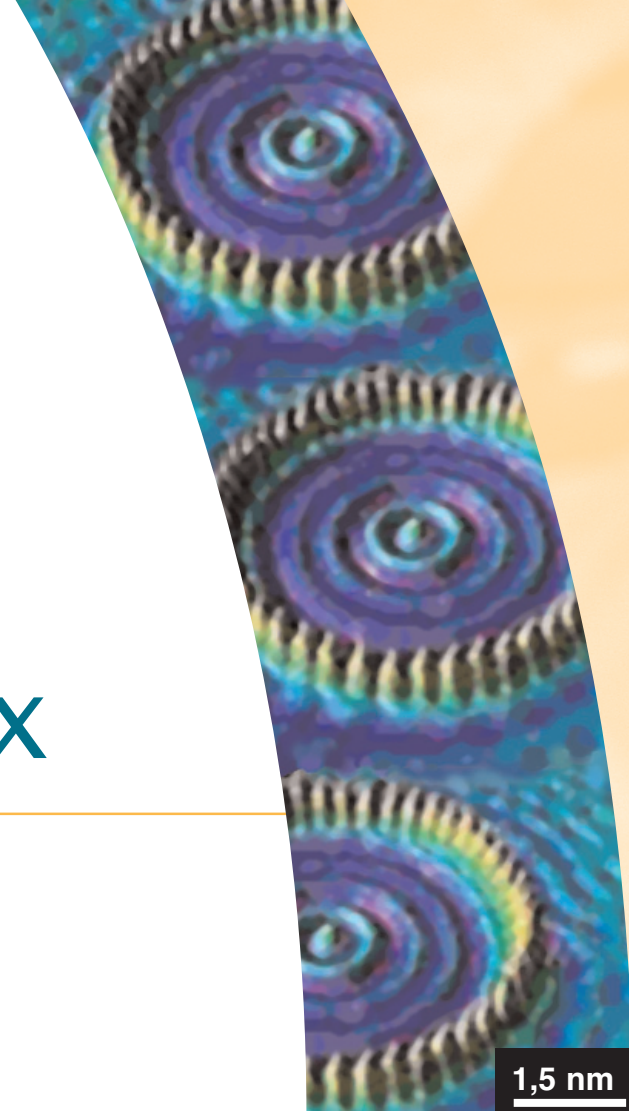
## Sécurité au travail

- **Avis de l'Afsset**
- **Rapport d'expertise collective**
- **Annexes**



agence française de **sécurité sanitaire**  
de l'environnement et du travail

Juillet 2008



**Le Directeur général par intérim**

Maisons-Alfort, le 11 juillet 2008

## AVIS

### de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

**Relatif aux « nanomatériaux et à la sécurité au travail »**

Saisine Afsset n° 2006/006

---

L'Afsset a pour mission de contribuer à assurer la sécurité sanitaire dans le domaine de l'environnement et du travail et d'évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter. Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque.

### **Présentation de la question posée**

En réponse à une première saisine de ses ministères de tutelle en 2005, l'Afsset a réalisé un recueil d'informations scientifiques sur les caractéristiques, les applications et la toxicité des nanomatériaux. Dans la continuité de ces travaux, l'Afsset a été saisie le 29 juin 2006 par la Direction générale de la santé, la Direction de la prévention de la pollution et des risques, ainsi que par la Direction générale du travail afin de :

- obtenir des informations sur les procédures d'évaluation des dangers des substances produites en milieu industriel,
- réaliser une synthèse des évaluations des risques existantes et des moyens mis en œuvre pour garantir la protection des travailleurs,
- faire des recommandations de mesures appropriées pour garantir la protection des travailleurs et des populations riveraines susceptibles d'être exposés à des nanomatériaux manufacturés.

La demande d'expertise « nanomatériaux et sécurité au travail » des ministères à l'Afsset concernait exclusivement les travailleurs potentiellement exposés aux nanomatériaux manufacturés, ainsi que les populations riveraines des établissements employeurs. L'exposition de la population générale n'a donc pas été considérée dans ces travaux.

## Contexte scientifique

Les nanomatériaux et les nanotechnologies représentent un domaine de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ce développement extrêmement rapide implique cependant l'exposition potentielle aux nanomatériaux manufacturés d'une population plus importante, pour les travailleurs en milieu industriel, dans les laboratoires de recherche, ou pour les populations riveraines de ces installations. Or, si les avancées scientifiques et technologiques, ainsi que les propriétés biologiques et physico-chimiques dans ce domaine sont largement traitées lors de publications scientifiques toujours plus abondantes, bon nombre d'interrogations subsistent autour des risques pour la santé des personnes et de l'environnement. En effet, l'insuffisance de données épidémiologiques et toxicologiques, ainsi que les moyens métrologiques encore limités ne permettent pas de mener actuellement une évaluation exhaustive des risques potentiels liés aux nanomatériaux manufacturés.

Les nanomatériaux sont composés de structures dont au moins une des dimensions varie entre 1 et 100 nanomètres (nm) - 1 nm est 1 milliard de fois plus petit qu'un mètre. -, leur conférant ainsi des propriétés physico-chimiques tout à fait particulières. Les nanomatériaux considérés sont dits manufacturés car ils sont fabriqués intentionnellement dans un cadre industriel ou au cours d'activités de recherche. Ils sont à distinguer de l'ensemble des particules de tailles inférieures à 100 nm issues à la fois du milieu ambiant naturel ou de divers processus industriels ou domestiques non destinés à la fabrication ou à l'utilisation de nanomatériaux.

## Organisation de l'expertise

L'Afsset a confié au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » l'instruction de cette saisine le 24 octobre 2006. Ce dernier a mandaté un groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » pour la réalisation des travaux d'expertise.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité. Dans ce cadre, les déclarations publiques d'intérêt des experts et des scientifiques de l'Afsset chargés du secrétariat scientifique ne présentent pas de risque de conflit d'intérêts.

Le groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » a statué le 21 mars 2007 sur les objectifs de la saisine ainsi que sur un plan de travail. Il s'est réuni ensuite à trois reprises entre septembre 2007 et février 2008. Le rapport des travaux du groupe de travail, incluant ses conclusions et des propositions de recommandations a été présenté au CES « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » le 29 avril 2008. Celui-ci a validé et adopté en séance la synthèse d'expertise reprenant les principales conclusions et recommandations du groupe de travail.

## Avis et recommandations

### Résultats de l'expertise du groupe de travail :

L'Afsset est en accord avec l'ensemble des résultats de l'expertise, les conclusions et les recommandations mentionnés dans le rapport du groupe de travail, et préconise leur mise en œuvre.

Ainsi, l'Afsset considère que les analyses rigoureuses, par le groupe d'experts, de la littérature nationale et internationale ont permis d'identifier des dangers potentiels pour l'homme et l'environnement liés à l'exposition aux nanomatériaux manufacturés. L'exposition peut avoir lieu par voie cutanée, par ingestion ou plus fréquemment, par inhalation. Les dangers identifiés reposent sur : la mise à jour des données sur la toxicité humaine des nanomatériaux (effets notamment pulmonaires, cutanés, oculaires, vasculaires, digestifs...), la génotoxicité, le danger d'explosion, et sur les données actuellement disponibles en matière d'écotoxicité des nanomatériaux.

Le rapport du groupe de travail fournit par ailleurs un état des lieux très complet de la capacité actuelle à évaluer et prévenir les risques potentiels liés aux nanomatériaux. L'analyse des réponses des acteurs de la recherche et de l'industrie au questionnaire de l'Afsset, notamment sur les pratiques mises en place en termes de prévention, ont confirmé les tendances issues de la littérature. Ces analyses font ressortir un certain nombre de limites :

- un manque évident d'outils métrologiques fiables pour caractériser efficacement l'exposition des travailleurs et des populations riveraines,
- une connaissance encore incomplète des effets des nanomatériaux sur la santé de l'homme,
- un nombre très faible de méthodes pour évaluer l'exposition à un poste de travail,
- les questions qui subsistent concernant l'efficacité des équipements de protection individuels pour l'ensemble des nanomatériaux (autres que le noir de carbone) et en conditions réelles d'utilisation.
- Seules quelques entreprises fournissent des informations dans leurs fiches de données de sécurité sur les propriétés spécifiques des nanomatériaux ou des conseils sur les mesures de protection à prendre pour limiter une exposition éventuelle aux nanoparticules. Il en est de même avec les laboratoires de recherche universitaire.

Compte tenu des données disponibles aujourd'hui sur les dangers potentiels des nanomatériaux et des limites précédemment identifiées notamment en termes de métrologie, l'Afsset souligne l'importance de la maîtrise de l'exposition des personnes aux nanomatériaux manufacturés.

De plus, l'attitude qui prévaut actuellement et qui est recommandée par de nombreux rapports scientifiques, tant en France qu'à l'étranger, consiste à considérer que l'inhalation de nanomatériaux est potentiellement dangereuse et à prendre des mesures pour éviter ou minimiser l'exposition des personnels ;

L'Afsset recommande ainsi la mise en œuvre des bonnes pratiques décrites dans le rapport produit par le groupe de travail. Ce document recueille d'une part, les pratiques de prévention existantes devant être appliquées *a minima* à tout type d'activité, d'un point de vue organisationnel et technique et, en particulier, celles données par les éléments du code du travail, de la prévention du risque chimique et des risques professionnels.

Au vu des incertitudes quant aux effets sanitaires des nanoparticules, il est plus prudent de déclarer les nanoparticules comme « niveau de danger inconnu » et de les manipuler avec la

même prudence que les matières dangereuses, c'est-à-dire d'appliquer les procédures de sécurité sanitaire qui sont utilisées pour diminuer l'exposition aux matières dangereuses.

D'autre part, il préconise de tenir compte des éléments de prévention liés au risque d'utilisation de nanomatériaux émis dans des rapports français et les guides de bonnes pratiques étrangers.

En outre, le travail des experts fait référence aux éléments de l'analyse de risque qui doivent figurer pour l'élaboration d'un dossier « recommandations et sécurité » destiné à accompagner la mise en œuvre d'une nouvelle installation ou d'un nouveau projet en rapport avec les nanomatériaux.

Les principes de « Nano-Sécurité » développés par le groupe d'experts afin de prévenir spécifiquement les risques potentiels liés aux nanomatériaux comportent :

- l'application d'une stratégie de priorité dans les mesures de prévention conformément au principe STOP (Substitution, Technologie, Organisation, Protection),
- la signalisation des risques « nano-objets » qui doit s'effectuer en fonction de deux niveaux de situation : faible ou fort risque d'aérosolisation et / ou de dispersion,
- L'archivage et la traçabilité des informations concernant l'exposition résiduelle et les conditions de travail des salariés,
- le mesurage de l'ambiance des locaux ou du personnel afin d'évaluer l'exposition résiduelle par inhalation des opérateurs aux nanomatériaux,
- le suivi médical et la formation des travailleurs nécessitant préalablement que les médecins du travail concernés soient informés des aspects spécifiques que les nanomatériaux représentent dans le domaine de la toxicologie, des modalités d'évaluation des expositions et des moyens de prévention. Ces examens médicaux pourraient constituer une source de données utiles pour la réalisation d'études épidémiologiques ultérieures.
- la mise en application des moyens de prévention conformément aux règles en vigueur relatives au transport des marchandises dangereuses (catégorie de matières faiblement toxiques à très toxiques).

Par ailleurs, l'Afsset mentionne qu'elle ne dispose pas à ce jour de données relatives à l'exposition des populations riveraines.

#### Orientations préconisées par l'Afsset

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont mis en évidence une forte implication des laboratoires de recherche autour des problématiques sanitaires potentiellement induites par les nanomatériaux. De nombreux programmes de recherche nationaux, européens et à plus grande échelle coexistent, contribuant à alimenter la connaissance sur ce sujet, mais rendant parfois difficile la communication des résultats. En accord avec les objectifs de l'OCDE, l'Afsset encourage un regroupement à l'échelle nationale des experts dans le domaine de la sécurité des nanomatériaux avec pour objectif :

- une meilleure vision de l'état d'avancement de la recherche sur les nanomatériaux appliquée à la problématique de la santé et de la sécurité au travail,
- de mutualiser et orienter les efforts de recherche en termes de toxicologie, d'épidémiologie, de métrologie et de développement des moyens de protection individuels et de préférence collectifs,



- de faciliter le développement de méthodes communes d'évaluation de l'exposition des différentes populations concernées par la conception, la fabrication ou l'utilisation des nanomatériaux manufacturés.

Comme précédemment mentionné dans le premier avis de l'agence sur les effets des nanomatériaux sur la santé de l'Homme, l'Afsset recommande de créer une base de données permettant de répertorier les principales utilisations de nanomatériaux sur le territoire français. Le règlement REACH n'étant pas spécifique aux nanomatériaux, cet outil lui serait complémentaire et constituerait un moyen de déclaration pour les acteurs concernés par l'utilisation de nanomatériaux. Les types et les quantités de nanomatériaux utilisés y seraient ainsi renseignés, ainsi que le nombre de travailleurs potentiellement exposés et les moyens de prévention mis en place.

En effet, dans l'attente de la possibilité de réalisation d'études épidémiologiques spécifique chez les travailleurs potentiellement exposés, il est indispensable de mettre en œuvre un dispositif de recensement des personnels travaillant au contact des nanomatériaux et de surveillance des conditions de travail.

L'Afsset dispose actuellement des ressources techniques et humaines pour assurer la responsabilité de la gestion de cette base de données.

Afin d'améliorer le dialogue autour des pratiques de prévention mises en place au sein des établissements producteurs ou utilisateurs de nanomatériaux manufacturés, l'Afsset encourage vivement la création d'une campagne d'information et de sensibilisation auprès des entreprises et des laboratoires dont le personnel est potentiellement exposé aux nanomatériaux. Cette campagne pourra s'appuyer sur les points suivants :

- L'importance pour les directions des établissements concernés à s'impliquer dans la mise en place, le respect et l'amélioration continue des bonnes pratiques. Ce principe d'amélioration continue est applicable à tout type et à toute taille d'établissement ;
- La nécessité d'intégrer les bonnes pratiques relatives à l'utilisation de nanomatériaux dans l'organisation et la gestion humaine appliquées à la sécurité des établissements concernés ;
- l'importance de la sensibilisation et de l'information vis-à-vis des risques chimiques en général et aux risques potentiels que représentent les nanomatériaux manipulés, en particulier dans les établissements recevant des personnels temporaires : étudiants, travailleurs occasionnels, etc. ;
- L'utilité de la participation des différents acteurs scientifiques et industriels à la réalisation d'un état des lieux exhaustif de l'utilisation des nanomatériaux en France qui permettra de réaliser une nouvelle enquête sur l'évaluation du risque nanomatériaux.

Enfin, l'Afsset s'assurera que les informations propres à l'innovation technique et à la compréhension des mécanismes du danger des nanomatériaux pour la santé humaine seront spécifiquement prises en compte dans son activité de veille scientifique et d'appui à la recherche scientifique finalisée.

**Le Directeur général par intérim**  
Henri POINSIGNON



---

## **NANOMATÉRIAUX ET SÉCURITÉ AU TRAVAIL**

Saisine n°« 2006/006 »

---

### **RAPPORT**

du groupe de travail de l'Afsset

« Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements »

**Mai 2008**

**GROUPE DE TRAVAIL :**

---

**Président :**

M. Eric GAFFET – Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), responsable du « Nanomaterials Research group »

**Membres :**

M. Daniel BLOCH – Conseiller médical pour les nanomatériaux au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA/DRT/DSP/SMR/GMR)

Mme Barbara GOUGET – Responsable « coordination scientifique » à la Direction scientifique de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA)

Mme Nathalie HERLIN-BOIME – Responsable d'équipe dans le groupe « Edifices Nanométriques » au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)

M. Bertrand HONNERT – Responsable d'étude à l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

M. Alain LOMBARD – Expert Toxicologue Indépendant

M. Mickaël RIEDIKER – Chef du groupe « Particules et santé » à l'Institut Universitaire Romand de la Santé au Travail (IURST - Suisse)

M. François TARDIF – Responsable du Laboratoire des Technologies des Traceurs au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA/DRT /LITEN DTNM)

**PARTICIPATION AFSSET**

---

**Coordination scientifique :**

M. Guillaume BOURDEL – Chargé de projet scientifique dans l'unité Agents Physiques, nouvelles technologies et grands aménagements – Afsset

M. Gilles DIXSAUT – Ancien chef de l'unité Agents Physiques, nouvelles technologies et grands aménagements – Afsset

Mme Céline DUBOIS – Chargée de projet scientifique dans l'unité Sources et procédés – Afsset

Mme Camille FEVRIER – Chargée de projet scientifique dans l'unité Agents Physiques, nouvelles technologies et grands aménagements – Afsset

Mme Aurélie NIAUDET – Chargée de projet scientifique dans l'unité Sources et procédés – Afsset

Mme Nathalie THIERIET – Chef de projet scientifique dans l'unité Agents Physiques, nouvelles technologies et grands aménagements – Afsset

**Contribution scientifique**

Mme Sandrine PHILIPPE – Chef de projet dans l'unité méthodologie et outils scientifiques –

**Secrétariat administratif :**

Mme Sophia SADDOKI – Afsset



**AUDITION DE PERSONNALITES EXTERIEURES :**

---

***Auditions menées par le groupe de travail*****Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs (FIPEC)**

Mme Nadège GAUVIN – Chargée de Mission aux Affaires Techniques et Réglementaires

M. Philippe BRUNET – Responsable Technique et Réglementaire « Production »

**Société L'OREAL**

M. Francis QUINN. – Direction Mondiale des Matières Premières et de la Recherche Avancée

M. Marc LEONARD – Pôle Recherche Sécurité – Ecotoxicologie – Sciences du Vivant

M. Eric DUFOUR – Toxicologue Senior Direction Internationale de l'Evaluation de la Sécurité

***Auditions menées par l'Afsset*****Société MICHELIN**

M. Lee WILLIAMS – Expert technique Environnement, Hygiène et Toxicologie – DPPI/EH

M. Francis PETERS – Responsable du département technique matières premières

**Société RHODIA**

M. Philippe COCHET – Responsable développement silice dans le marché pneumatique

**CONTRIBUTIONS EXTERIEURES AU GROUPE :**

---

**INRS**

Mme Nathalie GUILLEMY – Service Juridique

**INERIS**

M. Jacques BOUILLARD – Direction des risques accidentels

M. Jean-Marc LACOME – Direction des risques accidentels

Mme Corinne MANDIN – Ingénieur évaluation risques sanitaires

**INSERM**

M. Jean-Paul MORIN – Directeur de Recherche

## SOMMAIRE

<b>Synthèse d'expertise collective.....</b>	<b>7</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>13</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>14</b>
<b>Mots-clefs .....</b>	<b>15</b>
<b>Définition .....</b>	<b>15</b>
<b>Abréviations .....</b>	<b>16</b>
<b>UE : Union européenne .....</b>	<b>17</b>
<b>VLECT : valeur limite d'exposition à court terme .....</b>	<b>17</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>18</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>20</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>20</b>
<b>1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine .....</b>	<b>21</b>
1.1 Contexte.....	21
1.2 Objet.....	21
1.3 Modalités de traitement de la saisine.....	22
1.3.1 Déroulement de la saisine.....	22
1.3.2 Critères de qualité d'expertise.....	22
<b>2 Industries et laboratoires dans le domaine des nanomatériaux manufacturés.....</b>	<b>23</b>
2.1 Les industries dédiées aux nanomatériaux manufacturés .....	23
2.1.1 Panorama mondial .....	23
2.1.2 Les entreprises françaises dans le contexte mondial .....	26
2.2 Les laboratoires de recherche dédiés aux nanomatériaux manufacturés .....	37
2.2.1 Panorama mondial .....	37
2.2.2 Les laboratoires français dans le contexte mondial .....	39
<b>3 Evaluation des risques liés aux nanomatériaux .....</b>	<b>49</b>
3.1 Identification des dangers.....	49
3.1.1 Toxicité humaine .....	49
3.1.2 Ecotoxicité .....	55
3.1.3 Risque d'explosion .....	56
3.2 Evaluation de l'exposition.....	57
3.2.1 Métrologie de l'exposition.....	57

<b>3.3</b>	<b>Evaluation des risques .....</b>	<b>66</b>
3.3.1	Nécessité des évaluations de risques .....	66
3.3.2	Evaluations des risques pour les travailleurs des entreprises et des laboratoires .....	69
3.3.3	Evaluation des risques de la population riveraine.....	80
<b>4</b>	<b>Enquêtes sur les pratiques des établissements industriels et des laboratoires .....</b>	<b>81</b>
<b>4.1</b>	<b>Enquête internationale de l'ICON .....</b>	<b>81</b>
4.1.1	Caractéristiques de l'échantillon .....	81
4.1.2	Quelques caractéristiques des établissements ayant répondu : .....	82
4.1.3	Gestion du risque hygiène, sécurité environnement : .....	83
<b>4.2</b>	<b>Enquête nationale de l'Afsset .....</b>	<b>89</b>
4.2.1	Objectifs de l'enquête.....	89
4.2.2	Méthodologie utilisée pour la conception de l'enquête .....	90
4.2.3	Avertissement au lecteur.....	91
4.2.4	Synthèse de l'analyse descriptive des retours de questionnaires .....	91
4.2.5	Interprétation des résultats de l'enquête : cas des entreprises.....	100
4.2.6	Interprétation des résultats de l'enquête : cas des laboratoires.....	114
<b>5</b>	<b>Protection des travailleurs exposés.....</b>	<b>123</b>
<b>5.1</b>	<b>Synthèse des guides de bonnes pratiques .....</b>	<b>123</b>
5.1.1	Le guide du BAUA-VCI allemand.....	123
5.1.2	Guide de bonne pratique du BSI (Institut britannique de standardisation) .....	124
<b>5.2</b>	<b>Performances des moyens de protection.....</b>	<b>127</b>
5.2.1	Performances des média de filtration fibreux.....	128
5.2.2	Efficacité des filtres de conditionnement de l'air, cartouches de filtration des masques, demi-masques vis-à-vis des nanoaérosols .....	131
5.2.3	Efficacité des vêtements de protection vis-à-vis des nanoaérosols .....	132
5.2.4	Efficacité des gants vis-à-vis des nanoaérosols (milieu non liquide).....	133
<b>6</b>	<b>Aspects réglementaires et recommandations de bonnes pratiques .....</b>	<b>134</b>
<b>6.1</b>	<b>Aspects réglementaires et juridiques .....</b>	<b>134</b>
<b>6.2</b>	<b>Principes de prévention du risque et analyse de risques (NanoSécurité) .....</b>	<b>135</b>
6.2.1	Principes de prévention du risque.....	135
6.2.2	Analyse de risques .....	137
<b>6.3</b>	<b>Nano-Sécurité.....</b>	<b>138</b>
6.3.1	Principe STOP (appliquer les stratégies de contrôles hiérarchiques) .....	138
6.3.2	Métrologie - Mesurage .....	143
6.3.3	Formation à la sécurité spécifique aux nanomatériaux.....	143
<b>6.3.4</b>	<b>Signalisation du risque .....</b>	<b>143</b>
6.3.4	Traçabilité et archivage des informations.....	144
6.3.5	Suivi médical .....	144
6.3.6	Transports sur la voie publique, à l'intérieur du site industriel et/ou de l'implantation scientifique : .....	145
<b>7</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>146</b>
<b>7.1</b>	<b>Livres.....</b>	<b>146</b>
<b>7.2</b>	<b>Rapports .....</b>	<b>146</b>
<b>7.3</b>	<b>Articles, Proceeding .....</b>	<b>147</b>

<b>7.4</b>	<b>Législations et réglementations .....</b>	<b>150</b>
<b>7.5</b>	<b>Références électroniques .....</b>	<b>150</b>

---

**Synthèse d'expertise collective**

---

## **EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS**

**Relatives aux nanomatériaux et à la sécurité au travail  
(Nano II)  
Saisine Afsset n°« 2006/006 »**

---

Ce document synthétise les travaux du groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » et présente les compléments et recommandations du Comité d'Experts Spécialisés « agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements »

---

### **Présentation de la question posée**

En réponse à une première saisine de ses ministères de tutelle en 2005, l'Afsset a réalisé un recueil d'informations scientifiques sur les caractéristiques, les applications et la toxicité des nanomatériaux. Dans la continuité de ces travaux, l'Afsset a été saisie le 29 juin 2006 par la Direction Générale de la Santé, la Direction de la Prévention de la Pollution et des Risques, ainsi que par la Direction Générale du Travail afin de :

- obtenir des informations sur les procédures d'évaluation des dangers des substances produites en milieu industriel,
- réaliser une synthèse des évaluations des risques existantes et des moyens mis en œuvre pour garantir la protection des travailleurs
- faire des recommandations de mesures appropriées pour garantir la protection des travailleurs et des populations riveraines susceptibles d'être exposés à des nanomatériaux manufacturés.

La population générale n'est pas concernée par ces travaux.

### **Contexte scientifique**

Les nanomatériaux et les nanotechnologies représentent un domaine de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ce développement extrêmement rapide implique cependant l'exposition potentielle aux nanomatériaux manufacturés d'une population plus importante, pour les travailleurs en milieu industriel, dans les laboratoires de recherche (environ 7.000 travailleurs pour l'ensemble du personnel des laboratoires, et 3270 travailleurs en production industrielle), ou pour les populations riveraines de ces installations. Or, si les avancées scientifiques et technologiques, ainsi que les propriétés biologiques et physico-chimiques dans ce domaine sont largement traitées lors de publications scientifiques toujours plus abondantes, bon nombre d'interrogations subsistent autour des risques pour la santé des personnes et de l'environnement. En effet, l'insuffisance de données épidémiologiques et toxicologiques, ainsi que les moyens métrologiques encore limités ne permettent pas de mener

actuellement une évaluation exhaustive des risques potentiels liés aux nanomatériaux manufacturés.

Les nanomatériaux sont composés de structures dont une des dimensions varie entre 1 et 100 nm, leur conférant ainsi des propriétés physico-chimiques tout à fait particulières. Les nanomatériaux considérés dans le rapport du groupe de travail sont dits manufacturés car ils sont fabriqués intentionnellement dans un cadre industriel ou dans la recherche. Ils sont à distinguer de l'ensemble des particules de tailles inférieures à 100 nm issues à la fois du milieu ambiant naturel ou de divers processus industriels ou domestiques.

## Organisation de l'expertise

L'Afsset a confié au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » l'instruction de cette saisine le 24 octobre 2006. Ce dernier a mandaté un groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » pour la réalisation des travaux d'expertise.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

Le groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » a statué le 21 mars 2007 sur les objectifs de la saisine ainsi que sur un plan de travail. Il s'est réuni ensuite à trois reprises entre septembre 2007 et février 2008. Le rapport des travaux du groupe de travail, incluant ses conclusions et des propositions de recommandations a été présenté au CES « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » le 29 avril 2008.

## Description de la méthode

Pour répondre à la question posée, les experts se sont appuyés sur la littérature scientifique nationale et internationale disponible. Une étude bibliographique réalisée selon des critères stricts et habituels de qualité (comité de lecture, rapporteurs scientifiques, etc.) a permis de sélectionner notamment :

- différentes études de terrains réalisées en France et à l'étranger (NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health - Institut National pour la Sécurité et la Santé au Travail)...);
- des enquêtes sur les pratiques industrielles associées aux nanomatériaux, d'une part, internationale avec celle de l'ICON (International Council of Nanomaterials – Conseil International des Nanomatériaux) et d'autre part, nationale réalisée par l'Afsset et menée auprès de laboratoires de recherche et d'établissements industriels français ;
- des travaux de recherche menés à l'Ineris sur l'explosivité des nanomatériaux à la demande de l'Afsset dans le cadre de cette saisine.
- des guides de bonnes pratiques publiés en Allemagne (Baua-vci) et au Royaume-Uni (BSI – British Standards Institution - Institut Britannique de Normalisation)
- le premier rapport de l'Afsset sur les effets des nanomatériaux sur la santé de l'homme et sur l'environnement.



Cette analyse a été enrichie par une enquête de l'Afsset sous forme d'un questionnaire aux industriels et laboratoires concernés par la production ou l'étude de nanomatériaux. Le questionnaire s'est notamment intéressé aux types et quantités de nanomatériaux utilisés ainsi qu'aux pratiques de protection mises en œuvre pour les personnels exposés. La création de la base de données associée ainsi que le travail d'analyse statistique ont été confiés à l'Afsset. Le groupe de travail a contribué à l'exploitation et l'interprétation des résultats de l'analyse statistique, en ayant accès si nécessaire aux différents questionnaires rendus anonymes.

En outre, l'audition de différents producteurs et utilisateurs de nanomatériaux a complété cette enquête. Ainsi, la Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs (FIPEC), la société L'Oréal (auditions menées par le groupe de travail), les sociétés Michelin et Rhodia (auditions menées par l'Afsset) ont été entendus. De plus, les experts du groupe de travail ont pu s'appuyer sur les résultats fournis par les 37 sociétés et laboratoires ayant répondu au questionnaire.

## Résultat de l'expertise collective

Les travaux d'expertise, les conclusions et les recommandations du groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » ont été soumis au CES « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » sous forme d'un rapport. Ce document et la présente synthèse d'expertise collective ont été adoptés par le comité d'experts spécialisé lors de la séance du 29 avril 2008, après prise en compte des observations et suggestions émises en séance. Le CES a fait part de cette adoption à la direction générale de l'Afsset.

## Conclusions et recommandations de l'expertise collective

L'analyse rigoureuse de la littérature scientifique par le groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » a permis d'identifier des dangers pour l'homme et l'environnement liés à l'exposition aux nanomatériaux manufacturés. L'exposition peut être cutanée, par ingestion ou la plus fréquente, par inhalation. Les dangers identifiés reposent sur :

- la mise à jour des données sur la toxicité humaine des nanomatériaux (effets notamment pulmonaires, cutanés, oculaires, vasculaires, digestifs...),
- la génotoxicité,
- le danger d'explosion,
- les résultats actuels sur l'écotoxicité des nanomatériaux.

Les travaux du groupe de travail permettent également de mettre en évidence les problèmes liés à l'évaluation de l'exposition des travailleurs. Ils soulignent ainsi les difficultés métrologiques pour caractériser de manière pertinente l'atmosphère d'exposition d'un opérateur vis-à-vis des nanoparticules et proposent une méthodologie spécifique.

Concernant l'évaluation d'éventuels risques sanitaires encourus par les populations riveraines des sites industriels et des centres de recherche, les éléments d'informations sont à ce jour encore trop lacunaires pour que le groupe de travail ait pu se prononcer sur le sujet.

L'évaluation en laboratoire de la performance des moyens de protection actuels dans leur capacité à éviter la pénétration des particules de graphite de taille nanométrique, montre que les filtres qualifiés de quelques micromètres jusqu'à 150 nm, utilisés pour la filtration de l'air des locaux et les cartouches de masque se révèlent efficaces jusqu'à 2 nm. En deçà de 2 nm, aucun résultat n'est disponible vis-à-vis de l'efficacité de la filtration. En revanche, les filtres en *media* filtrant électrostatiques utilisés pour les masques ont besoin d'être requalifiés pour

l'exposition à des nanoparticules de taille d'environ 30 nm. En effet, des tests effectués sur ces filtres ont montré que la fraction de particules de noir de carbone la plus pénétrante avait cette dimension. Dans le cas des vêtements de protection, la fibre coton est à proscrire au profit des matériaux non-tissés qui donnent de meilleurs résultats. Les quantités de nanoparticules qui traversent les gants sont elles faibles mais non négligeables. Ces résultats restent cependant à confirmer en condition réelle d'utilisation (par exemple : étanchéité physique masque-utilisateur ou hygrométrie de l'atmosphère de travail).

Dans le but de rédiger un guide de bonnes pratiques, le groupe de travail a confronté les résultats de l'enquête internationale de l'ICON à ceux obtenus lors de l'enquête nationale réalisée par l'Afsset sur les pratiques de prévention des entreprises et laboratoires travaillant dans le secteur des nanomatériaux. Les experts n'ont pu conduire qu'une analyse semi-quantitative de l'enquête de l'Afsset en raison du faible taux de participation (environ 16%).

Il ressort néanmoins que les entreprises qui ont répondu à l'enquête affichent une certaine vigilance quant à la toxicité des nanomatériaux employés. Bien qu'elles mettent d'ores et déjà en œuvre des moyens organisationnels, collectifs et individuels de prévention, elles déplorent également les difficultés métrologiques et méthodologiques rencontrés pour une évaluation pertinente des risques.

Dans les laboratoires, les types de nanomatériaux manipulés sont plus variés qu'en milieu industriel, mais en quantités bien plus faibles (kilogramme vs tonne). Les mesures de protection collectives et individuelles sont davantage répandues que les mesures organisationnelles de prévention.

D'un point de vue législatif, il n'existe pas à ce jour, en France, de dispositif réglementaire relatif à la protection des opérateurs pouvant être exposés aux nanomatériaux manufacturés et plus spécifiquement aux nanoparticules. Ainsi les employeurs, qui ont l'obligation de mettre en œuvre les mesures de protection et de sécurité de leurs travailleurs, ne trouvent dans la législation française qu'une partie des éléments leur permettant d'atteindre leur obligation de résultats. Aussi, l'élaboration d'un guide de bonnes pratiques pour l'utilisation des nanomatériaux par les experts du groupe de travail fournit à l'employeur des éléments complémentaires pour répondre à ses obligations.

Les recommandations techniques et organisationnelles du groupe de travail sont présentées dans leur totalité dans le rapport d'expertise. Les grandes lignes sont présentées ci-après.

## **1) Rappels sur les principes de prévention du risque**

Il est indispensable de respecter *ad minima* les mesures de sécurité applicables à tout type d'activité, d'un point de vue organisationnel et technique et, en particulier, celles données par les éléments du code du travail, de la prévention du risque chimique et des risques professionnels.

Il est également préconisé de tenir compte des éléments de prévention liés au risque d'utilisation de nanomatériaux émis dans des rapports français et les guides de bonnes pratiques étrangers.

## **2) Analyse de risques**

Il est détaillé dans cette partie les éléments d'information concernant la nature des nanomatériaux et les procédés utilisés qui doivent figurer pour l'élaboration d'un dossier « recommandations et sécurité » destiné à accompagner la mise en œuvre d'une nouvelle installation ou d'un nouveau projet.

Il est également conseillé pour les installations existantes et/ou projets antérieurs d'effectuer une analyse de risques du poste de travail en prenant en compte les recommandations nouvellement mises en place.

Il est également rappelé que toutes les personnes susceptibles d'être exposées de façon permanente, ou occasionnelle soient prises en compte dans l'analyse de risques.

### **3) Principes de « Nano-Sécurité »**

L'application d'une stratégie de priorité dans les mesures de prévention conformément au principe STOP est recommandée :

- Substitution : soit par remplacement de la substance toxique, soit par le remplacement de sa nature physique ou l'optimisation des procédés de fabrication.
- Technologie : établir une barrière entre l'opérateur et les procédés potentiellement dangereux par utilisation de systèmes confinés statiques ou dynamiques. Les modifications technologiques se focalisent également sur les systèmes d'aspiration, les moyens de filtration à haute efficacité, le nettoyage et la décontamination des zones de travail ainsi que la gestion des déchets. Ainsi il est recommandé d'intégrer des mesures de protection le plus en amont possible, lors de la conception du procédé.
- Organisation : réduire autant que faire se peut les interactions du personnel avec les nanomatériaux, élaborer des plans d'opération en mode normal et accidentel, développer la formation continue des opérateurs aux risques chimiques et aux risques spécifiques aux nanomatériaux et imposer le port d'appareils respiratoires si besoin est.
- Protection : les recommandations sur les équipements de protection individuel détaillent les équipements et les bonnes pratiques constituant le dernier recours contre le risque professionnel dans le cas où les autres mesures protection ne suffisent pas à atteindre un niveau d'exposition acceptable. Il s'agit alors d'un complément protection et non d'un remplacement.

En l'absence de normes spécifiques, la signalisation des risques « nano-objets » devrait s'effectuer en fonction de deux niveaux de situation :

- situation à faible risque d'aérosolisation et / ou de dispersion,
- situation à fort risque d'aérosolisation et / ou de dispersion.

A ce titre, il est souhaitable qu'un pictogramme de signalisation universel soit adopté

L'établissement concerné devra assurer la traçabilité et l'archivage des informations concernant l'exposition résiduelle et les conditions de travail des salariés, vis-à-vis du risque « nano-objets » par l'intermédiaire d'une fiche d'exposition individuelle, établie pour toute personne potentiellement exposée. Un double de cette fiche sera transmis au service médical et sera conservée dans le cadre du suivi des opérateurs concernés.

Afin d'évaluer l'exposition résiduelle par inhalation des opérateurs aux nanomatériaux et dans la mesure des moyens de métrologie disponible, il sera effectué des mesurages de l'ambiance des locaux ou du personnel en fonction de l'analyse de risque. Ces mesurages viseront à bien distinguer les nanomatériaux manufacturés émis dans les atmosphères de travail du bruit de fond ambiant et à caractériser aussi précisément que possible. En outre, la recherche d'indicateurs pour d'autres voies de contaminations est préconisée.

Le suivi médical et la formation des travailleurs nécessitent préalablement que les médecins du travail concernés soient informés des aspects spécifiques que les nanomatériaux représentent dans le domaine de la toxicologie, des modalités d'évaluation des expositions et des moyens de prévention.

Enfin, concernant les transports sur la voie publique et/ou à l'intérieur du site industriel ou de l'implantation scientifique, les dispositions de prévention se rapprocheront des règles en vigueur relatives au transport des marchandises dangereuses (catégorie de matières faiblement toxiques à très toxiques). En particulier, le principe de double enveloppe sera à mettre en œuvre après analyse de la quantité et de la capacité d'aérosolisation et / ou de dispersion, des nanomatériaux. Il conviendra notamment de relativiser ces mesures en fonction de la quantité de nanomatériaux à transporter.

Maisons-Alfort, le 29 avril 2008,

Au nom des experts du CES « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements »,

**Le Président du CES**



## Résumé

---

Le marché des nanomatériaux manufacturés, c'est-à-dire fabriqués intentionnellement dans un cadre industriel, est en pleine expansion mondiale. Cependant, une évaluation exhaustive des risques potentiels liés à ces nano-objets est difficilement réalisable. En effet, il existe à ce jour peu de données épidémiologiques et toxicologiques, et les moyens métrologiques restent encore limités.

Dans ce contexte, l'expertise réalisée par l'Afsset vise à :

- réunir des informations sur les procédures d'évaluation des dangers des nanomatériaux produits en milieu industriel,
- réaliser une synthèse des évaluations de risques existantes et des moyens mis en œuvre pour garantir la protection des opérateurs,
- faire des recommandations de bonnes pratiques appropriées pour la protection des travailleurs et des populations riveraines susceptibles d'être exposés à des nanomatériaux manufacturés.

Un groupe de travail a été mis en place pour la réalisation des travaux d'expertise. Leur analyse a été enrichie par une enquête sous la forme d'un questionnaire aux industriels et laboratoires concernés par la production ou l'étude de nanomatériaux, et complétée par l'audition de différents utilisateurs de nanomatériaux manufacturés.

L'étude de la littérature scientifique a permis d'identifier des dangers potentiels, liés à l'exposition aux nanomatériaux manufacturés, pour l'homme et pour l'environnement.

Dans le cadre professionnel, ce rapport préconise la mise en place d'une méthodologie adaptée pour chaque nanomatériau manufacturé. Il s'agit ainsi de caractériser de manière pertinente l'atmosphère d'exposition d'un opérateur vis-à-vis des nanoparticules manufacturées.

L'évaluation en laboratoire de la performance des moyens de protection actuels a par ailleurs fait apparaître certaines disparités et limites de protection selon la nature et le type de matériau employé. Ces résultats restent cependant à confirmer en condition réelle d'utilisation. L'étude d'éventuels risques sanitaires encourus par les populations riveraines des sites industriels et des centres de recherche sont à ce jour encore trop lacunaires pour que le groupe de travail ait pu se prononcer sur le sujet.

**Enfin, l'Afsset a élaboré un guide de bonnes pratiques offrant des éléments complémentaires à la réglementation en vigueur pour répondre aux obligations de l'employeur en matière de protection des salariés.**

---

## Abstract

---

The market for manufactured nanomaterials, i.e. those intentionally produced in an industrial setting, is expanding fast on a worldwide scale. However, it is difficult to perform an exhaustive assessment of the potential risks related to these nano-objects, since, to date, few epidemiological or toxicological data are available and measurement methods are still limited.

Against this background, the expert assessment conducted by Afsset aims to:

- Pool information relative to procedures for the assessment of the hazards of nanomaterials produced industrially,
- Draw up a synopsis of existing risk assessments and the methods and resources deployed to guarantee operator protection,
- Recommend appropriate good practices for the protection of workers and local residents liable to be exposed to manufactured nanomaterials.

A working group has been set up to conduct the expert assessment. To carry out their analysis, they were also able to draw on a survey in the form of a questionnaire distributed to manufacturers and laboratories concerned by nanomaterial production or studies, and supplemented by interviews with various users of manufactured nanomaterials.

A study of the scientific literature led to identification of the potential hazards related to exposure to manufactured nanomaterials, both for humans and for the environment.

In the occupational context, this report recommends the implementation of an appropriate methodology for each manufactured nanomaterial. The aim is therefore to specifically characterise the operator exposure atmosphere with respect to manufactured nanomaterials.

Laboratory assessment of the performance of current protective methods has also revealed a number of disparities and protection limitations depending on the nature and type of material used. However, these results are still to be confirmed in real use conditions.

Studies concerning any health risks run by populations living close to industrial sites and research centres are still insufficient for the working group to be able to reach any conclusion in this area.

**Finally, Afsset has drawn up good practice guidelines supplementing the current regulations in order to meet employer obligations in terms of worker protection.**



---

**Mots-clefs**

---

Nanomatériaux, sécurité au travail, évaluation de risques, dangers, exposition, protection, réglementation, bonnes pratiques

---

**Définition**

---

Les nanomatériaux sont composés de structures dont au moins une des dimensions varie entre 1 et 100 nm, leur conférant ainsi des propriétés physico-chimiques tout à fait particulières.

Les nanomatériaux considérés dans le rapport du groupe de travail sont dits manufacturés car ils sont fabriqués intentionnellement dans un cadre industriel ou de recherche.

Ils sont à distinguer de l'ensemble des particules de tailles inférieures à 100 nm issues à la fois du milieu ambiant naturel ou de divers processus industriels ou domestiques.

---

## Abréviations

---

AAS : atomic absorption spectrometer  
ADN : acide désoxyribonucléique  
ALARA: as low as reasonably achievable  
ANR : Agence nationale de la recherche  
All : Agence pour l'innovation industrielle  
BAM : Baryum magnesium aluminate  
BEI : Banque européenne d'investissement  
BET: Mesure de la surface spécifique (Brunauer, Emmett et Teller)  
BGIA : Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz  
CAT: terbium magnesium hexa-aluminate  
CE : Communauté européenne  
CEA : Commissariat à l'énergie atomique  
CIRC : Centre international de recherche sur le cancer  
CMR : cancérigène, mutagène, nuisible à la reproduction  
CNC : compteur à noyaux de condensation  
CNRS : Centre national de la recherche scientifique  
CPER : contrat de plan Etat-région  
CVD : chemical vapor deposition  
DGA : Délégation générale pour l'armement  
EDTA: acide éthylène-diamine-tétraacétique  
ELPI : electrical low pressure impactor  
EPI : équipement de protection individuelle  
ERA : espace européen de la recherche  
FDS :fFiche de données de sécurité  
FEMTO : Franche-Comté électronique, mécanique, thermique et optique  
FMPS : fast mobility particle sizer spectrometer  
FNS : Fondation nationale pour la science  
FRT : Fonds de la recherche et de la technologie  
GDR : groupement de recherche  
GHS: global system harmonization  
HSE: health and safety executive / hygiène, sécurité environnement  
ICPMS: inductively coupled plasma mass spectrometer  
IEMN : Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie  
Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale  
IOTA : Institut d'optique théorique et appliquée  
IRM: imagerie par résonance magnétique  
LAAS : Laboratoire d'architecture et d'analyse des systèmes  
LETI : Laboratoire d'électronique et de technologies d'instrumentation

MBE : molecular beam epitaxy  
MEB : microscope électronique à balayage  
MET : microscope électronique à transmission  
MPPS : maximum penetrating particle size  
Minefi : Ministère de l'économie, des finances et de l'emploi  
MWCNT : multi walled carbon nanotube, en français, nanotubes multi-paroi (NMP)  
NSAM : nanoparticle surface area monitor  
NTC : nanotube de carbone  
OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques  
OMNT : Observatoire des micro et nano technologies  
OMVPE : organometallic vapor phase epitaxy  
PCRD : Programme cadre de recherche et développement technologique  
PME : petite et moyenne entreprise  
PN : particule nanostructurée  
PRC : Programme de recherches coordonnées  
PSM : Poste de sécurité microbiologique  
PVC : polychlorure de vinyl  
PVD : physical vapour deposition  
REACH : registration, evaluation and authorization of chemicals  
RMNT : Réseau français de recherche de soutien au développement de projets en micro et nano - technologies  
RNMP : réseau nouveaux matériaux et procédés  
RSFF : risk sharing finance facility : « facilité recherche »  
RTB : recherche technologique de base  
R&D : recherche et développement  
R3N : réseau national en nanosciences et nanotechnologies  
SC : département « sciences chimiques » (CNRS)  
SCCP : scientific committee on consumer products  
SdV : département « sciences du vivant » (CNRS)  
SPM : département « sciences physiques et mathématiques » (CNRS)  
SMPS : scanning mobility particle sizer  
SWCNT single walled carbon nanotube, en français, nanotubes simple paroi (NSP)  
ST2I : département « Sciences et technologies de l'information et de l'ingénierie » (CNRS)  
THF : Tétrahydrofurane  
TR : Terres rares  
VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle  
VME : valeur moyenne d'exposition  
UE : Union européenne  
VLECT : valeur limite d'exposition à court terme

## Liste des tableaux

Tableau 1 -Principales applications des nanomatériaux en France.....	27
Tableau 2 -Répartition des effectifs d'opérateurs industriels susceptibles d'être exposés à des nanoparticules .....	37
Tableau 3 – Détails des financements des programmes Nano à part entière (en M€).....	42
Tableau 4 –détail du financement des programmes Nano/micro indifférentiables (en M€).....	42
Tableau 5 - Nombre de nanomatériaux enregistrés selon le type d'activité exercée par les établissements et les laboratoires de recherche en lien avec ces produits. ....	48
Tableau 6 : Identification des paramètres décrivant les nanoparticules, et de leur importance en fonction de la classification de la figure précédente.....	50
Tableau 7 : Etudes ayant pris en compte l'un ou l'autre des paramètres décrivant les nanoparticules étudiées. ....	51
Tableau 8 -Caractéristiques souhaitées des équipements de surveillance des nanoparticules et leurs modes de fonctionnement. ....	64
Tableau 9 –Résultats des contrôles de qualité de l'air réalisés dans l'entreprise QNL. ....	73
Tableau 10 - Classement par danger .....	75
Tableau 11 -Taux de réponses par origine géographique .....	81
Tableau 12 : Nombre d'établissements contactés rapporté aux estimations du nombre total d'établissement selon les régions.....	82
Tableau 13 : Existence d'un programme HSE « nano » en fonction des effectifs concernés .....	83
Tableau 14 : Existence d'un programme HSE « nano » en fonction de l'ancienneté dans le secteur .....	84
Tableau 15 -Nombre d'établissement ayant répondu à l'enquête, selon le secteur d'activité .....	92
Tableau 16 -Nombre d'établissements et de laboratoires de recherche ayant répondu à l'enquête selon leur effectif .....	93
Tableau 17 - Nombre d'établissements ayant répondu à l'enquête selon le nombre de personnes potentiellement exposées aux nanomatériaux .....	93
Tableau 18 -Nombre de nanomatériaux enregistrés selon le type d'activité exercée par les établissements et les laboratoires de recherche en lien avec ces produits .....	94
Tableau 19 -Classes d'activités "autres" pour les laboratoires de recherche .....	94
Tableau 20 -Répartition de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon la famille à laquelle ils appartiennent.....	95
Tableau 21 -Répartition des nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon leur dimension.....	96
Tableau 22 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon les propriétés recherchées .....	96
Tableau 23 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels par type d'application recherchée.....	97
Tableau 24 -Distribution statistique de la capacité de production des établissements industriels et des laboratoires de recherche.....	97
Tableau 25 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, par méthode de production physique .....	98

Tableau 26 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, produits par voie chimique .....	98
Tableau 27 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, produits par méthode mécanique.....	99
Tableau 28 - Répartition des nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon le procédé de transformation ou d'intégration dans le produit final utilisé .....	99
Tableau 29 - Nombre de fiches renseignées par type de nanomatériau .....	101
Tableau 30 - Principales productions de nanomatériaux .....	103
Tableau 31 - Principales productions de nanomatériaux et effectifs concernés .....	106
Tableau 32 - Mesures dans les ambiances de travail.....	108
Tableau 33 - Nombre de matériaux signalés par les établissements industriels selon l'échelle de quantités mises en œuvre .....	110
Tableau 34 - Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, par mesure possible de protection individuelle .....	111
Tableau 35 - Familles de nanomatériaux .....	114
Tableau 36 - Quantités de nanomatériaux mises en jeu.....	115
Tableau 37 : Durée moyenne de fonctionnement du processus de production des nanomatériaux dans les laboratoires de recherche en fonction de la quantité manipulée .....	117
Tableau 38 : Mise en place d'une surveillance médicale .....	118
Tableau 39 : Mesures de protection organisationnelles pour garantir la sécurité des travailleurs dans les laboratoires.....	120
Tableau 40 : Mesures de protection collectives pour garantir la sécurité des travailleurs dans les laboratoires.....	121

## Liste des figures

Figure 1 - Origine des sociétés actives dans les nanotechnologies par pays (Cientifica, 2003) .....	23
Figure 2 - Répartition mondiale des sociétés par pays .....	24
Figure 3 - Répartition des activités des sociétés .....	24
Figure 4 -Répartition européenne des petites et moyennes entreprises en fonction de 6 secteurs majeurs .....	25
Figure 5 -Facteurs limitant le développement des nanotechnologies .....	25
Figure 6 -Répartition des acteurs Nano en France .....	40
Figure 7 -Financements français dans le domaine des Nanotechnologies et Nanosciences.....	41
Figure 8 - Répartition des thèmes soutenus par le programme RMNT .....	41
Figure 9 -Importance relative des personnels des différents C'Nano et Répartition thématique des C'Nano .....	43
Figure 10 – Carte de France des implantations des centres de compétence C'nano .....	44
Figure 11 -Implantation géographique des grandes centrales technologiques.....	45
Figure 12 -Implantation et spécificités des Grandes Centrales.....	46
Figure 13 -Implantation géographique des centrales de proximité .....	46
Figure 14 : Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet / produit considéré. ....	50
Figure 15 -Différents modèles de cassettes à filtre et dispositif complet de prélèvement comportant un sélecteur de type cyclone Dorr Oliver.....	62
Figure 16 -Exemples de points de mesure possibles pour élaborer une stratégie globale de surveillance des nanoaérosols. ....	63
Figure 17 - Observations de 2 types de filtres fibreux au microscope électronique à balayage.....	128
Figure 18 - Exemple d'évolution de l'efficacité de filtration d'un filtre à fibres en fonction de la taille des particules. ....	129
Figure 19 -Performances de différents média filtrants du commerce vis-à-vis de nanoparticules de graphite.....	130
Figure 20 - Performances d'un média filtrant électrostatique d'une grande marque à différents temps de test, vis-à-vis de nanoparticules de graphite Tests réalisés en mode "Synthétique" et en mode réel : "Respirant" (source : CEA). ....	131
Figure 21 -Efficacités de différents tissus vis-à-vis d'aérosols de NaCl, d'après Huang et al.....	132
Figure 22 -Performances de différents types de tissus vis-à-vis de la diffusion de nanoparticules de graphite centrées à 30 et 80 nm. ....	133



# 1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

## 1.1 Contexte

Les nanomatériaux et les nanotechnologies représentent un domaine de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ce développement extrêmement rapide implique cependant l'exposition aux nanomatériaux manufacturés d'une population plus importante, pour les travailleurs en milieu industriel, dans les laboratoires de recherche, ou pour les populations riveraines de ces installations.

Or, si les avancées scientifiques et technologiques, ainsi que les propriétés biologiques et physico-chimiques dans ce domaine sont largement traitées lors de publications scientifiques toujours plus abondantes, beaucoup d'interrogations subsistent autour des risques pour la santé des personnes et de l'environnement.

En effet, le manque de données épidémiologiques et toxicologiques, ainsi que les moyens métrologiques encore limités ne permettent pas de mener actuellement une évaluation exhaustive des risques potentiels liés aux nanomatériaux manufacturés.

## 1.2 Objet

En réponse à une première saisine de ses ministères de tutelle en 2005, l'Afsset a réalisé un recueil d'informations scientifiques intitulé « Les Nanomatériaux - Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement ». Ce rapport d'expertise a été remis aux ministères de tutelles et rendu public par l'Afsset en juin 2006. Il portait sur :

- la typologie, les propriétés physico-chimiques, les caractéristiques toxicologiques et les effets biologiques et sanitaires des nanomatériaux,
- les domaines d'utilisation actuels et futurs de ces nanomatériaux,
- les outils métrologiques disponibles ou en cours de développement,
- les données d'exposition de la population générale et des travailleurs et notamment les paramètres pertinents permettant de les caractériser,
- les impacts sanitaires.

Dans la continuité de ces travaux, l'Afsset a été saisie le 29 juin 2006 par la Direction générale de la santé, la Direction de la prévention de la pollution et des risques, ainsi que par la Direction générale du travail (cf. annexe 1) afin de :

- obtenir des informations sur les procédures d'évaluation des dangers des substances produites en milieu industriel,
- réaliser une synthèse des évaluations des risques existantes et des moyens mis en œuvre pour garantir la protection des travailleurs,
- faire des recommandations de mesures appropriées pour garantir la protection des travailleurs et des populations riveraines susceptibles d'être exposés à des nanomatériaux manufacturés.

## 1.3 Modalités de traitement de la saisine

### 1.3.1 *Déroulement de la saisine*

L'Afsset a confié au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » l'instruction de cette saisine le 24 octobre 2006. Le CES a mandaté un groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » pour la réalisation des travaux d'expertise, dont la présidence a été assurée par Eric Gaffet, également membre du CES.

Le groupe de travail « Nanomatériaux et sécurité au travail » a formalisé les objectifs de la saisine ainsi qu'un plan de travail lors de sa première réunion le 21 mars 2007. Il s'est réuni ensuite à trois reprises entre septembre 2007 et février 2008. Le rapport des travaux du groupe de travail, incluant ses conclusions et des propositions de recommandations a été présenté au CES « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements » le 29 avril 2008.

La synthèse d'expertise collective a été validée par le CES « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements », le 29 avril 2008.

Remarque : Au cours de ce travail d'expertise, Mr Jean-Paul Morin en charge de la qualification des moyens de filtrage a participé aux deux premières réunions du groupe mentionnées puis s'est retiré du groupe. Il a transmis sa démission par courrier électronique adressé à Messieurs Eric Gaffet et Gilles Dixsaut le 18 octobre 2007. Cette démission est essentiellement due à deux raisons :

- d'une part, la charge de travail importante consacrée par J.P. Morin à l'Afsset en tant qu'expert du CES « évaluation des risques liés aux milieux aériens » et à d'autres groupes de travail pour lesquels son expertise était plus en adéquation avec les sujets traités,
- d'autre part, sa non adhésion à l'état d'esprit qui prévalait dans une relation potentiellement contraignante du groupe de travail « nanomatériaux et sécurité au travail » vis à vis des industriels susceptibles d'être concernés par la collecte des données via un questionnaire et la gestion du traitement de saisine.

### 1.3.2 *Critères de qualité d'expertise*

Les travaux d'expertise sont issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

Les travaux scientifiques retenus dans ce rapport sont issus :

- de publications dans des revues scientifiques internationales avec comité de lecture,
- de rapports d'études scientifiques,
- de communications lors de congrès et colloques internationaux.

Chaque expert a rédigé une contribution dans son champ de compétences. Certaines parties ont cependant fait l'objet d'une concertation entre plusieurs experts. Les textes ont été ensuite soumis à l'appréciation de l'ensemble du groupe. Les conclusions et les propositions ont été rédigées collectivement par le groupe de travail.

Dans le cas où un expert a jugé nécessaire de consulter une personne extérieure reconnue pour ses compétences, la prise en compte éventuelle des informations fournies est à la seule appréciation de l'expert. Ces informations ne font pas l'objet de mentions spécifiques dans le rapport.

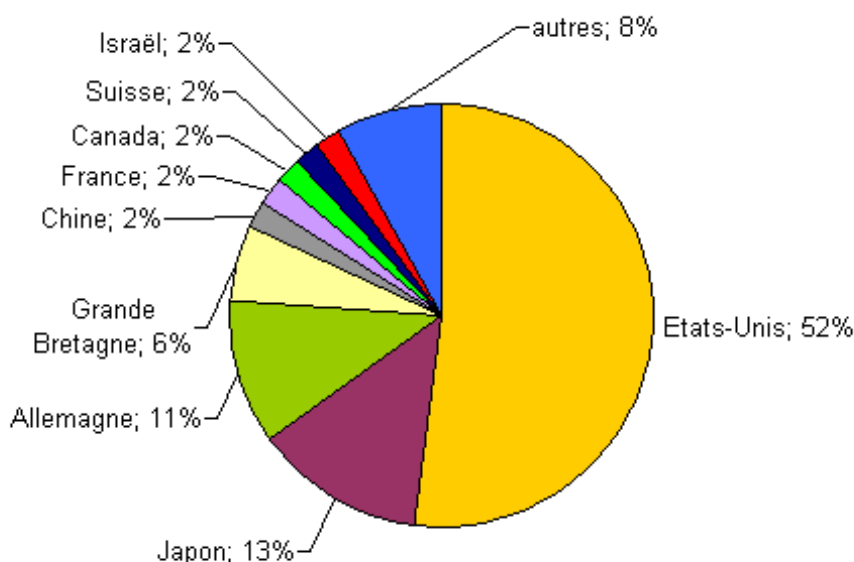
## 2 Industries et laboratoires dans le domaine des nanomatériaux manufacturés

### 2.1 Les industries dédiées aux nanomatériaux manufacturés

#### 2.1.1 Panorama mondial

Une revue de différentes publications permet de relever le nombre d'opérateurs susceptibles d'être exposés au risque « nano ». Il convient de souligner la grande variabilité des données pour un même pays en fonction des sources consultées. A l'échelle mondiale, le nombre d'opérateurs susceptibles d'être concernés varie selon les sources de 210.000 à plusieurs dizaines de millions.

L'origine géographique des sociétés impliquées dans le secteur industriel des nanotechnologies et nanomatériaux apparaît sur la figure ci-dessous.



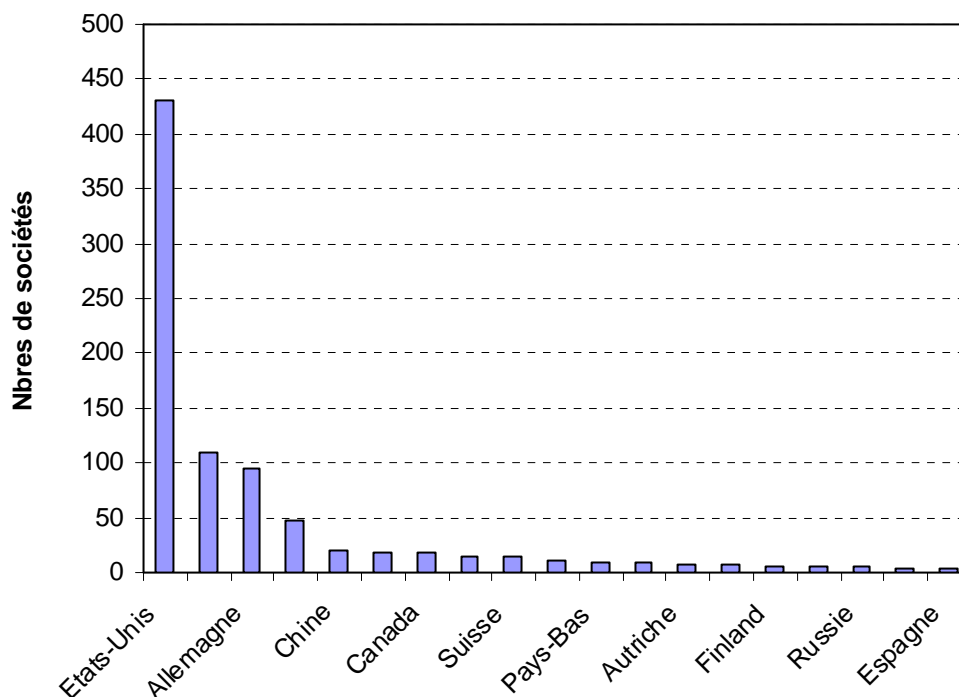
Autres : Australie, Pays-Bas, Taiwan, Autriche, Finlande, Corée, Russie, Italie et Espagne

**Figure 1 - Origine des sociétés actives dans les nanotechnologies par pays (Cientifica, 2003)**

En 2003 le bureau de veille technologique « Cientifica » a identifié près de 834 sociétés actives en ce domaine. 50 % sont situées aux États-Unis. C'est au Japon et en Allemagne que l'on trouve le plus grand nombre de producteurs de nanomatériaux (110 et 94, respectivement).

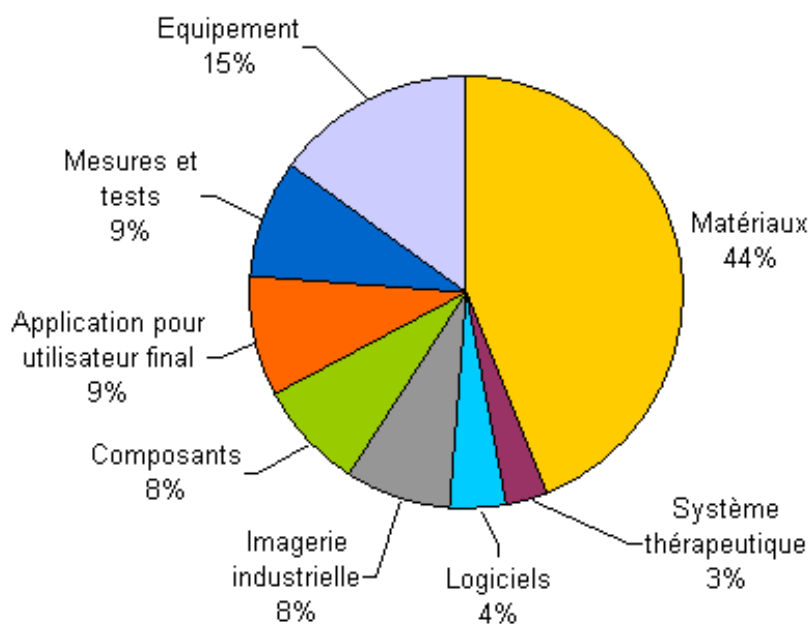
En 2005, le département du commerce anglais répertoriait pour sa part près de 1500 sociétés travaillant dans le domaine des nanotechnologies. Près de 1200 d'entre elles étaient des start-up. 670 de ces start-up étaient localisées au États-Unis, 300 en Chine, 125 en Suisse et 95 au Royaume-Uni.

La figure suivante, issue d'une autre source (Rapport Alliance et OCDE – Juin 2005) présente d'autres données, confirmant l'implication des États-Unis, du Japon et de l'Allemagne.



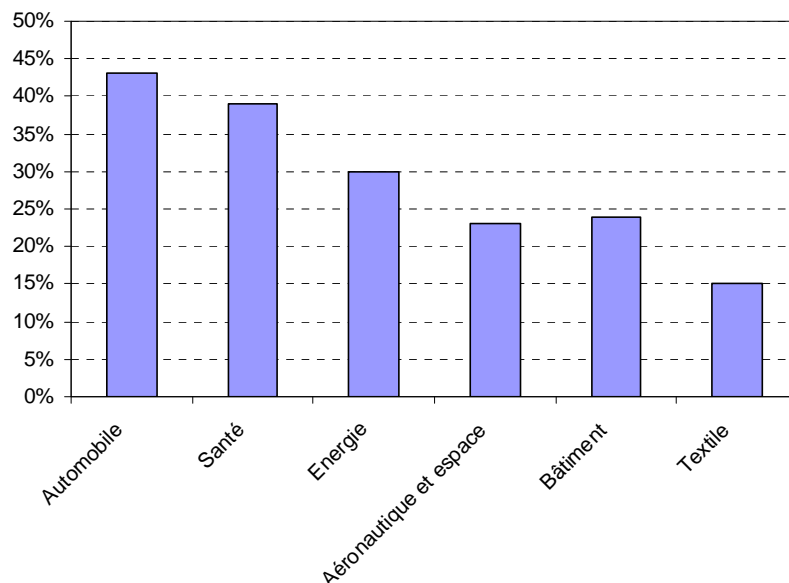
**Figure 2 - Répartition mondiale des sociétés par pays**  
(Rapport Alliance et OCDE – Juin 2005)

Les activités de ces sociétés sont réparties comme indiqué sur la figure ci-dessous. 44 % des sociétés identifiées par Small Times en 2004 étaient actives dans le développement de nanomatériaux.



**Figure 3 - Répartition des activités des sociétés**  
(Small Times 2004)

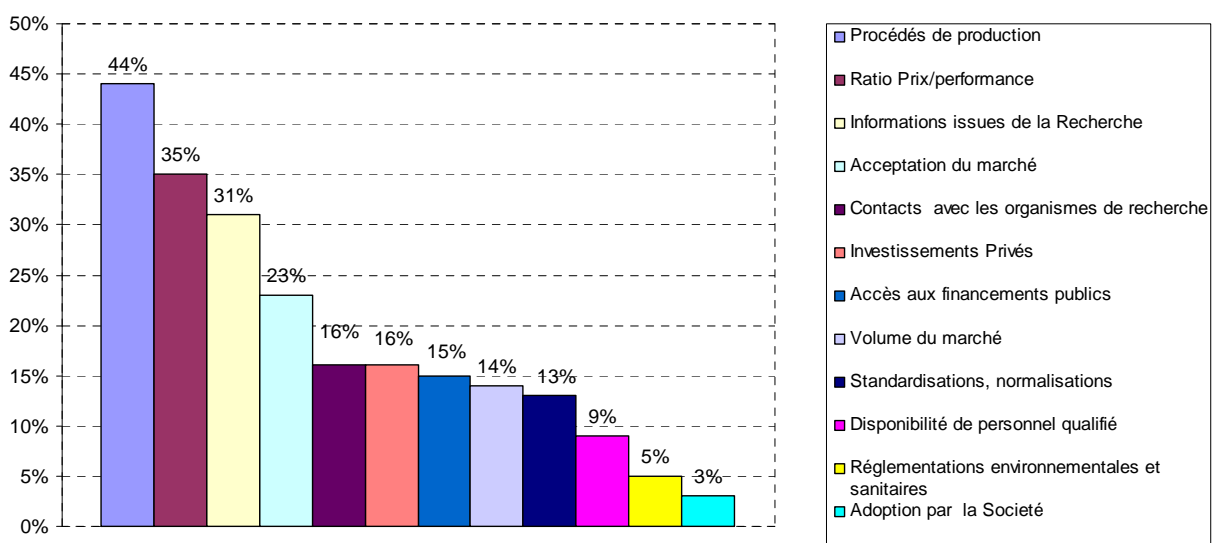
La figure suivante présente la répartition des petites et moyennes entreprises européennes impliquées dans l'utilisation des nanomatériaux manufacturés dans des domaines majeurs de l'industrie.



**Figure 4 -Répartition européenne des petites et moyennes entreprises en fonction de 6 secteurs majeurs**

**(NanoRoad SMEs – Septembre 2005). La somme totale est supérieure à 100% car les entreprises sont actives simultanément dans différents secteurs.**

Dans le contexte de la saisine de l'Afsset « Nanomatériaux et Santé au Travail », il est important de souligner au travers de la figure suivante, issue de l'étude européenne intitulée « NanoRoad SME » que des éléments tels que le risque et/ou les contraintes en termes de santé et d'environnement ainsi que l'acceptation publique sociale ne sont pas considérés comme des facteurs essentiels limitant le développement des nanotechnologies (tout au moins, jusqu'en 2005 date de réalisation de l'enquête).



**Figure 5 - Facteurs limitant le développement des nanotechnologies**

**(NanoRoad SME, septembre 2005)**

## 2.1.2 Les entreprises françaises dans le contexte mondial

### 2.1.2.1 Applications des nanomatériaux en France

Pour le cas de la France, en raison du faible taux de retour du questionnaire adressé par l'Afsset aux différents industriels du secteur, il n'est pas possible de fournir de données s'appuyant sur les réponses directes des industriels français. Le seul document indirect disponible est une publication récente de l'INRS (*INRS - Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires-4e trimestre 2007-209/5*) dont nous reprendrons les principaux éléments plus loin dans le texte.

Une omission de ce document INRS porte sur l'utilisation des nanoparticules dans le domaine alimentaire humain. Seule a été reportée l'utilisation de ces nanoparticules pour l'alimentation animale. En effet, s'il existe peu d'informations officielles, en France, sur l'impact des nanotechnologies sur l'industrie agro-alimentaire parce que la mention de nanomatériaux sur l'étiquetage n'est pas obligatoire, les nanoparticules font partie du quotidien du secteur alimentaire et emballages. Le groupe de consultants « Helmut Kaiser » estime que plus de 300 nano-aliments sont déjà sur le marché (2007). D'autre part, l'information disponible témoigne de la présence déjà massive et ancienne des nanotechnologies dans le domaine alimentaire que ce soit pour infléchir les techniques agricoles, le processus de fabrication, le conditionnement et l'emballage, la composition, le suivi de la distribution, etc.... (*NanoForum / CNAM – Fiche Problématique – Nano et Alimentation – 7 Février 2008*). Une publication récente de l'association « Amis de la Terre » (*Out of the laboratory and on to our plates : Nanotechnology in Food & Agriculture - Mars 2008*) indique dans son recensement plus d'une centaine de nanocomposants présents dans les domaines alimentaire et de l'emballage alimentaire.

*Les nano - éléments peuvent ainsi modifier la couleur, l'odeur, le goût, la fluidité, la texture, la pénétration des aliments mais aussi être incorporés aux emballages pour agir sur leur conservation, leur traçabilité, leur recyclage ... (NanoForum / CNAM – Fiche Problématique – Nano et Alimentation – 7 Février 2008).*

*Les principales nanoparticules connues pour entrer dans la composition des aliments ou de leurs emballages sont : le dioxyde de titane ou de silice, le pentoxyde d'antimoine, des nanoparticules d'argent, de magnésium, de zinc, des nanotubes de carbone (NanoForum / CNAM – Fiche Problématique – Nano et Alimentation – 7 Février 2008).*

**Tableau 1 -Principales applications des nanomatériaux en France**  
**(INRS - Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires – 4<sup>ème</sup> trimestre 2007 - 209/5).**

NAF	Intitulé	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Nano argile	NTC	Noir de Carbone	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Terres rares
15.7A	Fabrication d'aliments pour animaux de ferme		U	P/U*				
15.7C	Fabrication d'aliments pour animaux de compagnie		U	U				
21.1C	Fabrication de papier et de carton	U	U	U				
24.1C	Fabrication de colorants et de pigments	P						
24.1E	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base	U	P/U			P	P/U	P
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base		U		P			
24.1L	Fabrication de matières plastiques de base			U	U	U	U	U
24.3Z	Fabrication de peintures et de vernis		U		U	U	U	
24.4C	Fabrication de médicaments	U	U					
24.5C	Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	U	U	U				
24.6L	Fabrication de produits chimiques à usage industriel		U			U		U
25.1A	Fabrication de pneumatiques		U		U	U		
25.1E	Fabrication d'autres articles en caoutchouc		U		U	U		
26.1E	Fabrication de verre creux							U
26.1J	Fabrication et façonnage d'articles techniques en verre							U
26.2E	Fabrication d'isolateurs et pièces isolantes en céramique						U	
26.2G	Fabrication d'autres produits céramiques à usage technique						U	
26.2J	Fabrication d'autres produits céramiques						U	
26.2L	Fabrication de produits céramiques réfractaires						U	
26.5A	Fabrication de ciment	U	U					
26.5C	Fabrication de chaux	U						
26.8A	Fabrication de produits abrasifs		U				P/U	U
26.8C	Fabrication de produits minéraux non métalliques n.c.a.						U	
27.1Y	Sidérurgie		P					
27.4C	Production d'aluminium						P	
27.4D	Première transformation de l'aluminium						P	
31.3Z	Fabrication de fils et câbles isolés			U				
31.4Z	Fabrication d'accumulateurs et piles électriques				U	U		U
31.5A	Fabrication de lampes						U	U
31.6C	Fabrication de matériel électromagnétique industriel							U
32.1C	Fabrication de composants électroniques actifs						U	U
34.3Z	Fabrication d'équipements automobiles	U						
35.3A	Construction de moteurs d'avions	U						
45.2B	Construction de bâtiments divers	U						
45.2C	Construction d'ouvrages d'art	U	U					
73.1Z	Recherche-développement en sciences physiques et naturelles	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U

\*P : production ; U : utilisation

### 2.1.2.2 Les principaux types de nanoparticules fabriquées en France

Selon l'article publié par l'INRS (*INRS - Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires - 4e trimestre 2007 - 209 / 5*), une typologie des particules nanostructurées (PN) peut être réalisée à partir des tonnages produits et de leur date d'apparition sur le marché. Il apparaît que la silice, l'alumine, le noir de carbone, le dioxyde de titane et les nano-argiles constituent un groupe de tête qui se caractérise par des productions de plusieurs dizaines de milliers de tonnes. Viennent ensuite les métaux, les cermets (métaux céramique), les terres rares et les NTC à hauteur de plusieurs centaines de tonnes. La production des autres PN est plus réduite selon le document de l'INRS.

#### 2.1.2.2.1 *Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)*

La production française est voisine de 240 000 tonnes. Elle est élaborée exclusivement à partir du « procédé sulfate » sur trois sites et par deux producteurs. Son indice de réfraction et son pouvoir couvrant en font un pigment massivement utilisé dans les peintures, les mélanges-maîtres de l'industrie plastique, les solutions de bains de couchage de l'industrie papetière à des pourcentages atteignant respectivement 57 %, 13 % et 12 % de la consommation en dioxyde de titane.

Sous forme de titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) qui est une céramique ayant les propriétés d'une thermistance, elle est utilisée dans les petits appareils électroménagers : la résistance électrique est suffisante pour empêcher le passage du courant lorsque la température est atteinte.

À des tonnages moins importants, le dioxyde de titane est utilisé par l'industrie des cosmétiques comme écran solaire pour ses propriétés optiques d'absorption des rayonnements ultraviolets (UV) en complément de l'oxyde de zinc (ZnO) qui y est intégré pour ses propriétés réfléchissantes.

L'industrie pharmaceutique l'utilise comme support de certains de ses principes actifs à raison d'1 à 2 % en masse et l'industrie agroalimentaire sous sa forme rutil et anatase comme additif alimentaire (E171). Enfin, il apparaît comme constituant de l'enrobage des baguettes de soudure à l'arc.

La taille des particules utilisées est variable, suivant le secteur concerné, de 150 à 400 nm en tant que pigment ou opacifiant dans l'industrie de la peinture et des plastiques, ce qui la place en limite supérieure des diamètres des particules ultrafines.

- Dioxyde de titane nanométrique

Trois applications sont actuellement développées. Elles concernent l'architectonique, la cosmétique et l'épuration d'air. La production industrielle française est assurée par un seul site et concerne 270 personnes. Cette élaboration a lieu sur des lignes parallèles à celles du dioxyde de titane pigmentaire « traditionnel », depuis 1997. Sur ce site, la production annuelle avoisine 10 000 tonnes pour le dioxyde de titane nanométrique contre 20 000 tonnes pour le dioxyde de titane pigmentaire. Cette proportion devrait s'inverser dans les années à venir. Actuellement, 90 % de la production est exportée. Seule la variété cristallographique anatase, point fort du « procédé sulfate », est fabriquée.



#### 2.1.2.2.2 Silice

La silice ( $\text{SiO}_2$ ) utilisée actuellement provient de deux sources principales : la silice naturelle et la silice synthétique. La première est issue de l'extraction de gisement de roche particulière, la diatomite ; la seconde est élaborée à partir de matières premières diverses : chlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ), métasilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), ... Une troisième source est constituée par les fumées de silice qui sont un sous-produit issu de l'industrie de fabrication des ferro-silicium et du silicium.

- Silice naturelle

De part son caractère amorphe, la silice naturelle, constituée de terre de diatomée, est considérée comme faiblement toxique. Elle peut cependant contenir des impuretés, de l'ordre de quelques pourcents, qui présentent un caractère cristallin marqué telles que la cristobalite ou le quartz. Sa valorisation en semi-produit, hors de la carrière d'extraction, la modifie profondément : une phase de calcination conduit à un taux de cristallisation voisin de 50 % et une phase de broyage à une granulométrie proche de celles des particules ultrafines (0,75  $\mu\text{m}$ , soit 750 nm), les plaçant en limite des dimensions retenues pour les nanomatériaux.

Avec 200 000 tonnes produites, la France est le 2<sup>ème</sup> producteur mondial. Cette production a lieu sur deux sites d'extraction et concerne une centaine de salariés.

- Silice synthétique

La silice synthétique est élaborée à partir de deux procédés industriels : par voie humide et par voie sèche. À l'issue de son élaboration par l'une ou l'autre voie, elle peut faire l'objet d'un post-traitement visant à modifier sa surface par greffage chimique ou par enrobage. D'une manière générale, les paramètres de fabrication tels que la température, le pH, la concentration des substrats, le temps de réaction, agissent sur l'état de surface et le broyage contrôle la granulométrie.

Seuls trois types de silice synthétique sont élaborés en France : la silice précipitée, la silice pyrogénée, et les fumées de silice.

##### Silice précipitée

La silice précipitée est obtenue en voie humide par action d'un acide sur une solution de silicate de sodium à un pH neutre ou basique. Le procédé comprend des étapes de précipitation, filtration, lavage, séchage, broyage et, éventuellement, densification. Le procédé tend à être continu.

Deux sites de capacités de production très différentes élaborent un tonnage supérieur à 100 000 tonnes, le personnel des deux sites avoisinant 300 personnes.

L'utilisation principale est le renforcement des caoutchoucs : les pneumatiques (en association avec le noir de carbone à parts égales), les semelles de chaussures, les pièces techniques en caoutchouc (fils et câbles). Dans l'industrie agroalimentaire, elle est utilisée comme support de vitamines, d'acidifiant, d'agent anti-mottant et/ou anti-agglomérant. L'industrie de la peinture l'utilise comme agent matant, le secteur des pâtes dentifrice pour son caractère d'épaississant et d'abrasif doux.

##### Silice Pyrogénée

Elle est obtenue par hydroyrolyse de  $\text{SiCl}_4$  à haute température (1 000°C). Ce procédé produit des silices d'autant plus pures que le mélange gazeux est homogène. Il en résulte une

distribution des particules relativement étroite en terme de diamètre, ce qui est un moyen de contrôler la taille des nanopoudres. Le procédé est de type continu.

Un seul site est actif en France. Sa capacité de production est comprise entre 5 à 10 000 tonnes par an. L'unité de production emploie une trentaine de personnes.

Dans l'industrie des caoutchoucs, les silices pyrogénées sont utilisées pour renforcer les caoutchoucs siliconés et améliorer la thixotropie des mastics de silicone. Dans l'industrie de la peinture, son emploi empêche la sédimentation de certains composants. L'industrie pharmaceutique l'utilise comme support de principe actif ou comme excipient. Son pourcentage massique varie de quelques pourcents dans les médicaments à des valeurs voisines de 40 % dans les silicones vulcanisés à chaud.

#### Fumées de Silice

Les fumées de silice sont un sous-produit de la fabrication du silicium ou de différents alliages de ferro-silicium. Elles sont produites lors de la réduction d'un quartz très pur par du charbon dans un four à arc à la température de 2 000°C. Des vapeurs d'oxyde de silicium SiO se condensent et s'oxydent à la sortie de four sous forme de microsphères de SiO<sub>2</sub> d'un diamètre moyen d'environ 100 nm. Une proportion d'une tonne de fumée de silice est produite pour quatre tonnes de ferro-silicium produites. Il existe deux types de fumées de silice : la microsilice A et la microsilice A NDST (non densifiée). La densification agglomère les nanoparticules qui se fractionnent à nouveau lors de leur utilisation ultérieure.

La production est assurée par quatre sites élaborant des alliages de ferro-silicium et par quatre sites élaborant du silicium. La capacité totale de production annuelle est inférieure à 80 000 tonnes. Sur l'ensemble des sites, l'effectif affecté aux différentes opérations de métallurgie est voisin de 1 000 personnes.

#### *2.1.2.2.3 Nano-argiles*

La fabrication est exclusivement réalisée à l'étranger : deux fabricants, allemand et américain, se partagent le marché. Un site français de production de nano-argiles est actuellement en développement.

Une production annuelle de l'ordre de 100 tonnes est prévue pour 2007. Une cinquantaine de personnes travaillent sur ce site. Des productions de nano-argiles de synthèse sont réalisées dans des laboratoires universitaires. Ces productions sont réalisées à partir de mélange de silice pyrogénée, d'alumine hydratée de fluorure de sodium et d'acide fluorhydrique en milieu liquide. La minéralisation est suivie d'un séjour en autoclave et d'un étuvage. L'argile obtenue est exempte des impuretés qui limitent la transparence des polymères utilisés dans l'emballage.

#### *2.1.2.2.4 Nanotubes de carbone (NTC)*

Schématiquement, les procédés de production industrielle peuvent être divisés en deux catégories à partir des températures mises en jeu :

- les procédés haute température de 1 000 à 4 000 °C par arc électrique ou ablation laser font appel à des dépôts PVD ;
- les procédés basse température inférieurs à 1 000 °C font appel à des dépôts CVD.

Pour la première catégorie, du graphite est sublimé par une décharge électrique ou par l'action d'un faisceau laser. Les vapeurs sont condensées sur une cible. Il s'agit d'un procédé

discontinu, le réacteur étant arrêté pour l'introduction de la matière première et la récupération des NTC. C'est actuellement la voie privilégiée pour produire des nanotubes de carbone simple paroi (SWCNT).

Pour la seconde catégorie, une source de carbone (oxyde de carbone (CO), méthane (CH<sub>4</sub>), acétylène, benzène) est introduite sous forme gazeuse dans un four. Des catalyseurs constitués de nanoparticules métalliques (Fe, Co, Ni, Mo, Cu) décomposent le gaz et amorcent la croissance des NTC.

Deux productions sont envisageables :

- un procédé continu dans lequel les catalyseurs et les gaz sont introduits et extraits d'un four vertical. Les NTC se forment alors au cours de la progression du catalyseur dans le four ;
- un procédé séquentiel à partir d'un four horizontal dans lequel la croissance des NTC est réalisée à la surface d'un substrat sur lequel sont dispersées les nanoparticules de catalyseur. Une purification peut être effectuée à l'issue de la production.

Deux méthodes sont possibles pour extraire les NTC de leur suie :

- l'une, chimique, combine attaque acide et traitement thermique oxydant ;
- l'autre, physique, utilise le principe de la filtration tangentielle.

Concernant les SWCNT, les capacités de production sont de l'ordre de quelques grammes à plusieurs dizaines de kg par jour. À ce jour, la capacité maximale est réalisée par une entreprise américaine avec 40 kg/jour, à partir d'une technologie CVD et d'un mélange gazeux pentacarbonyl de fer / oxyde de carbone (Fe(CO)<sub>5</sub>/ CO procédé HiPCO).

La production française de cette catégorie de NTC est assurée par des laboratoires de recherche universitaire. Plusieurs sites sont équipés de structures pouvant produire des quantités de l'ordre de la dizaine de grammes à partir de procédé similaire de type arc ou plasma.

Des MWCNT sont produits par un industriel français depuis 2006. Cette unité, d'une capacité de production de 10 tonnes par an, est un pilote et une dizaine de personnes y sont affectées. Sa production serait étendue à plusieurs centaines de tonnes par an d'ici la fin de la décennie. Il s'agit de la seule unité de production en activité en France depuis le retrait en 2004 d'une entreprise pionnière, cette dernière ne se consacrant plus qu'à l'incorporation de NTC dans des mélanges-maîtres de résine.

Le pilote de fabrication fonctionne suivant un mode continu :

- a) arrivée des microbilles de catalyseur de fer supporté sur de l'alumine et des gaz précurseurs (éthylène, azote) ;
- b) croissance des NTC entre 400 et 700°C sur le catalyseur. Elle a lieu entre le temps où le catalyseur « frais » est introduit en pied de batch et le moment où il sort sous forme de pelote en tête pour se déverser ensuite par gravité dans un container-tampon. Ce dernier permet un refroidissement des pelotes à la température ambiante ;
- c) mise en fût, pour le conditionnement client, par vidange du container tampon au travers d'un système de verrouillage. Ce dernier ne peut être actionné que par la présence d'un couvercle calibré sur l'ouverture du fût, qui empêche l'évacuation des événements ailleurs que dans le système de production. Le couvercle calibré est substitué

dans un second temps par un couvercle cerclé traditionnel pour son utilisation ultérieure.

Le système de production est conçu de manière à avoir un confinement maximum des produits pulvérulents entrants (catalyseurs) et sortants (pelotes). En effet, la libération de NTC est possible par des phénomènes d'attrition au cours du déplacement des pelotes ou du fait d'éclatements au cours du processus de croissance. Comparé aux technologies par arc ou plasma, ce procédé présente le meilleur compromis entre production de masse, dépense d'énergie et passage à un stade industriel à court terme.

La production de MWCNT, destinée à alimenter le marché des composites et des élastomères, implique une production de masse pour alimenter un marché important en tonnage et réduire les coûts de production actuels de 500 €/kg à 10 €/kg. Les NTC se placeraient en concurrence directe avec le noir de carbone situé à 4 €/kg. La différence de coût serait absorbée par l'apport technique des NTC qui, à performances égales, nécessitent moins de matière et entraînent un gain de poids de la pièce fabriquée.

Les constructeurs d'automobiles envisagent de l'utiliser pour le renfort de pièces de carrosserie et dans les pneumatiques. Les industriels de la câblerie s'y intéressent pour l'augmentation des propriétés anti-feu de leurs produits.

Deux options sont possibles pour un client : l'utiliser comme charge sous forme de pelotes brutes de production ou sous forme de pelotes exemptes de catalyseur. Cette dernière forme nécessite l'élimination du catalyseur par une attaque acide, ne laissant subsister qu'une fraction en masse avoisinant les 10% de catalyseur dans la pelote. Des opérations de greffage ou d'imprégnation peuvent également être envisagées. Ces opérations de purification, greffage, imprégnation constituent des sources potentielles de réémission de particules et ne sont pas à l'heure actuelle intégrées au procédé de production. Un important projet industriel concerne l'introduction directe des pelotes dans un pré-composite et la livraison du pré-composite au client sous forme de granulés, ce qui restreindrait la remise en suspension de NTC au cours de l'utilisation ultérieure ou pendant le transport. De même, leur incorporation dans des fibres est également envisagée. Ces fibres sont élaborées à partir de cylindres préformés, puis étirées.

Un second projet consiste à gérer les fûts de matière première fournis au client comme des consignes, les emballages métalliques munis d'un système de verrouillage seraient récupérés. Ces emballages seraient équipés d'un système de verrouillage actif qui ne pourrait être activé que lors de leur déversement sur le site industriel.

À l'heure actuelle, l'industrie est dans une phase de prospection auprès de ses clients pour mieux connaître leurs souhaits afin de dimensionner au mieux la future ligne de production, prévue pour 2009, et le mode de distribution le plus adapté. La dispersion dans un pré-composite semble la voie la plus explorée afin d'assurer une sécurité maximale lors du transport et de la mise en œuvre ultérieure. De chimiste, l'industriel doit acquérir un savoir-faire de plasturgiste pour réaliser ces pré-composites mais également répondre à des clients tels que ceux de l'industrie des pneumatiques habitués à gérer eux-mêmes leur formulation à partir des matières premières brutes.

#### 2.1.2.2.5 Noir de carbone

Le noir de carbone est essentiellement constitué de sphères (dites nanoparticules primaires) de tailles comprises entre 10 et 500 nm agrégées à raison de quelques dizaines à quelques centaines de particules. Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone variant en fonction des matières premières utilisées, de leur condition de combustion et de leur décomposition thermique. Leur surface spécifique varie entre 10 et 300 m<sup>2</sup>/g.

Il existe deux modes de production : « furnace black process » (95 % de la production mondiale) et « thermal black process » :

- Dans le premier cas, une charge pétrolière lourde est introduite radialement dans un four dans lequel est brûlé du gaz naturel. La température du four comprise entre 1 400 et 2 000°C et le temps de séjour déterminent le type de noir élaboré. Les gaz de combustion et le noir formé sont refroidis rapidement par pulvérisation d'eau. Une étape de filtration permet de récupérer le noir de carbone.
- Dans le second cas, deux fours sont utilisés alternativement : pendant que l'un produit du noir de carbone, les parois constituées de matériaux réfractaires du second sont chauffées. Une charge pétrolière lourde ou un gaz (méthane, acétylène...) est introduite dans un des fours en absence d'air. La chaleur des matériaux réfractaires décompose la matière première en noir de carbone et hydrogène. L'hydrogène récupéré est brûlé pour chauffer les matériaux réfractaires de l'un des deux fours tandis que dans l'autre, le noir est refroidi par de l'eau puis récupéré après filtration.

La production française était de 240 000 tonnes en 2005 (Minefi, 2005). Elle se répartit entre quatre sites de production et concerne un effectif de 350 personnes.

À côté de cette production traditionnelle, s'est développé un procédé expérimental d'élaboration de noir de carbone en continu par craquage des hydrocarbures dans un arc plasma. Ce procédé « plasma » est actuellement à un stade pilote avancé. Son intérêt réside dans sa capacité à consommer des précurseurs divers : méthane, éthylène, huiles végétales à des températures de plasma variant de 3 000 à 10 000°C. Cette polyvalence lui permet d'accéder aux deux types de noirs de carbone destinés au marché des élastomères et à celui des piles et batteries. Par ailleurs, la production de cycles aromatiques serait minimisée par les températures de fonctionnement. Le produit secondaire majoritaire serait l'hydrogène à la différence du procédé « furnace » traditionnel qui produit du CO et du CO<sub>2</sub>.

À l'heure actuelle, 70 % du noir de carbone est utilisé par l'industrie du pneumatique : les noirs fins apportent la dureté, les noirs plus gros conservent la souplesse du caoutchouc. La proportion qui pouvait atteindre 30 % du poids d'un pneumatique tend à se réduire du fait de la substitution par de la silice précipitée. Le noir de carbone recyclé à partir des pneus, contenant trop de contaminants, n'est pas réutilisé sur ce marché. Les noirs de carbone sont incorporés dans le caoutchouc sous forme de granulés (pellets). L'industrie du caoutchouc l'utilise également pour la réalisation de gaines de protection des câbles, dans la composition des bandes transporteuses, des courroies et des joints.

Dans les élastomères, son ajout permet une protection contre les UV (1 à 3 % en masse dans les gaines plastiques, canalisation, films agricoles...) ou permet d'abaisser la conductivité des plastiques et caoutchouc conducteurs.

L'industrie des encres et pigments l'utilise, sous forme pulvérulente (*fluffy*), dans la formulation de ses encres :

- encres d'imprimerie jusqu'à 10 % en masse de l'encre,
- encres de lithographie et typographie, les encres grasses en contiennent jusqu'à 30 % en masse,
- toner d'imprimantes où des noirs de carbone, des silices amorphes et du dioxyde de titane sont utilisés.

L'industrie des peintures et des vernis l'utilise comme pigment dans ses peintures pour le marché automobile. L'utilisation dans les laques pour le mobilier nécessite les noirs les plus

fins. L'industrie des accumulateurs et des piles électriques introduit de 3 à 7 % en masse de noir d'acétylène dans la composition des piles alcalines.

#### 2.1.2.2.6 Alumines

Les oxydes d'aluminium existent à l'état naturel sous trois formes :

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le minerai de la bauxite,
- $\text{AlO}(\text{OH})$  dans la boehmite,
- $\text{Al}(\text{OH})_3$  dans l'hydrargillite.

L'alumine qui n'est pas destinée à la production d'aluminium est répertoriée comme alumine de spécialité. Trois grands groupes s'en détachent :

- les hydrates  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . L'hydrargillite est le plus connu ;
- les alumines de transition. Elles proviennent de la décomposition thermique des gels obtenus par différentes voies chimiques ;
- l'alumine  $\alpha$ , résultant de la décomposition thermique de l'alumine. Cette dernière se définit par les termes « ultra-pure ou calcinée » si la fabrication a lieu au-delà de 1 100°C, ou alumine tabulaire frittée au-delà de 1 600°C, corindon ou saphir après fusion au-delà de 2 050°C suivie d'un refroidissement.

La recherche de composés de structure nanométrique est effective dans le cas de gels d'alumine et d'alumines ultrapures. La présence de nanomatériaux est également recherchée dans certaines nuances d'alumine calcinée réalisée sur les procédés traditionnels (Bayer) à partir d'hydrate de faible taille.

Un seul site de production assure la fabrication d'alumines ultrapures en France. Celles-ci sont réalisées à partir d'un procédé alun : sulfate d'aluminium et d'ammoniaque multihydraté.

L'alun est obtenu après mélange des deux sels de base par voie liquide. Un volume connu est introduit dans des creusets de quartz en entrée de four où il subit un traitement thermique de 1 100°C. À cette température, l'évaporation d'eau de solvation et interstitielle est suivie d'une décomposition des sels avec évacuation de dioxyde soufre ( $\text{SO}_2$ ) et d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ).

Cette opération ne laisse subsister dans le pot de quartz qu'une « meringue » d'alumine de phase gamma qui présente, pour l'ensemble des cristallites formés, un caractère dimensionnel nanométrique. Cette alumine est ensuite reprise pour être micronisée ou transformée à la suite d'un second traitement en alumine de phase alpha avant son conditionnement final.

Quatre fours à sole tournante de capacité variable de 350 à 700 kg/jour sont actuellement opérationnels. Deux unités horizontales sont en cours de montage pour porter la production de 1 000 à 1 700 tonnes par an à partir de 2008.

Après le four de traitement thermique, les cristallites sont manipulés sous forme solide à tous les stades du procédé ce qui inclut des opérations de desserte, de micronisation et de conditionnement final. Des opérations de nettoyage par aspiration des dépôts, une fois par semaine, sont complétées par un entretien général annuel lorsque le four est éteint.

La production d'alumine ultrapure est très énergivore et productrice de déchets : 10% d'alumine produite pour 100 % d'alun introduit. Une production de 1 000 tonnes par an entraîne celle de produits secondaires tels que l'azote, 7 000 tonnes de bisulfite de sodium (recyclé en conservateur E222 ou en blanchisseur...).



D'autres producteurs se partagent le marché de l'alumine. Appelée alumine de spécialité, elle est élaborée à partir du procédé Bayer qui utilise la bauxite comme matière première. La production française d'alumine de spécialité représentait 468 000 tonnes en 2004. Ce tonnage inclut une proportion d'alumine ultrafine et nanostructurée à côté des nuances traditionnelles.

Le marché de l'alumine ultrapure se répartit géographiquement entre la France 5 %, le reste de l'Europe 45 %, l'Amérique 40 %, l'Asie 10 %. Les applications se partagent entre :

- éclairage pour 50 % de la production dont céramique translucide, 30 %, tube fluorescent trichromatique, 10 %, BAM et CAT qui sont des luminophores bleu et vert à base d'alumine, à hauteur de 10%. Ce matériel est destiné à l'éclairage public ; sa durée de vie est de 20 à 60 000 heures selon la qualité. Ainsi, 95% du marché mondial de cette branche sont assurés par la production française ;
- polissage de précision pour 10 % destiné à l'optique de précision, aux implants médicaux, aux wafers, aux têtes de lecture ;
- cristaux artificiels pour 10 %. Les cristaux artificiels sont réalisés par les quatre producteurs mondiaux dont un situé en France. La poudre d'alumine est projetée au travers d'une flamme oxyacétylénique dans un four à partir duquel le cristal est étiré lentement ;
- résines époxy pour 15 %. L'alumine est utilisée comme charge pour les résines époxy des cristaux liquides.

Le marché de la catalyse est alimenté préférentiellement par de l'alumine issue du procédé Bayer fabriqué sur un autre site français à un tonnage supérieur à 10 000 tonnes.

L'alumine est également utilisée pour la fabrication d'abrasifs sur support toile et papier de meules portatives. Cette fabrication a lieu par mécanosynthèse en broyant de l'alumine  $\alpha$  et de la boehmite.

Le marché de l'alumine zircone se répartit de la façon suivante :

- polissage professionnel de la peinture automobile en sortie de chaîne de montage (polissage ultime),
- polissage de tête de lecture,
- L'alumine - zircone entre pour 15 % dans la formulation.

#### 2.1.2.2.7 Terres rares (TR)

Les TR sont des composés de la famille des lanthanides. Leur dispersion homogène dans la croûte terrestre et leurs caractéristiques chimiques proches ont longtemps gêné leur développement industriel. Les améliorations dans le traitement du minerai, dans l'isolement du groupe des terres rares et dans les méthodes de séparation des éléments du groupe ont permis de mieux les valoriser, au point d'en faire les matériaux incontournables dans les domaines de la catalyse, de l'électronique, de la télévision...

La production a lieu sur un site et concerne environ 330 personnes. Le minerai (monazite ou xénotime), après pulvérisation, est chauffé en autoclave avec une lessive de soude concentrée.

Après précipitation du thorium et des hydroxydes de TR, ces dernières sont séparées par dissolution acide. La séparation des TR entre elles se fait sur des résines échangeuses d'ions. Une fois fixées sur les résines, les TR sont relarguées en fonction de leur basicité par élution

d'un agent complexant, l'EDTA. Une autre voie est le procédé d'extraction liquide-liquide à partir de solvants tel que les alkyls phosphates.

**Optique :** Les applications liées à l'optique sont la conséquence de propriétés d'absorption et d'émission de lumières monochromatiques. Grâce à ces caractéristiques, les TR sont utilisées en tant que pigment dans l'industrie du verre et de la céramique (vert de praséodyme, violet au néodyme, rose de l'erbium). Des pigments, à base de sulfure de TR, ont récemment été développés pour la coloration des matières thermoplastiques ou thermodurcissables. Quatre applications se sont développées à partir de leurs propriétés d'émission :

- les écrans de télévision couleur : l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique de trois luminophores disposés sur la face interne de l'écran ;
- l'éclairage fluorescent : les luminophores reconstituent les trois émissions primaires fondamentales. Cette émission lumineuse est obtenue par excitation des luminophores à l'aide de radiations ultraviolettes. Les TR concernées : gadolinium et cérium pour le proche UV ; europium, samarium, terbium, dysprosium pour le visible ; néodyme pour le proche infra-rouge (IR) ;
- la radiographie médicale : l'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforceur au travers duquel le luminophore transforme le rayon X en lumière visible qui pourra impacter les émulsions photographiques ;
- le marquage de signalisation et de sécurité : utilisation de luminophores dans des produits phosphorescents pour ces applications. De même dans les diodes, où la lumière bleue émise va exciter un luminophore dont l'émission lumineuse produite en se superposant va émettre de la lumière blanche.

Deux entreprises françaises se sont spécialisées dans la fabrication de luminophores à partir d'une germination en voie liquide suivie d'un séchage en four de calcination.

**Catalyseur :** Cette application consomme la moitié de la production de TR au niveau mondial notamment pour les catalyseurs destinés au cracking du pétrole. Ils sont réalisés à partir de zéolites (alumino- silicate de sodium) sur lesquels le sodium a été échangé. Un site français est spécialisé dans l'élaboration de ce type de catalyseurs et des développements ont lieu dans de nombreux laboratoires universitaires et industriels pour en améliorer l'efficacité. Une application de l'oxyde de cérium est proposée pour la diminution de la pollution générée par les gaz de combustion automobile. Une quantité de 130 tonnes a été évaluée pour l'utilisation dans des pots catalytiques. Ceux-ci contiennent des métaux précieux dispersés sur un support d'alumine chargé à 20 % d'oxyde de cérium. Pour les véhicules diesel, l'oxyde de cérium est introduit sous forme d'ajout en suspension liquide au carburant.

**Énergie :** Les terres rares sont utilisées en substitution des métaux lourds dans les batteries nickel terres rares (NiMH).

**Polissage :** Du fait de sa dureté, l'oxyde de cérium est utilisé comme agent de polissage du verre, en suspension dans l'eau. Cette application concerne les verres plats, les lunettes de verre.

**Magnétique :** Associées à des éléments tels que fer, nickel, cobalt, les TR, dont l'aimantation à saturation est supérieure au fer, voient leur température de Curie s'élever à des seuils supérieurs à 500°C. L'exemple le plus connu est l'alliage samarium / cobalt. La création de ces nouveaux aimants permanents a permis de nombreuses applications domestiques telles que la téléphonie, l'électroménager ou l'IRM. Deux entreprises assurent la production de ce type d'aimants à partir d'un mélange de poudre et d'un frittage haute pression.



### 2.1.2.3 Effectifs des opérateurs industriels susceptibles d'être exposés aux nanoparticules

Sur la base de l'étude publiée par l'INRS (*Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires – 4ème trimestre 2007*), une évaluation de la population de salariés liée à la production des nanoparticules a pu être dégagée. Cette évaluation ne prend en compte ni les chercheurs produisant des PN dans des laboratoires de recherche, ni les salariés d'entreprises extérieures intervenant sur les sites de production. Le décompte suivant a ainsi été établi :

**Tableau 2 -Répartition des effectifs d'opérateurs industriels susceptibles d'être exposés à des nanoparticules**

Type de nanoparticule	Effectif (personnes)
Silice amorphe	1330
Alumines	1000
Terres rares	330
Noir de carbone	280
Dioxyde de titane	270
Nanoargiles	50
Nanotubes de carbone	10

Comme le soulignent les auteurs de cette étude INRS, cette liste doit être complétée par une population estimée à 500 salariés élaborant des nanoparticules de caractère réfractaire ou métallique (cermet, carbure...).

Sachant que le rapport entre le personnel de production et administratif d'une entreprise oscille entre 0,5 et 0,8, on peut estimer **la population de salariés concernés par la production de nanoparticules comprise entre 2 000 et 4 000.**

Ce nombre est du même ordre de grandeur que celui indiqué par le HSE pour l'Angleterre pour des secteurs sensiblement différents. **Il croît considérablement lorsqu'on lui adjoint les utilisateurs ou les transformateurs.**

## 2.2 Les laboratoires de recherche dédiés aux nanomatériaux manufacturés

### 2.2.1 Panorama mondial

Le marché mondial lié au domaine des nanotechnologies représentait déjà 45,5 milliards de dollars en 2004 et est estimé à 700 milliards de dollars pour 2008 (*rapport du Conseil Général des Mines*).

Le niveau du financement public de la recherche et du développement sur les nanotechnologies et les nanosciences (N&N) en Europe est passé d'environ 200 millions d'Euros en 1997 à environ 1 milliard d'Euros en 2006. Il s'agit d'investissements comparables à ceux des États-Unis et du Japon. Cependant, rapporté au nombre d'habitants, l'investissement public moyen dans l'UE des 25 pays membres est de 2,4 Euros par personne (2,9 Euros dans l'UE des 15), alors qu'il est de 3,7 Euros aux États-Unis et de 6,2 Euros au Japon. (« Vers une

stratégie européenne en faveur des nanotechnologies » - Bruxelles, 12.5.2004, [ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano\\_com\\_fr.pdf](ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano_com_fr.pdf))

Actuellement, les initiatives nationales et régionales fournissent environ deux tiers de ces investissements publics européens. Cependant pour que l'UE puisse rester compétitive au niveau mondial, elle bâtit l'espace européen de la recherche (ERA) et souhaite mieux cibler et coordonner son action à l'échelle communautaire.

Aujourd'hui, 2 grands domaines en dehors des nanotechnologies se dégagent en Europe : les nanomatériaux et la nanoélectronique.

#### 2.2.1.1 Acteurs Européens

Actuellement, 241 centres dédiés à la recherche et au développement des nanotechnologies ont été identifiés en Europe. Parmi ces centres, 87 s'intéressent aux nanomatériaux et 68 à la nanoélectronique. On recense également 144 réseaux de centres dont 38 soutiennent l'ensemble des activités dans le domaine des nanotechnologies et des nanosciences et 40 sont spécialisés dans les nanomatériaux.

La Commission européenne cherche désormais à encourager la création de pôles d'excellence européens afin de rapprocher des organismes publics et privés de toute l'Europe, faire de la R&D en coopération et optimiser les ressources.

(« Les Nanotechnologies : Analyse comparative de l'état actuel des efforts institutionnels en Allemagne, en Europe et dans le reste du monde » Ambassade de France en Allemagne 15 Juin 2007)

#### 2.2.1.2 Programmes européens

(« Les Nanotechnologies : Analyse comparative de l'état actuel des efforts institutionnels en Allemagne, en Europe et dans le reste du monde » Ambassade de France en Allemagne 15 Juin 2007)

Dès 2002, l'Europe a pris conscience de l'importance des nanotechnologies. C'est pourquoi dès le 6<sup>ème</sup> PCRD elle prévoyait une enveloppe spécifique de 1,3 milliard d'Euros pour la période 2002 – 2006 dans ce domaine, sans compter le financement complémentaire au sein du thème "Technologies pour la société de l'Information", doté pour sa part d'un budget global de 3,6 milliards d'Euros. De plus, elle a mis en place deux nouveaux instruments - les projets intégrés (IP) et les réseaux d'excellence (NoE) - complétés par une gamme d'autres instruments et actions, parmi lesquels des projets intégrés réservés aux PME. Dans le cadre du projet NAOmitec, l'Europe soutient et assiste les PME à se joindre à des projets multinationaux de R&D existants ou à réaliser leurs propres projets en nanotechnologies.

L'Europe met désormais l'accent sur le développement de systèmes de production de nanosystèmes et de nanomatériaux. En juin 2005, la Commission européenne a proposé un plan d'action pour les nanosciences et nanotechnologies. Les actions portent notamment sur les investissements, le renforcement des infrastructures, la formation d'experts interdisciplinaires, la commercialisation, le dialogue avec la société, les préoccupations en matière de santé, de sécurité et d'environnement et la coopération internationale.

Dans le 7<sup>ème</sup> PCRD (2007-2013), la Commission européenne prévoit 3,467 milliards d'Euros afin de renforcer ce plan d'action ainsi que la recherche et le développement en nanotechnologies et d'accroître le financement de la recherche sur les impacts potentiels des nanosciences et nanotechnologies sur la santé et l'environnement. Elle prévoit également d'augmenter le financement de la recherche industrielle en nanosciences et nanotechnologies,

notamment dans le cadre du RSFF qui prévoit un complément financier aux grands projets de recherche ainsi qu'aux infrastructures de R&D par le biais d'un prêt de la banque européenne d'investissements (BEI) aux entreprises (particulièrement aux PME).

Alors que l'Europe investit dans le domaine des nanosciences, il apparaît cependant que l'industrie ne semble pas toujours exploiter suffisamment ces connaissances. Une analyse des brevets déposés au niveau mondial montre que la part de l'UE n'est que d'environ 20 %, alors que celle de la Chine représente environ 45%, ce qui montre une lacune dans le processus de transfert technologique des résultats de R&D en application.

## 2.2.2 Les laboratoires français dans le contexte mondial

*(Il convient de souligner que les informations publiques sont régulièrement mises à jour. En conséquence, les éléments repris ci-dessous peuvent éventuellement différer des informations accessibles du site officiel du Ministère de la Recherche français : <http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/>)*

Selon le document « Les Nanotechnologies : Analyse comparative de l'état actuel des efforts institutionnels en Allemagne, en Europe et dans le reste du monde » de l'Ambassade de France en Allemagne, datant de Juin 2007, le financement public de la recherche dans le domaine des nanotechnologies en France est en croissance continue d'environ 10% par an.

Le gouvernement français soutient l'effort de développement des nanotechnologies au niveau national et a consacré 1,05 milliards d'€ de 2001 à 2005 à la R&D publique dans les secteurs des nanomatériaux, de la nanoélectronique, de l'électronique moléculaire et des nanotechnologies.

Le financement public français en nanotechnologies en 2005 est de l'ordre de 277 millions d'€ (annexe 2) et la répartition est la suivante :

- 26,5% pour le Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche et les universités (113 millions d'€)
- 31,6% pour le CNRS (87,7 millions d'€)
- 2,7% pour l'Inserm (7,5 millions d'€)
- 14,5% pour le Minefi (40,1 millions d'€)
- 24,5% pour le CEA (68,1 millions d'€)
- 0,1% pour l'Oseo Anvar (0,4 millions d'€)

La R&D industrielle est soutenue par le Minefi. Jusqu'à la fin 2007, l'Agence de l'innovation industrielle (AII) a soutenu l'innovation et le transfert de technologie auprès des porteurs de projets, laboratoires, créateurs d'entreprises et PME tant en France qu'à l'international. En 2008, l'AII a été regroupée au sein d'Oséo.

Il existe en France des organismes spécifiquement chargés de promouvoir la R&D, l'information et/ou le transfert des nanotechnologies vers l'industrie. On peut signaler l'existence :

- du Réseau français de recherche de soutien au développement de projets en Micro et NanoTechnologies (RMNT) ;
- du Réseau National en Nanosciences et Nanotechnologies (R3N) ;
- du portail nanosciences du Ministère de la recherche (NANOMICRO) ;

- d'un Observatoire des Micro et Nano Technologies (OMNT) créé par le CEA et le CNRS.

En 2005, dans le cadre de la Fondation nationale pour la science (FNS), un important programme multidisciplinaire "Nanosciences et Nanotechnologies" a permis de lancer de nombreux projets et d'engager la structuration de la recherche française dans ce domaine. Ce programme est aujourd'hui géré par l'Agence nationale de la recherche (ANR) et coordonné par le R3N. Il prévoit un investissement de 210 M€ sur 3 années, de 2005 à 2007 et se concentre sur 4 thématiques prioritaires : nano-objets, nano-composants, nano-biosciences et nanomatériaux.



**Figure 6 -Répartition du nombre d'acteurs « Nano » en France  
(Source DIGITIP)**

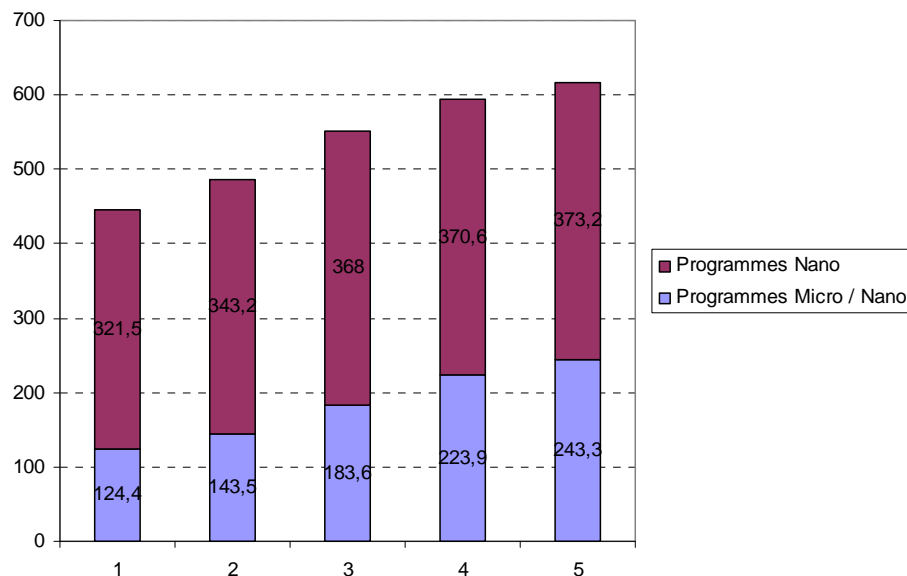
En 2005, l'ANR a lancé un programme national en nanosciences et nanotechnologies (PNANO) dont la mise en œuvre s'est appuyée également sur le réseau R3N. Ce programme se situe dans le prolongement du réseau RMNT et du programme national Nanosciences.

La même année, la France a décidé d'initier les "pôles de compétitivité" afin de faciliter le transfert technologique. Minalogic est le pôle correspondant dans le secteur des nanotechnologies.

De même, le label "Carnot", instauré en 2005, s'adresse aux laboratoires, instituts ou établissements de recherche ainsi qu'aux entreprises. Dans le domaine des nanotechnologies, 5 labels Carnot ont été attribués aux laboratoires suivants : FEMTO, IEMN, IOTA, LAAS et LETI. Ce dispositif, qui s'inspire d'expériences réussies dans plusieurs pays européens (telles que les sociétés Fraunhofer en Allemagne), améliorera la visibilité de la recherche technologique française en donnant aux structures labellisées "Carnot" une image à la fois de compétence et d'efficacité.

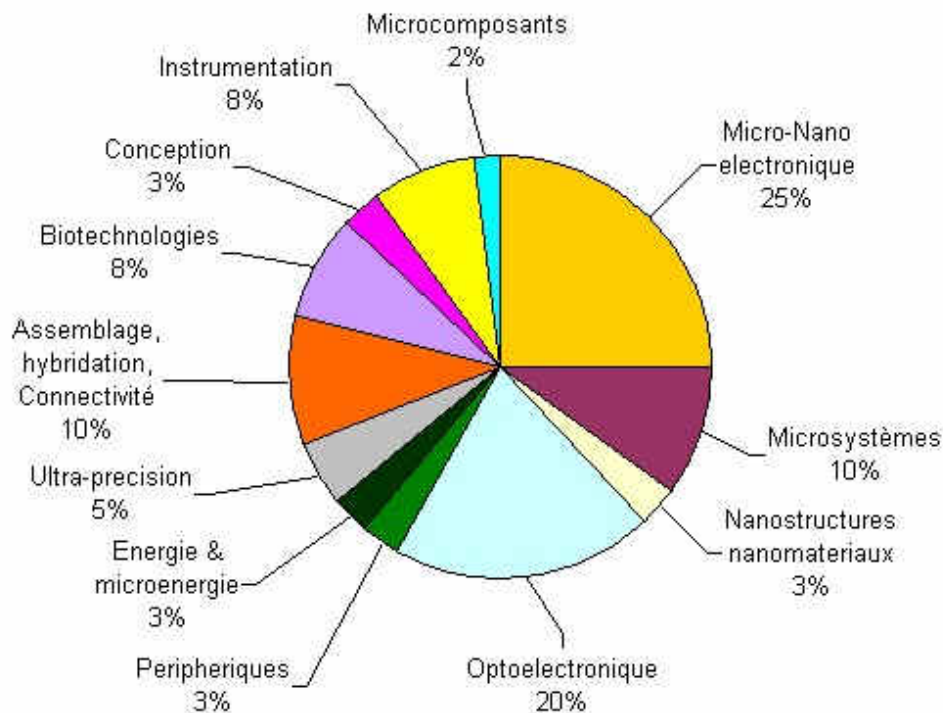
Un programme "nanosciences" a été initié par le Ministère délégué à la recherche, le CNRS, le CEA et la DGA, pour coordonner les actions incitatives, en appui des réseaux de centrales de technologie et des centres de compétences "nano". Il est repris sous la forme du programme

"nanosciences et nanotechnologies" confié à l'Agence nationale de la recherche. En complément, de nombreuses formations sont proposées dans le cadre de la réforme du système de formation universitaire LMD (licence-maîtrise-doctorat).



**Figure 7 - Financements français dans le domaine des Nanotechnologies et Nanosciences.**  
*(Le financement des nanotechnologies et des nanosciences - L'effort des pouvoirs publics en France - Comparaisons internationales (2004))*

Différents programmes de recherche (amont et aval) sont soutenus par l'Etat (Ministères de la recherche, de l'industrie, de la défense) et par les collectivités territoriales : RMNT (1999-2004), RNMP, R3N (2005), action concertée incitative (ACI) Nanosciences, PNANO.



**Figure 8 - Répartition des thèmes soutenus par le programme RMNT**  
*(Yole Développement – « Evaluation du RMNT » - juin 2005)*



Selon le document « *Les Nanotechnologies : Analyse comparative de l'état actuel des efforts institutionnels en Allemagne, en Europe et dans le reste du monde* » de l'Ambassade de France en Allemagne, datant de Juin 2007, la synthèse des financements publics est indiquée dans les tableaux suivants.

**Tableau 3 – Détails des financements des programmes Nano à part entière (en M€)**

	2001	2002	2003	2004	2005
<b>ETAT (Ministères)</b>					
FNS	2,4	6,9	7,7	8	8
FRT			15,8	30	30
Recherche universitaire	8	8	8	8	8
Doctorants (alloc. Rech.)	2,4	5	10,9	17,3	21
Ministère de l'industrie	27,6	34,8	47	45	45
Ministère de la Défense			1	1,3	1,7
<b>ETABLISSEMENTS DE RECHERCHE</b>					
CNRS	81,1	84,3	84,3	86	87,7
CEA	16,1	19	29	51,9	68,1
INSERM	5,4	5,9	6,3	7,1	7,5
ANVAR	0,5	1,2	0,1	0,4	0,4
<b>Total (en M€)</b>	<b>143,5</b>	<b>165,1</b>	<b>210,1</b>	<b>255</b>	<b>277,4</b>

**Tableau 4 –détail du financement des programmes Nano/micro indifférentiables (en M€)**

	2001	2002	2003	2004	2005
<b>ETAT (Ministères)</b>					
FRT (RMT + divers...)	10,4	9,1	5,8	5	5
Recherche universitaire	8	8	8	8	8
Doctorants (CIFRE)	1,1	1,3	1,5	1,7	1,8
Ministère de l'industrie	64,4	81,2	93	90	90
Ministère de la Défense			20	20	20
<b>ETABLISSEMENTS DE RECHERCHE</b>					
CNRS	176,3	183,5	183,3	186,3	189,2
CEA HT	85	97,5	103,9	109,4	114,4
ANVAR HT	2,3	2,6	0,2	1,2	1,2
CPER	7	6,2	4,3	3,5	1,1
<b>Total (en M€)</b>	<b>371,9</b>	<b>398,2</b>	<b>426,8</b>	<b>430,4</b>	<b>434,1</b>

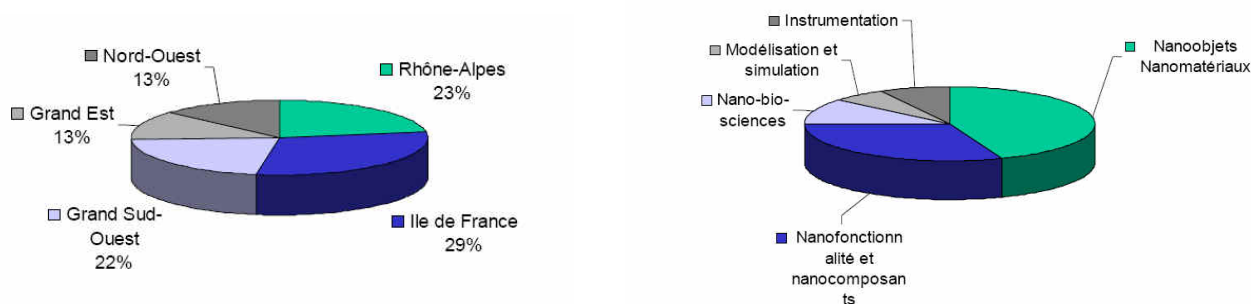
Toujours selon le même document (juin 2007), les investissements privés en R&D augmentent mais sont encore faibles. Les entreprises françaises actives dans ce domaine sont encore peu nombreuses. Mais de grandes entreprises sont présentes, comme par exemple : L'Oréal, Michelin, Rhodia, Thalès, St Gobain, Air Liquide, Atmel, Arkema, Philips Semiconductors, Sagem, Sanofi Aventis, Alcatel, Veolia Environnement...

Les secteurs d'activités des PME travaillant dans le domaine des nanotechnologies sont principalement répartis entre les secteurs chimie, matériaux, énergie (41%), équipements (24%), électronique & technologies de l'information (16%), et biomédical & biotechnologies (16%). La plupart de ces PME sont souvent des entreprises de haute technologie, *start-up* ou

*spin off*, directement issues de centres de recherche (NanoLedge, Nemoptic, Imagenium, Lovalite,...).

### 2.2.2.1 Les centres de compétence C’Nano

En France, cinq C’nano, principalement sous tutelle du CNRS et du ministère de l’éducation et de la recherche, ont été créés pour les grandes régions du Grand-Est, de l’Ile de France, du Nord-Ouest, du Sud-Ouest et de Rhône-Alpes. Les effectifs s’élèvent à 4244 personnes se répartissant de la façon suivante : 2 042 chercheurs et enseignants-chercheurs, 468 ingénieurs et techniciens de recherche, 1 275 doctorants et 459 post doctorants (2006) répartis en cinq thématiques particulières.



Statistiques consolidées Eranet NanoSci

**Figure 9 -Importance relative des personnels des différents C’Nano et Répartition thématique des C’Nano**  
(source : Eranet NanoSci)

#### 2.2.2.1.1 Objectifs et atouts des centres de compétence C’Nano

Impulsé par le ministère en partenariat avec le CNRS, le CEA et la DGA, le Programme national nanosciences a permis de soutenir la recherche en nanosciences et le développement des moyens technologiques nécessaires. Son comité de coordination a encouragé la création de centres de compétences destinés à structurer la recherche publique à l’échelle nationale afin de développer, dans ce domaine très concurrentiel et en plein essor, la compétitivité du territoire et son attractivité auprès des chercheurs étrangers et des entreprises innovantes. Voici le détail des objectifs de ces centres de compétences :

- structurer la recherche publique en nanosciences et développer les applications des nanotechnologies ;
- contribuer à l’attractivité et à la compétitivité des territoires dans un domaine d’avenir ;
- insérer la recherche en nanosciences et nanotechnologies conduite en France dans les projets européens.

#### 2.2.2.1.2 Implantation des centres de compétence C’Nano

Les centres C’Nano sont actuellement soutenus par le ministère de la recherche et le CNRS et ont un statut de groupement de recherche (GDR).

Cinq centres sont actuellement en place (le détail des activités de chacun de ces centres est disponible en annexe 2)



**Figure 10 – Carte de France des implantations des centres de compétence C'Nano**

#### 2.2.2.2 Réseau RTB des grandes centrales de technologie

Le Ministère en charge de la recherche ainsi que le CNRS ont mis en place un Réseau de centrales de technologies pour la recherche technologique de base. Ce programme intitulé « Un réseau national de grandes centrales de technologie pour la recherche technologique de base (RTB) » a été initié en 2003 par la direction de la technologie du ministère de la recherche et associe le CEA et le CNRS. Il se poursuit aujourd'hui grâce au soutien de l'ANR.

##### 2.2.2.2.1 Objectif du réseau RTB

Il vise à renforcer le dispositif de recherche et d'innovation en France par la mise en place d'une infrastructure propre à fournir les technologies nécessaires à la réalisation des projets de recherche des laboratoires dans le domaine des micro-nanotechnologies et des nanosciences.

Il consiste en la mise en réseau de 7 laboratoires porteurs de grandes centrales de technologie afin de répondre de la façon la plus efficace possible et sans coût excessif aux besoins de la recherche dans ce domaine. Ces laboratoires reçoivent une dotation spécifique pour acquérir des équipements lourds et développer au plus haut niveau la recherche en nanosciences et nanotechnologies.

Parallèlement, ce réseau doit permettre à l'ensemble des laboratoires de la communauté nationale de bénéficier d'un accès à ces moyens.

Ce projet est porté par le département ST2I du CNRS et par le LETI du CEA, mais sont également concernés d'autres départements du CNRS (SPM, SC, SdV, SPI...), d'autres entités du CEA et des laboratoires universitaires.

Ce réseau doit permettre de répondre de façon la plus efficace possible et sans coût excessif aux besoins de la recherche autour de trois grands axes stratégiques :

- nanosciences & Nanotechnologies,
- intégration de systèmes hétérogènes,



- électronique ultime.

Ce réseau a été initié par la direction de la technologie du ministère de la recherche et associe le CEA et le CNRS. Il doit permettre aux laboratoires nationaux de bénéficier d'un accès à des outils de technologie pour la recherche sur les micro et nanotechnologies. Pour cela, le CEA et le CNRS vont bénéficier d'un soutien de 100 M€ (54M€ CNRS, 46M€ CEA) sur quelques années.

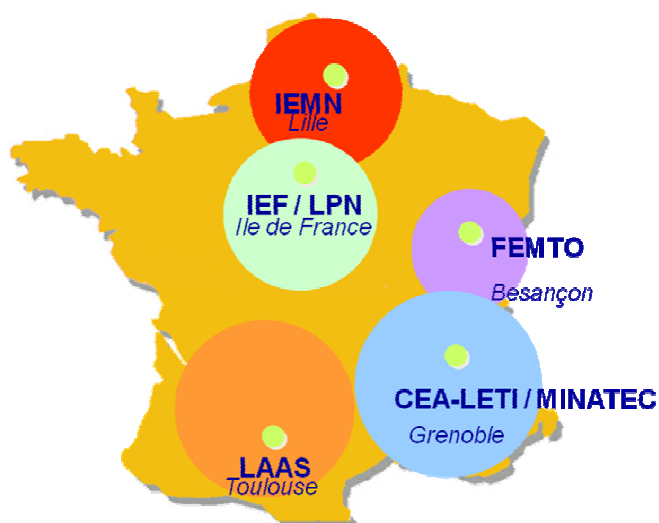
Le projet s'inscrit dans un plan de développement sur plusieurs années qui a été décrit dans le document « Un réseau national de grandes centrales technologiques pour la recherche technologique de base (RTB) sur les micro et nanotechnologies » produit par le Ministère en charge de la recherche, le CNRS et le CEA.

#### 2.2.2.2.2 Implantation des grandes centrales de technologie

Le réseau national des grandes centrales technologiques est aujourd'hui constitué de 6 centrales : celle du CEA-LETI et les 5 centrales CNRS de l'IEMN, de FEMTO, du LAAS, du LPN et de l'IEF. Le tout se regroupe sur les régions Rhône-Alpes, Nord, Est, Sud-Ouest et Ile de France. Ces centrales disposent d'équipements permettant à chacune de mener des recherches sur l'ensemble d'une filière technologique.

La localisation des centrales de technologie est rappelée ci-après :

- C.Tech de l'IEMN
- C.Tech de FEMTO-ST (MIMENTO)
- IEF (CTU)
- C.Tech du LAAS
- C.Tech du LPN
- C.Tech de la FMNT



**Figure 11 -Implantation géographique des grandes centrales technologiques**  
(source : Minatec)

Une grande centrale technologique se définit comme un ensemble cohérent d'équipements permettant de mener les recherches sur l'ensemble d'une filière technologique et qui peut donc servir de socle pour des projets de recherche à l'échelon français et européen. Elle doit aussi servir de support à des recherches plus fondamentales sur les nanosciences. Chaque centrale doit consacrer une part de son activité (au moins 15%) à des projets exogènes issus de laboratoires autres que celui qui abrite la centrale.

### Equipement de fabrication national

CNRS/Univ./CEA-LETI

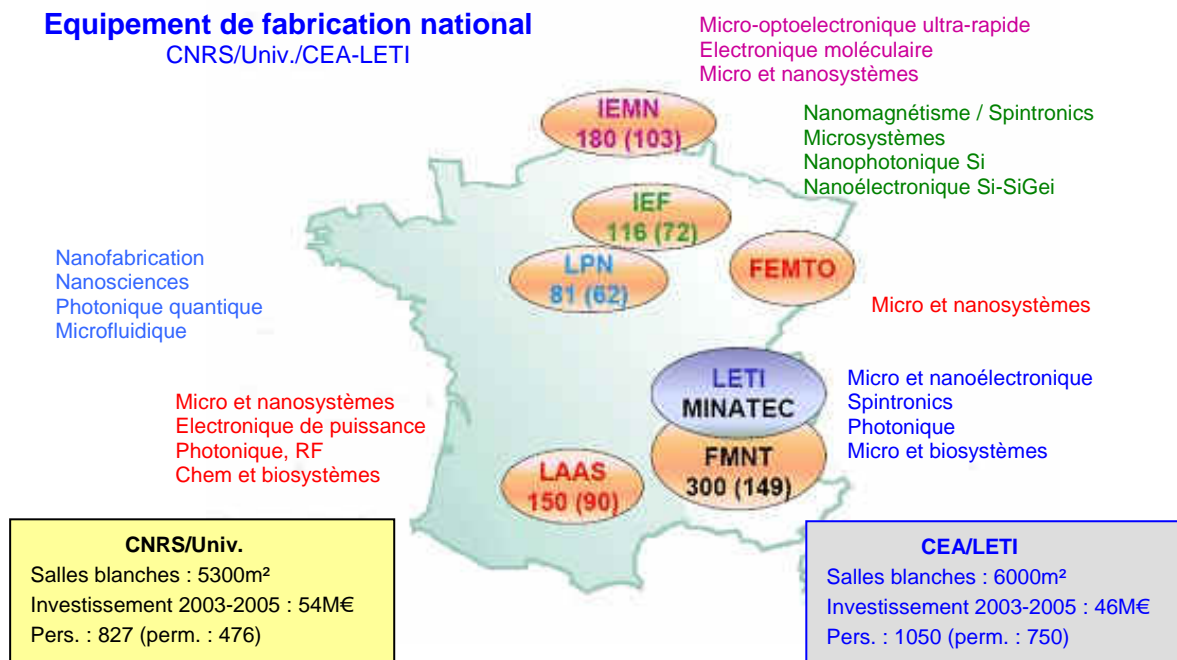


Figure 12 -Implantation et spécificités des Grandes Centrales

#### 2.2.2.3 Réseau des plates-formes technologiques de proximité

Dans le cadre du programme Nanosciences, le Ministère en charge de la recherche a mis en place un réseau de centrales de proximité, complémentaire du réseau des centrales RTB. La description des plates-formes labellisées en 2004 apparaît en figure 13 :

### Equipement régional (2004)



Figure 13 -Implantation géographique des centrales de proximité

#### 2.2.2.4 Nanomat

Nanomat est un réseau spécifique consacré aux nanomatériaux qui a été mis en place dans le cadre du programme national Nanosciences. Il porte sur les nano-objets et nanostructures préparés par approche ascendante (*bottom-up*).

L'évolution rapide au cours de la dernière décennie des recherches sur les matériaux fonctionnels intégrés - dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de quelques nanomètres - force à repenser de nombreux domaines de la chimie et de la physique, tant fondamentaux qu'appliqués. D'ores et déjà, les grandeurs pertinentes que sont par exemple la longueur d'onde des photons en optique ou la longueur de corrélation dans les systèmes magnétiques représentent des dimensions critiques en deçà desquelles les propriétés sont profondément modifiées. La collaboration entre chimistes et physiciens, concepteurs et utilisateurs est essentielle pour explorer et développer les différents domaines. La France possède des atouts indéniables, et tant l'intérêt fondamental que les enjeux technologiques associés - électronique de spin, stockage d'information, capteurs magnéto-résistifs et biocapteurs, catalyse, etc. - justifient le regroupement des forces sur le plan national et une collaboration active entre les différents acteurs.

Des moyens importants sont déjà consacrés au développement des nanomatériaux dans le cadre du Programme National Nanosciences, notamment via le soutien à un réseau de centrales de micro et nanotechnologies, dont les objectifs sont centrés sur la miniaturisation des composants en microélectronique.

Les méthodes de préparation, de type *top-down*, s'appuient sur des techniques physiques telles que *sputtering*, MBE, ablation laser, OMVPE ou procédés lithographiques qui permettent d'élaborer une vaste gamme de nanostructures. Ces méthodes sont cependant complexes et ne permettent pas toujours un contrôle suffisant des caractéristiques dimensionnelles et structurales. De plus, le traitement du matériau au cours de son élaboration peut entraîner des réactions aux interfaces (il s'agit souvent de multicouches), des phénomènes de précipitation ou des transformations de phase.

Une approche complémentaire des procédés de nano-fabrication et de nano-manipulation utilisés en physique est de partir de la limite ultime, en d'autres termes de l'échelle atomique, pour concevoir et réaliser par réactions de chimie « douce » des matériaux totalement nouveaux, ouvrant la voie à des échelles jusque-là inexplorées. La construction d'objets « pas à pas » en appréhendant la relation structure/propriétés en vue d'applications en optique (capteurs, afficheurs, guides, cristaux photoniques, etc.), magnétisme, catalyse et photocatalyse, séparation de phases (nanomembranes) ou encore vectorisation (encapsulation spécifique) pouvait sembler hors d'atteinte il y a 15 ans, mais le développement de nouveaux outils et protocoles de synthèse ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine.

Il apparaît donc à ce jour indispensable de soutenir au plan national une approche *bottom-up* de la conception d'objets individuels, voire des dispositifs par une auto-organisation de ces objets, à propriétés physiques remarquables même si les perspectives d'application apparaissent parfois à plus long terme. Les récents développements en nanophysique démontrent s'il le fallait les enjeux dans le domaine.

**L'effectif global est de près de 6 700 personnes pour l'ensemble des laboratoires participant au réseau NanoMat (décompte réalisé sur la base des éléments issus du site institutionnel du CNRS à la fin 2007 et éléments détaillés du décompte en Annexe 2)**

**Il faut souligner que 34 % des personnels susceptibles d'être exposés au risque « nano » sont des non-permanents et qu'une fraction importante de ces non-permanents est constituée par des étudiants étrangers ne poursuivant pas nécessairement leurs carrières en France.**

Enfin, s'il est raisonnable de considérer l'ensemble du personnel d'un laboratoire comme étant susceptible d'être exposé en cas d'accident majeur (explosion, fuite de dispositif réactionnel), il est par contre très difficile de fournir une indication précise du personnel susceptible d'être exposé au risque nano dans une pratique quotidienne. Les pratiques issues des différentes

cultures (physiciens, chimistes, biologistes, etc.) ainsi que les différentes méthodes d'élaboration et de mise en œuvre ne permettent pas une approche globale. Les éléments fournis par les organismes de recherche (mis à part ceux du CEA) ne permettent pas d'appréhender une valeur réaliste du nombre de personnes susceptibles d'être exposées quotidiennement.

***Il convient de souligner que des laboratoires et/ou des chercheurs peuvent avoir été décomptés à la fois dans le réseau NanoMat et dans les structures C'Nano. Il ne faut donc pas cumuler les deux chiffrages pour établir le décompte global des personnels de recherche impliqués dans le domaine nano.***

**Tableau 5 - Nombre de nanomatériaux enregistrés selon le type d'activité exercée par les établissements et les laboratoires de recherche en lien avec ces produits.**

Région	Effectif global	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
Alsace	933	168	172	165	47	381
Aquitaine	585	114	147	109	33	182
Auvergne	41	3	21	1	4	12
Basse Normandie	111	19	30	15	4	43
Bourgogne	207	21	83	20	24	59
Bretagne	492	53	123	32	35	207
Centre	52	13	10	17	1	11
Champagne Ardennes	26	14	0	2	0	10
Franche Comté	378	36	110	34	52	146
Ile de France	1057	244	231	193	72	317
Languedoc Roussillon	516	90	140	63	35	188
Lorraine	273	24	106	30	24	89
Midi Pyrénées	535	112	111	92	38	182
Pays de la Loire	136	21	39	20	13	43
Nord Pas de Calais	458	41	120	39	33	225
Picardie	47	4	13	2	6	22
Provence Alpes Cote d'Azur	168	33	53	34	11	37
Alpes	684	174	137	160	27	186
<b>Total</b>	<b>6699</b>	<b>1184</b>	<b>1688</b>	<b>1028</b>	<b>459</b>	<b>2340</b>

Les éléments chiffrés ont été établis à partir du site web du CNRS (« annuaire – entités ») – fin 2007. Pour les éléments détaillés correspondant aux différentes régions, il conviendra de se reporter à l'annexe 2 (Sources : RTB : Réseau national de grandes centrales technologiques - Rapport d'activité CNRS mai 2003 – mai 2005 - NANOMAT : <http://www.nanomat.fr>).

### **3 Evaluation des risques liés aux nanomatériaux**

#### **3.1 Identification des dangers**

##### **3.1.1 Toxicité humaine**

Les nanotechnologies peuvent être à l'origine d'expositions aiguës (forte concentration pendant un temps court), ou le plus souvent d'expositions chroniques (faibles concentrations sur de longues durées) du personnel. On distingue trois voies d'exposition : la voie respiratoire, la voie cutanée et plus accessoirement en milieu de travail, la voie digestive.

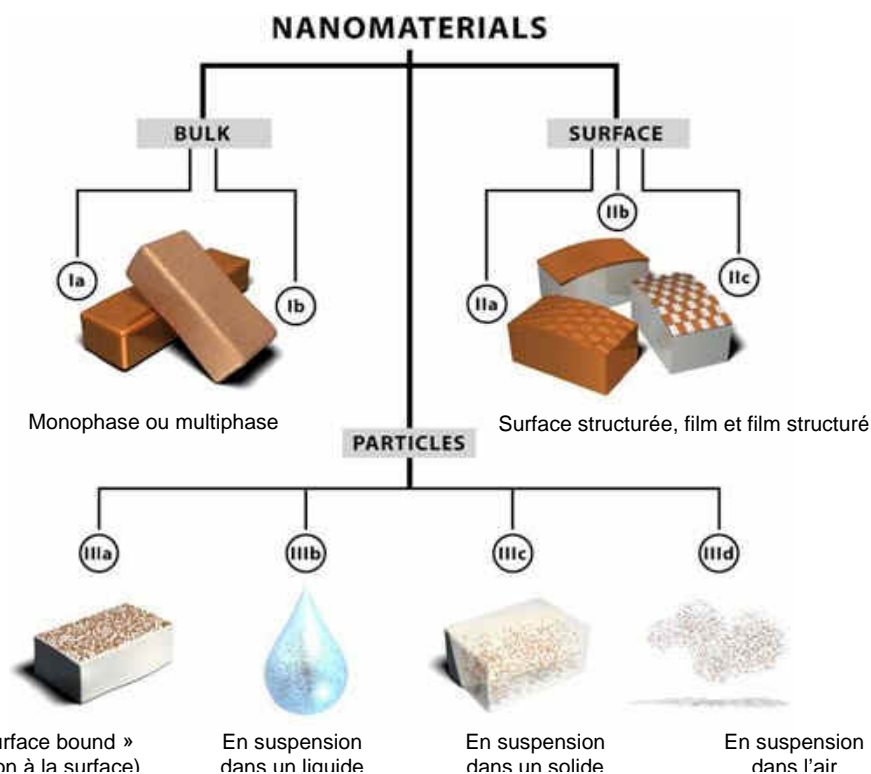
Une revue de la littérature montre que, d'une manière générale, les études de toxicologie expérimentale disponibles utilisent chez l'animal des doses élevées et s'intéressent aux effets sanitaires à court terme, ce qui peut correspondre à des situations d'exposition humaine aiguë mais rend les résultats obtenus difficilement extrapolables aux conditions réelles d'exposition chronique en milieu professionnel aussi bien qu'en milieu environnemental.

Les connaissances toxicologiques actuelles distinguent deux catégories : les nanoparticules et les nanotubes, qui ont tous deux des comportements différents dans les milieux biologiques, notamment au niveau du transfert dans l'organisme et de la réponse cellulaire.

Un des premiers résultats des études toxicologiques est de mettre en évidence la grande variabilité des effets induits par une exposition aux nanoparticules selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, leur forme et leur état de surface. D'autres caractéristiques, comme la présence d'un surfactant, l'âge de la particule dont dépend son état d'agrégation/agglomération ou sa contamination de surface éventuelle, sont également des paramètres importants de toxicité. Ces nombreux paramètres ne sont pas toujours bien caractérisés dans les études toxicologiques, ce qui peut expliquer le caractère parfois contradictoire de certains résultats. La « nanotoxicologie » est une science récente, en construction, si bien que les données qui en sont issues sont encore peu nombreuses, disparates et parfois contradictoires.

Un article de revue récent (Hansen S *et al.*, 2007 ) a ainsi recensé près de 428 études publiées ayant étudié la toxicité de 965 nanoparticules.

Cet article indique que peu d'informations sont disponibles dans la littérature pour ce qui concerne l'écotoxicité. Il souligne que sur 428 études, 120 indiquent une toxicité spécifique chez les mammifères et 270 une cytotoxicité « in vitro ». Cependant, cet article met en exergue la variabilité des nanomatériaux à considérer (Figure 14) et le peu d'informations réellement disponibles sur la nature des nanoparticules étudiées.



**Figure 14 : Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet / produit considéré.**

Les mêmes auteurs sur la base de l'ensemble des articles recensés indique que 9 paramètres essentiels devraient être renseignés afin de caractériser les nanoparticules étudiées. En fonction de la catégorie de nanomatériaux considérés, ces paramètres sont notés être plus ou moins importants à considérer (tableau 6).

**Tableau 6 : Identification des paramètres décrivant les nanoparticules, et de leur importance en fonction de la classification de la figure précédente.**

Matériaux		Propriétés								
		Compo. chimique	Taille	Forme	Structure cristalline	Surface géom.	Surface active	Charge de surface	Solubilité	Adhésion
Matériau brut	I. a	+	-	-	-	/	/	/	+	+
Multiphasé	I. b	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Surface structurée	II. a	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Film	II. b	+	+	-	-	-	+	-	+	+
Film structuré	II. c	+	+	+	-	-	+	-	+	+
NP liées à la surface	III. a	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NP en suspension dans un liquide	III. b	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NP en suspension dans un solide	III. c	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NP en suspension dans l'air	III. d	+	+	+	+	+	+	+	+	+



Le tableau 7 issu de la même référence bibliographique, permet d'identifier que selon les publications recensées, la prise en compte de ces 9 paramètres est très variée, ne permettant pas, ainsi que nous l'avons indiqué, une réelle analyse de la spécificité des propriétés de ces nanoparticules et faisant apparaître les résultats comme très souvent disparates et parfois même contradictoires.

**Tableau 7 : Etudes ayant pris en compte l'un ou l'autre des paramètres décrivant les nanoparticules étudiées.**

Matériau et nombre de composés		Propriétés								
		Compo. chimique	Taille	Forme	Structure cristalline	Surface géom.	Surface active	Charge de surface	Solubilité	Adhésion
Cxx	210	100	17	8	2	6	7	4	7	-
SWCNT	64	100	45	39	2	14	2	20	-	2
MWCNT	39	100	56	33	8	23	-	5	-	-
QDs	73	100	71	10	-	-	27	85	-	-
N-metals	275	100	96	39	24	33	17	25	4	-
Others	304	100	76	12	0,3	12	30	26	2	-

Il est cependant important de souligner que pour la première fois peut-être dans l'histoire des sciences et de l'industrie, le développement d'un secteur technologique industriel nouveau s'accompagne dès son origine d'une prise en compte des risques potentiels associés, que ce soit pour la santé ou pour l'environnement. Cette démarche de développement responsable ne peut que favoriser l'acceptabilité sociale des nanotechnologies.

Les aspects toxicologiques des nanomatériaux ont été largement développés dans le précédent rapport de l'Afsset (*Nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*, 2006). Ce paragraphe donne donc un aperçu des données les plus récentes.

Un inventaire actualisé des études et des travaux en cours peut également être retrouvé à l'adresse internet suivante : « *The Virtual Journal of Nanotechnology Environment, Health and Safety* (<http://www.icon.rice.edu/virtualjournal.cfm>). L'OCDE devrait également d'ici la fin 2008 mettre en ligne également sur son site internet un inventaire des programmes de recherche nationaux et internationaux.

#### 3.1.1.1 Toxicité des particules hors nanotubes de carbone

##### 3.1.1.1.1 Effets pulmonaires des nanoparticules

Comme les poussières ultra-fines, les nanoparticules se déposent dans les voies pulmonaires, notamment dans le poumon profond, mais en proportion nettement supérieure à celle de particules de taille micrométrique. Ainsi, la majorité des particules les plus fines (1 nm de diamètre) se dépose dans la région nasopharyngée (90%) ; les particules de taille intermédiaire (5 nm de diamètre) se déposent uniformément dans l'ensemble de l'arbre respiratoire ; les particules de taille plus importante (20 nm de diamètre) se retrouvent majoritairement dans les alvéoles (*ICRP Publication 66. Human, 1994*). Au poste de travail, la fraction inhalée sera d'autant plus importante que le volume d'air inspiré sera important, du fait de l'activité physique

de l'opérateur. A noter que les nanoparticules ont tendance à former des agglomérats de taille micrométrique qui modifient le comportement aérologique des particules.

Lors de la seconde édition de la conférence internationale « Nanotoxicology » qui s'est tenue à Venise en avril 2007, les résultats les plus récents ont été présentés. Un compte rendu a été publié (Mandin *et al.*, ERS, 2007). Les résultats les plus marquants concernent notamment le transfert, phénomène de passage de nanoparticules à travers la barrière de l'épithélium pulmonaire pour atteindre la circulation sanguine et les ganglions lymphatiques et se répartir ensuite dans l'organisme. Le transfert semble d'autant plus important que le diamètre des nanoparticules est faible (inférieur à 2 nm). Les principaux organes de stockage répertoriés après ce transfert sont les reins, les testicules, le thymus, les poumons et le cerveau. Les nanoparticules pourraient aussi parvenir au cerveau en suivant le trajet du nerf olfactif, d'après les travaux d'Oberdörster E. (2004) et d'Oberdörster G *et al.* (2004).

Une étude présentée par W. Kreiling (2007) a montré pour la première fois chez des rates gestantes que des nanoparticules de 1,4 nm pouvaient s'accumuler dans le placenta, ainsi que, en faible quantité, dans le fœtus, franchissant ainsi la barrière placentaire.

Les études *in vitro* montrent que des nanoparticules de petite taille (diamètre inférieur à 10 nm) peuvent être internalisées dans les cellules en dehors des vésicules d'endocytose ; elles peuvent rester libres dans le cytoplasme. Certaines sont détectées dans les mitochondries et même dans le noyau cellulaire.

Les chercheurs ont mesuré divers paramètres tels que l'afflux des leucocytes polynucléaires dans les poumons, la modification de la perméabilité de l'épithélium pulmonaire ou encore le transfert dans les ganglions lymphatiques consécutif à l'inhalation de particules ultra-fines / nanoparticules de dioxyde de titane, de noir de carbone, de polystyrène, d'oxyde de cobalt ou de nickel. Oberdörster *et al.* (2007) ont émis l'hypothèse que l'incidence des tumeurs pulmonaires observées dans certaines études animales serait liée à la surface totale des particules présentes dans les poumons, plus qu'au nombre total de particules. Ceci indique que la surface totale des particules en contact avec l'organisme est un paramètre important à prendre en compte pour évaluer la toxicité des nanoparticules. En plus de la composition chimique de la particule, les paramètres tels que la «surface spécifique» et la «réactivité de surface» doivent être considérés comme intervenant dans la toxicité des nanoparticules. Dans la «réactivité de surface», la cristallinité intervient également (cas de la silice ; Murphy *et al.*, 1998), ainsi que la capacité à donner naissance à des radicaux libres (Dick *et al.*, 2003) ou encore la présence d'impuretés superficielles ou de métaux de transition biodisponibles (Aust *et al.*, 2002 ; Huang *et al.*, 2003). Les études de Warheit *et al.* en 2006 démontrent que les effets pulmonaires des particules ultra-fines de dioxyde de titane dépendent aussi de la composition, de la réactivité de surface et de la structure cristalline. Il a été également montré à l'échelle cellulaire que des contaminations par de faibles doses de nanoparticules entraînaient l'apparition d'un stress oxydant, lié à une production excessive d'espèces réactives de l'oxygène et dans le cas de contaminations de plus grande ampleur, une réaction inflammatoire (Nel *et al.* 2006). Cela confirme qu'il existe bien «un effet nanoparticules», mais que cet effet varie en fonction de la nature de la particule. Par exemple, une comparaison entre des particules primaires d'environ 20 nm de dioxyde de titane et de noir de carbone a montré que ces nanoparticules ne pénètrent pas l'interstitium alvéolaire de façon similaire : environ 50% de la dose pour dioxyde de titane et seulement 4% pour le noir de carbone (Oberdörster *et al.*, 1992).

#### 3.1.1.1.2 Effets cutanés des nanoparticules

Le projet de recherche européen NANODerm conclut que les nanoparticules restent dans les couches superficielles de l'épiderme d'une peau normale et que leur pénétration jusqu'au derme est négligeable, excepté le long des cellules des follicules pileux (Lademann *et al.*,



1999). Aucun effet d'irritation ou d'allergie n'a été observé *in vivo* suite à une exposition cutanée (Huczko *et al.*, 2001).

Certaines études chez l'homme ne montrent pas de passage transcutané passif (Pflücker *et al.*, 2001 ; Alvarez-Roman *et al.*, 2004 ; Stracke *et al.*, 2006) ; les nanoparticules ne présenteraient pas de risque pour la peau saine (Nohynek *et al.*, 2007). D'autres études ont cependant montré un passage transcutané de dioxyde de titane (Hoet *et al.*, 2004 ; Oberdörster, 2005 ; Shim *et al.* 2004). Ce passage, bien que faible, se ferait par frottement mécanique sur la peau (Tinkle *et al.*, 2003 ; Cormier *et al.*, 2001 ; Teichmann *et al.*, 2006) ou encore lorsqu'il est appliqué sur peau abrasée ou abîmée (Gopee *et al.*, 2006).

Les résultats de ces études sont controversés et soulignent la nécessité de poursuivre les recherches sur les transferts cutanés, actifs et passifs, ainsi qu'à travers une peau humaine saine ou bien lésée (Ryman-Rasmussen *et al.*, 2006).

#### 3.1.1.1.3 Génotoxicité des nanoparticules

Les résultats d'études de génotoxicité de nanoparticules sont peu nombreux et parfois contradictoires. Par exemple, les nanoparticules d'oxyde de titane ne seraient pas génotoxiques (test d'Ames et test d'aberrations chromosomiques *in vitro*) selon certains auteurs (Warheit D *et al.*, Toxicol. Lett. 2007). D'autres auteurs démontrent le contraire en utilisant un panel de tests de génotoxicité *in vitro* sur des cellules humaines lymphoblastoïdes (test des micronoyaux, des comètes et des mutations chromosomiques) : ces trois tests se sont révélés positifs pour des concentrations d'exposition de 65 (test des comètes) ou 130 µg/ml (Theogaraj E *et al.*, Mutat. Res. 2007). De la même manière, des fullerènes C60 se sont révélés non génotoxiques sur des cellules pulmonaires de hamster (test d'Ames et test d'aberrations chromosomiques) exposées à des concentrations allant jusqu'à 5000 µg/ml (Donaldson K *et al.*, Toxicology. 2006) alors qu'ils sont génotoxiques sur des lymphocytes humains (test des comètes) exposés à de faibles concentrations (2,2 µg/l) (Dhawan A *et al.*, Environ Sci Technol. 2006). Ces résultats soulignent l'importance de développer ces recherches, mais en l'état actuel des connaissances, il est impossible d'exclure que les nanoparticules puissent avoir des effets génotoxiques, mutagènes ou cancérogènes.

#### 3.1.1.1.4 Absorption digestive des nanoparticules

Le mode de contamination par ingestion concerne à la fois les nanomatériaux ingérés (risque accidentel au poste de travail), mais aussi les particules déposées au niveau de l'appareil respiratoire qui sont véhiculées jusqu'au carrefour aéro-digestif par le tapis muco-ciliaire de l'arbre trachéo-bronchique, pour être finalement dégluties.

Les nanoparticules provenant d'une contamination par voie digestive seraient rapidement éliminées dans les fèces (Kreyling *et al.*, 2002) et faiblement transférées à travers le tractus gastro-intestinal (Hillyer *et al.*, 2001). Des études complémentaires sont indispensables pour affiner ces résultats.

### 3.1.1.2 Toxicité des nanotubes de carbone

#### 3.1.1.2.1 *Effets pulmonaires des nanotubes de carbone*

Les nanotubes de carbone se déposent essentiellement dans les voies aériennes hautes de l'arbre respiratoire (Lam *et al.*, 2004).

On a montré que l'instillation intra-trachéale chez le rat de nanotubes de carbone monofeuillets provoque une inflammation, des granulomes épithélioïdes et une fibrose (Warheit *et al.* 2004 ; Lam *et al.* 2004). Les travaux de l'équipe d'A. Shvedova du NIOSH en 2005 suggèrent que le mécanisme de fibrose engendré par des nanotubes purifiés ne passe pas par un processus inflammatoire préalable consécutif à une activation des macrophages pulmonaires, mais par une activation directe de fibrocytes pulmonaires. La synthèse locale de fibres de collagène serait effective dès le 7<sup>ième</sup> jour après l'instillation. La fibrose serait bien visible 6 jours après l'exposition (R. Mercer, 2005). Les effets inflammatoires seraient en particulier dus à la présence d'impuretés chimiques (nanofibres, nanoparticules de carbone, métaux catalyseurs) liées au mode de production des nanotubes (JT. James, 2005).

#### 3.1.1.2.2 *Effets vasculaires des nanotubes de carbone*

La toxicité vasculaire a été évaluée chez des souris après instillation pulmonaire de fortes concentrations en nanotubes de carbone (jusqu'à 2 mg par souris). Une augmentation « dose-dépendante » de l'altération de l'ADN mitochondrial dans l'aorte ainsi qu'une altération des médiateurs de l'inflammation dans les cellules cardiaques ont été observées dès 7 jours d'exposition (Li, 2005).

Des études *in vitro* réalisées sur des cellules endothéliales aortiques humaines montrent que l'exposition pendant 2 heures à des nanotubes de carbone entraîne une oxydation dose-dépendante des lipoprotéines de faible densité. Ces résultats font penser que les nanotubes de carbone peuvent engendrer directement ou indirectement une prédisposition athérogène (Li, 2004).

#### 3.1.1.2.3 *Effets cutanés des nanotubes de carbone*

La cytotoxicité de nanotubes de carbone monofeuillet a été montrée *in vitro* sur des cultures de kératinocytes (Cunningham, 2005). Stress oxydant, altération de la structure cellulaire, internalisation et induction de cytokines pro-inflammatoires ont été montrés (Monteiro-Rivière *et al.*, 2005). Des effets de pénétration transcutanée des nanotubes de carbone ne sont pas signalés.

#### 3.1.1.2.4 *Effets par ingestion des nanotubes de carbone*

Le transfert de nanotubes de carbone ingérés a pu être montré *in vivo* : les organes cibles répertoriés alors étaient le foie, les reins, la rate, le cerveau, les poumons et le cœur (Wang *et al.*, 2004).

### 3.1.1.2.5 Génotoxicité des nanotubes de carbone

Actuellement, une seule publication rapporte les résultats d'études de génotoxicité de nanotubes de carbone. L'impact des MWCNT sur l'ADN de cellules souches de souris a été recherché (Zhu L *et al.*, Nano Lett. 2007) : une exposition aux nanotubes de carbone induit une augmentation de l'expression de protéines impliquées dans la réparation des cassures de l'ADN ; une phosphorylation des histones gamma-H2AX et une augmentation de la fréquence de mutations chromosomiques. Ces résultats soulignent l'importance de développer les recherches sur la génotoxicité/mutagenicité des nanomatériaux.

### 3.1.2 Ecotoxicité

A ce jour, il existe encore peu de travaux relatifs aux effets des nanoparticules ou nanotubes sur les écosystèmes (M.N. Moore 2007, Daohui Lin *et al.* 2007).

Les bactéries, de par leur petite taille, sont très mobiles et peuvent être responsables du transfert des particules dans l'environnement, notamment en cas d'adsorption sur leur membrane. Leur ubiquité les rend particulièrement susceptibles de les disséminer. En revanche, si les nanomatériaux sont toxiques pour les bactéries, ils peuvent être responsables de troubles des écosystèmes.

Dans la littérature, il a été montré que des nanoparticules, comme les nanoparticules d'argent, sont bactéricides et conservent leurs propriétés bactéricides dans l'environnement (J.S. Kim *et al.*, 2007), bien que cette propriété antimicrobienne soit toujours rapportée dans un contexte technologique.

A l'opposé, les nanoparticules d'or, principalement dédiées à des applications biologiques et cliniques, par exemple pour du diagnostic et de la thérapie anticancéreuse (Huang X.*et al.*, 2007), sont capables d'interagir avec les membranes bactériennes, sans pour autant altérer leur viabilité (D.N. Williams *et al.*, 2006). Le même phénomène a été observé pour des nanoparticules d'oxyde de zinc, de cérium ou de titane.

Quelques études traitent de la toxicité des nanoparticules chez des daphnies, petits crustacés d'eau douce notamment utilisés dans les tests réglementaires d'écotoxicologie, mais aussi chez des poissons. En 2004, Oberdörster *et al.* ont testé des fullerènes dispersés dans de l'eau sur cinq espèces aquatiques : aucun effet létal n'a été observé aux concentrations testées (0,5 et 5 ppm), mais ils ont entraîné des effets toxiques sub-létaux chez les daphnies et chez les poissons d'eau douce ainsi que quelques effets chroniques chez les daphnies (faible mortalité, retard de mue et de reproduction accompagnés d'une réduction de taille des couvées). Par contre, des effets toxiques ont été observés chez les daphnies et les vairons exposés à des fullerènes dispersés dans du THF.

A notre connaissance, il n'y a pas d'études sur l'effet global des nanoparticules sur les plantes et la faune. Cependant, en cas de dispersion dans l'environnement, les nanomatériaux peuvent présenter un risque écotoxicologique, sans qu'il soit à ce jour possible de prédire les conséquences éventuelles de leur présence sur les écosystèmes : flore, faune et microorganismes. L'impact des nanomatériaux sur les espèces vivantes non humaines et leur comportement dans l'air, l'eau, le sol ou la chaîne alimentaire sont à ce jour suffisamment peu connus pour qu'il puisse être recommandé de limiter leur rejet dans l'environnement. Le devenir des nanomatériaux dans l'environnement reste également à étudier, en termes d'agglomération, de vieillissement ou de dissolution, et de comportement en présence d'autres contaminants (A. Baun *et al.* 2008).

En ce qui concerne les effets des nanotubes de carbone sur l'environnement, très peu d'études ont été effectuées. E.Oberdörster (2004) a observé une augmentation du stress oxydant chez

des truites exposées à des nanotubes de carbone. Cependant, les nanotubes de carbone seraient hydrophobes et formeraient des agrégats de taille micrométrique en présence d'eau. La taille des agrégats serait indépendante de la salinité ou de la température. (H. Cheng 2004). Ceci limite la pénétration cellulaire des nanotubes.

### 3.1.3 Risque d'explosion

Les nanomatériaux manufacturés peuvent se présenter sous différentes formes de conditionnement. L'une de ces formes revêt l'aspect de poudre et, comme une grande majorité des produits pulvérulents combustibles (Eckhoff, 1991 ; Bartknecht, 1993; Field, 1982), peut donner lieu à des explosions souvent appelées « explosions de poussières ». Ces accidents, relativement courants sur sites industriels (un par jour : Pineau *et al.*, 1993; Proust, 2003; Proust, 1999), peuvent être considérés comme des risques majeurs en raison de leur fort potentiel de destruction.

Un exemple typique de la violence de ce type d'explosion de poussières est celui de l'installation de stockage de céréales le 20 août 1997 à Blaye (Masson, 1998) qui a ravagé un solide ensemble de cellules de béton (capable de résister à plusieurs bars de surpression). Cette explosion a tué plus de 10 personnes, et a eu des effets destructeurs dans un rayon de 500 m.

De nombreux travaux scientifiques (Proust, 2004) ont été consacrés à l'étude de ces explosions : mécanismes de formation des nuages, processus d'amorçage et propagation, effets de pression induits... Ils ont notamment ouvert la voie de la modélisation des accidents et la mise au point de techniques de prévention du risque (élimination des sources d'inflammation potentielles par exemple) et de protection (limitation des effets de pression induits grâce à l'utilisation de parois soufflables, d'extincteurs ultrarapides...). Au même titre que les poussières traditionnelles (quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres), on peut s'attendre à ce que les nuages de particules ultra-fines dans l'air puissent être explosifs dès lors que les particules sont capables de brûler dans l'air. Même dans l'hypothèse de procédés de petite taille (« intensifiés »), si une explosion survient, elle est susceptible de détruire tout ou partie du procédé dont surtout les éléments les plus faibles comme les filtres. En dehors des effets directs de la pression et d'éventuels débris projetés, on peut alors craindre la dissémination dans l'atmosphère d'une quantité importante de particules propulsées par le souffle de l'explosion. Il s'ajoute alors au triptyque habituel de l'explosion flamme-pression-projectiles, une dimension toxique aggravant le risque global.

La libération de l'énergie de combustion est réalisée par une flamme qui se propage dans le nuage. Cette flamme opère à la fois la combustion et l'inflammation des réactifs sous l'effet du transfert de chaleur par conduction depuis la zone de combustion vive. On peut imaginer que le comportement des nuages de poussières de plus en plus fines doit se rapprocher de plus en plus de celui des nuages de gaz. Cependant, la présence de très fines particules est susceptible de bouleverser très significativement le régime d'échanges thermiques, en introduisant un facteur de rayonnement d'autant plus intense que les milieux comportant des particules ultra fines ou des nanoparticules devraient être extrêmement denses optiquement et de granulométrie fine.

Les projections théoriques prédisent non seulement que la vitesse de la flamme pourrait être plus élevée mais en plus qu'elle évoluerait beaucoup en fonction de la forme de la flamme, et de la granulométrie des particules. Si cela se produit, la théorie classique des flammes, habituellement utilisée pour les explosions de gaz et de poussières, deviendrait caduque et en particulier les facteurs d'échelle pourraient s'en trouver modifiés, c'est à dire la manière de dimensionner les dispositifs de sécurité.

Par ailleurs, la diminution de la taille des particules devrait s'accompagner globalement d'une augmentation de la sensibilité à l'inflammation par étincelle. Il n'est pas impossible ainsi que les seuils d'inflammation rejoignent ceux des pré-mélanges gazeux explosifs traditionnels avec des énergies minimales d'inflammation de l'ordre de 1 milliJoule ou moins.

En soi, cette tendance prise isolément n'est pas effrayante puisqu'il est possible de lutter efficacement contre le risque d'inflammation par étincelle pour les pré-mélanges gazeux (cf. réglementation européenne des appareils électriques par exemple). Cependant, la manipulation de particules se traduit quasi systématiquement par l'apparition d'électricité statique dans les procédés (Boudalaa et Proust, 2001) qu'il est d'autant plus difficile d'évacuer que les seuils critiques d'inflammation sont bas.

Pour l'exemple cité, 1 mJ ou moins, même des parois bien isolantes électriquement pourraient éventuellement donner lieu à des étincelles de décharge dangereuses. Ces deux facteurs conjugués ; faible seuil d'inflammation par étincelle et production naturelle de charges pendant la manipulation, rendent le risque d'amorçage d'explosion par étincelles électrostatiques *a priori* élevé et pourraient nécessiter des développements de moyens de lutte spécifiques. Les premiers résultats expérimentaux d'explosion de nanopoudres d'aluminium (HSL) réalisés sur un test montrent que la violence d'explosion semblerait être comparable à celle observée avec les micropoudres.

L'INERIS a récemment montré (Bouillard et al 2007), que certaines nanopoussières d'aluminium, bien que préalablement passivées à l'air et partiellement agglomérées, conduisent à une violence d'explosion très supérieure à celle que l'on observe avec leurs analogues microscopiques. Cette tendance, prévisible, devrait être validée par de nouvelles méthodes expérimentales mieux adaptées et plus précises. On peut penser que certaines connaissances disponibles concernant les micropoudres pourront être transposées aux nanopoudres à condition cependant de vérifier que les régimes de propagation sont comparables et d'être capable d'en mesurer les caractéristiques.

## 3.2 Evaluation de l'exposition

### 3.2.1 Métrologie de l'exposition

La détermination de l'exposition aux nanomatériaux est un sujet complexe, faisant l'objet de réflexions déjà depuis quelques années au niveau international. Une des dernières analyses proposées en 2007 par Maynard *et al.* décrit bien les difficultés rencontrées actuellement par les spécialistes de médecine du travail pour progresser dans les aspects normatifs de mesure de l'exposition des opérateurs : inconnues sur les mécanismes de réponse biologique, caractère polymorphe d'une même substance (taille, cristallinité, forme, chimie de surface, etc.), équipements de mesure nombreux mais spécialisés dans une seule des grandeurs à mesurer.

La voie respiratoire représentant le risque majeur de pénétration dans l'organisme dans le cadre de cette saisine (milieu professionnel), nous ne considérons ici que l'exposition aux nanoparticules contenues dans l'air. Seuls les moyens de métrologie des nano-aérosols pouvant être utilisés dans le cadre de la caractérisation de l'exposition sont donc décrits avec une limitation aux moyens de mesure courants, disponibles sur le marché.

Les différents aspects à prendre en compte pour mettre en place une stratégie de caractérisation de l'exposition sont tout d'abord discutés avant de décrire les équipements de mesures actuellement susceptibles d'être utilisés et leurs développements souhaités.

### 3.2.1.1 Éléments à prendre en compte pour la mise en place de moyens de caractérisation de l'atmosphère d'exposition

Classiquement, l'évaluation de l'exposition des travailleurs nécessite la mesure de la concentration des substances dans les ambiances de travail. Il est nécessaire d'effectuer si possible les mesures les plus appropriées en ce qui concerne les effets sur la santé : prélèvements dans la sphère respiratoire, prélèvement de la forme pertinente de l'agent exposant, et utilisation des mesures en relations les plus directes avec les effets biologiques. Ainsi pour les poussières et les gaz, on utilise la concentration massique exprimée soit en ppm (parties par million) soit en  $\text{mg}/\text{m}^3$  alors que pour les fibres comme l'amiante on exprime la concentration en nombre. De plus, pour les poussières de taille micrométrique, les normes internationales préconisent de réaliser des prélèvements permettant de distinguer, selon leurs dimensions, les poussières susceptibles de se déposer dans chacun des 3 compartiments respiratoires :

- la fraction inhalable (représentant la fraction de l'aérosol susceptible de pénétrer le système respiratoire),
- la fraction thoracique ou trachéo-bronchique (particules typiquement  $< 10 \mu\text{m}$  capables de pénétrer au-delà du larynx),
- et enfin la fraction alvéolaire (particules typiquement inférieures à  $4 \mu\text{m}$  pénétrant au plus profond des poumons, là où sont réalisés les échanges gazeux).

Ces fractions sont mesurées selon des méthodes standardisées (*ISO 7708, EN 481, X43-276, Metropol, ...*).

#### 3.2.1.1.1 *Difficultés métrologiques*

L'application directe des méthodes de mesure aux particules de tailles nanométriques soulève plusieurs questions :

- **collecte de la fraction la plus pertinente** : dans le cas des nanoparticules, les effets éventuels sur la santé ne sont pas encore établis, ni les mécanismes de pénétration à travers principalement les parois biologiques. Quelles sont donc les fractions particulières à prendre en compte en priorité ? D'après les dernières études toxicologiques, la fraction alvéolaire paraît la plus pertinente mais le seuil de coupure défini à  $4 \mu\text{m}$  pour les poussières de taille micrométrique est inadapté pour pouvoir mesurer sélectivement des concentrations mêmes importantes de nanoparticules. En effet, la contribution de la masse due aux particules naturellement présentes de  $100 \text{ nm}$  à  $4 \mu\text{m}$  est en général largement prépondérante par rapport à la masse des nanoparticules que l'on veut mesurer ;
- **valeurs limites proposées** : les valeurs limites proposées pour les aérosols s'adressent à la fraction inhalable et/ou alvéolaire. Elles apparaissent inappropriées pour les particules nanométriques. Ainsi, pour des particules ne présentant pas de toxicité systémique autre que celle d'une surcharge pulmonaire, une valeur de  $5 \text{ mg}/\text{m}^3$  en fraction alvéolaire est aujourd'hui proposée<sup>1</sup>, mais n'a peut être aucun sens pour les nanoparticules. Il est donc nécessaire de fixer des valeurs limites adaptées à chaque type de nanoparticules ;

---

<sup>1</sup> Cette valeur est d'ailleurs susceptible d'être réévaluée à  $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ . B. H. Bazin, valeurs limites "poussières totales et alvéolaires nécessitent une réévaluation", HST, 1<sup>er</sup> trimestre 2005.



- **la méthode de mesure utilisée (unité de mesure)** : La réactivité chimique des très petites particules est plus liée à leur surface développée qu'à leur masse totale, il semble donc raisonnable de se tourner en priorité vers des équipements de mesure permettant de définir la concentration surfacique ou en nombre de particules. La méthode de mesure de l'exposition aux nanoparticules qui sera retenue ne sera donc peut-être plus la masse.

Compte tenu de ces interrogations, il est donc difficile aujourd'hui de prétendre mesurer l'exposition aux nanoparticules. On se contentera à ce stade **de caractériser (au mieux) l'atmosphère d'exposition** des lieux de travail en termes de concentration en nanoparticules.

#### 3.2.1.1.2 Choix de la méthode de mesure pour la caractérisation de l'atmosphère d'exposition

**La mesure de la concentration en masse de particules** doit être maintenue même si elle paraît moins adaptée pour les nanoaérosols (pertinence de la réponse biologique, sensibilité), pour les raisons suivantes :

- continuité entre les normes actuelles fondées sur l'évaluation de la concentration en masse et les futures normes fondées sur d'autres méthodes de mesures. D'ailleurs les Etats-Unis, au travers du NIOSH, ont ainsi exprimé un risque spécifique du dioxyde de titane nanométrique en proposant la valeur seuil de 0,1 mg/m<sup>3</sup>, soit une diminution d'un facteur 15 par rapport à la valeur seuil américaine pour des particules micrométriques de dioxyde de titane ;
- méthode de prélèvement simple, bon marché et couramment pratiquée par l'ensemble de la communauté des hygiénistes du fait d'une simplicité de mise en œuvre.

Plusieurs techniques de mesure de la masse des particules en temps réel existent : utilisation de microbalance à quartz par exemple, ou en différé, ou encore mesure différentielle de masse de filtre de collection par exemple.

**La mesure de la concentration en surface totale de particules** paraît être dans certaines études la méthode de mesure la plus adaptée pour prendre en compte notamment des effets biologiques in-vitro et in-vivo (ce qui exclut dans ces cas là l'influence spécifique de la taille ...). Dans les équipements de mesure de nanoparticules standards, cette concentration est accessible indirectement par la détermination des charges électriques maximales susceptibles d'être portées par la surface des particules. Il est à noter que cette surface mesurée dans l'air peut être considérablement différente de celle accessible par le milieu biologique (Oberdoster G *et al.*, 2000).

**La mesure du nombre total de particules** peut également potentiellement représenter une méthode de mesure intéressante pour caractériser l'exposition aux nanoparticules, par analogie à ce qui a été choisi pour les fibres d'amiante. La concentration en nombre de nanoparticules peut être mesurée par différentes techniques dont certaines donnent également accès à leurs tailles (granulométrie). En fonction du principe de mesure, la taille peut être exprimée en termes de diamètre optique, de diamètre de mobilité électrique ou de diamètre aérodynamique. Il est à noter que ces grandeurs ne sont pas équivalentes et qu'il est souvent difficile de comparer les mesures obtenues sur des appareils utilisant des principes différents.

Il est très difficile aujourd'hui de préconiser la mesure d'une grandeur au détriment des autres. Dans l'absolu, comme le détecteur universel n'existe pas, il faudrait caractériser les ambiances d'exposition au moyens des 3 méthodes citées ci-dessus mais, dans la pratique, il paraît très lourd et très cher d'utiliser en parallèle 3 équipements de mesure différents.

Néanmoins, lorsque les caractéristiques des nanoparticules sont parfaitement connues, il est en principe possible d'exprimer les autres mesures à partir d'une seule grandeur mesurée.

Une solution consiste donc à bien caractériser les nanoparticules produites (taille, forme, composition, densité, etc.) et de bien connaître la réponse de la ou les méthodes de mesure utilisées vis-à-vis de ces particules.

**Nous donnons ici un certain nombre équipements opérationnels utilisables pour caractériser l'atmosphère d'exposition ; il n'existe pas aujourd'hui *a priori* une méthode de mesure meilleure que les autres.**

#### *3.2.1.1.3 Nécessité de réaliser les mesures de nanoparticules au plus près de la zone respiratoire*

Les nanoparticules présentent la singularité de s'agglomérer très rapidement pour constituer des agrégats microniques. La cinétique d'agglomération dépend au premier ordre de la concentration en nanoparticules : de l'ordre de la seconde dans un réacteur de production ( $10^{12}$  particules/cm<sup>3</sup>) à quelques heures pour des concentrations que l'on peut rencontrer dans le cas de fuites ou d'aérosolisation de poudres ( $10^8$  part./cm<sup>3</sup>). A la question de savoir si l'exposition aux nanoparticules (unitaires) dans l'air n'était pas un mythe, A.D. Meynard répond que la science dit non.

Il est en fait possible, dans la pratique, d'inhaler à la fois des particules unitaires et des agrégats et/ou agglomérats issus de la même source. Ces derniers sont susceptibles de se désagglomérer au contact des liquides physiologiques contenus dans les poumons (en raison de la présence de tensio-actifs) et de présenter la même toxicité que les particules unitaires, avec cependant un mode de dépôt différent.

**C'est pourquoi, afin d'apprécier au mieux le risque lié à l'inhalation, il apparaît nécessaire de prélever les aérosols nanométriques dans la zone respiratoire des opérateurs.**

#### *3.2.1.1.4 Nécessité de prendre en compte le bruit de fond des particules existantes*

Dans l'air ambiant il existe des concentrations très élevées de particules "naturelles" de différentes origines : environ 10 000 particules naturelles par cm<sup>3</sup> d'air pour des tailles supérieures à 10 nm issues de réactions chimiques dans l'atmosphère, de la végétation, des éruptions volcaniques, et également des concentrations très variables de particules issues de sources anthropiques telles la circulation automobile, le chauffage, etc.

Des mesures effectuées dans le cadre du projet Nanosafe2 par le BGIA Allemand montrent que le seuil de 10 000 particules par cm<sup>3</sup> d'air peut être largement dépassé en milieu urbain ( $10^5$  près d'une autoroute,  $10^6$  sur le tarmac d'un aéroport) ou industriel (découpe plasma :  $10^6$ , soudure :  $10^7$ /cm<sup>3</sup>, etc.). De plus, ces concentrations peuvent fluctuer de façon très significative d'un moment de la journée à l'autre (ex : une décade en ½ heure).

Ces valeurs sont à comparer avec le seuil acceptable proposé par le NIOSH pour le nano dioxyde de titane<sup>2</sup> : 0,1 mg/m<sup>3</sup> correspond à environ  $4.10^5$  particules de 50 nm par cm<sup>3</sup> d'air ou bien encore  $5.10^4$  particules de 100 nm /cm<sup>3</sup>. Ainsi, pour un composé réputé faiblement toxique, le seuil proposé en concentration massique, converti en concentration en nombre de particules peut être du même ordre de grandeur que le bruit de fond des particules naturelles. On peut raisonnablement penser que des seuils plus sévères seront attribués pour des nanoparticules plus toxiques que le dioxyde de titane.

---

<sup>2</sup> Calculs effectués pour une densité moyenne du TiO<sub>2</sub> de 4, pour des particules supposées sphériques.



La mesure des nanoparticules manufacturées pour leurs caractéristiques physico-chimiques spécifiques qui nous intéressent ici, peut donc être fortement masquée et perturbée par le bruit de fond des particules existantes.

**On peut dès à présent en conclure que la caractérisation de l'atmosphère d'exposition devra tenir compte du bruit de fond des particules présentes.** Elle sera facilitée dans les atmosphères à empoussièrement contrôlé (salles grises, salles blanches) ou par des méthodes sélectives de mesure : pic de taille de particules dans un spectre total, mesure sélective des particules sur le critère de leur forme, de leurs matériaux constitutifs, ...

Si l'on souhaite caractériser l'atmosphère d'exposition dans une ambiance non contrôlée, par des mesures particulières non spécifiques aux particules recherchées, des méthodologies particulières doivent être développées, par exemple : approche statistique des résultats, mesure simultanée du bruit de fond ambiant, analyse des activités autour du site de mesure (ex. passage régulier de véhicules diesel).

#### 3.2.1.1.5 *Identification préalable des systèmes et des postes de travail à analyser*

Une analyse du risque d'exposition aux nanoparticules doit identifier au préalable les systèmes et postes de travail concernés. Elle doit identifier les lieux de travail où l'on utilise des nanoparticules sous forme de poudre, de liquide ou de matrice solide sans intégration stable. Les types de matrices, de particules et de méthodes de manipulation du produit contenant des nanoparticules induisent des risques plus ou moins importants de mise en suspension des particules dans l'air. Ainsi, les applications reconnues à risque sont celles susceptibles de générer une aérosolisation : manipulation de poudres sèches ou utilisation de sprays de solutions colloïdales. Les lieux sensibles à considérer incluent ceux à proximité directe et indirecte via la ventilation, des postes de travail répertoriés, les lieux de stockage de nanoparticules, etc.

#### 3.2.1.2 Les équipements existants permettant de caractériser l'atmosphère d'exposition

Le tableau placé en annexe 4 décrit les différents équipements opérationnels de mesure des nanoparticules susceptibles d'être utilisés dans un objectif de caractérisation de l'atmosphère d'exposition. Pour les principes de mesure, on se référera au document Afsset : « *Nanomatériaux, Effets sur la Santé de l'Homme et sur l'Environnement, juillet 2006* ».

Les différents équipements sont classés par ordre croissant de sélectivité par rapport aux particules constituant le bruit de fond :

- appareils mesurant uniquement la concentration particulaire,
- équipements mesurant à la fois la concentration et la taille (discrimination par la taille des particules d'intérêt),
- méthodes de mesure spécifiques (discrimination par la matière constitutive des nanoparticules ou par leur forme).

La liste des équipements de mesure décrits dans l'annexe 4 montre qu'il existe déjà une offre commerciale importante permettant de caractériser l'atmosphère d'exposition aux nanoparticules. Ces équipements sont fondés sur des principes de mesure parfois très différents : mesure de charges électriques, mesure de lumière diffusée, mesure de masse élémentaire, etc. qui conduisent à des méthodologies de mesure différentes de celles listées ci-avant. Dans la pratique, il n'est pas rare d'obtenir des valeurs de mesure sensiblement différentes pour un même échantillon en utilisant deux équipements basés pourtant sur le même principe. Un important travail d'unification des résultats obtenus par les différentes méthodes de mesure et de mise au point de dispositifs simples d'étalonnage transportables est donc nécessaire.

### 3.2.1.3 Les dispositifs de prélèvement individuel permettant de caractériser l'atmosphère d'exposition

En l'absence d'appareil portatif autonome permettant la mesure des paramètres les plus pertinents tels que nombre, surface totale des nanoparticules etc., on peut utiliser les dispositifs de prélèvements individuels particuliers conventionnels fondés sur une mesure différée de masse d'un filtre. La mesure est réalisée par l'association d'un sélecteur de la fraction granulométrique ajustable, d'un filtre de collection et d'une pompe autonome fonctionnant à un débit régulé.

- Pour la fraction alvéolaire la sélection est réalisée par des sélecteurs granulométriques<sup>3</sup> qui éliminent les plus grosses particules par inertie (ex. cyclones ou impacteurs<sup>4</sup>).
- La fraction inhalable peut être collectée directement sur une cassette contenant un filtre.



**Figure 15 -Différents modèles de cassettes à filtre et dispositif complet de prélèvement comportant un sélecteur de type cyclone Dorr Oliver.**

Le choix du média filtrant dépend de l'analyse complémentaire éventuelle réalisée à l'issu de la pesée au moyen de méthodes de caractérisation chimiques (ICPMS, AAS, ...) ou structurales (MEB, MET, ...).

La chaîne complète sélecteur, capteur, pompe, est portée par l'opérateur potentiellement exposé pendant une durée qui varie de 15 minutes pour les VLECT à 8 heures pour les VME. Le capteur est disposé dans la zone respiratoire de l'opérateur pour tenir compte de l'exposition réelle à laquelle il est soumis.

### 3.2.1.4 Caractérisation ponctuelle de l'atmosphère d'exposition aux postes de travail

Il est possible dès aujourd'hui de caractériser ponctuellement l'atmosphère d'exposition en termes de nanoparticules au poste de travail avec des équipements individuels, transportables compacts et de laboratoire. L'absence de norme sur les paramètres à mesurer pour déterminer l'exposition aux nanoparticules complique sérieusement la tâche.

<sup>3</sup> Marques de séparateurs fréquemment utilisés : Dorr-Oliver (cyclone), Marple, Sioutas (impacteurs)

<sup>4</sup> Il y existe des impacteurs qui fonctionnent en série permettant la différenciation des particules par classes de taille.

- Une première stratégie consiste à utiliser une batterie d'équipements de mesure permettant d'accéder simultanément à plusieurs paramètres : masse, nombre, surface et taille des nanoparticules. Cette approche est lourde à mettre en œuvre dans la pratique, le détecteur universel, polyvalent, n'existant pas.
- Une autre stratégie consiste à bien caractériser les particules fabriquées (ce qui est finalement souvent le cas) : taille, forme, composition, densité, etc. La mesure des particules suivant une technique suffit alors pour permettre d'évaluer ultérieurement celles qui seront exigées dans les prochaines normes.

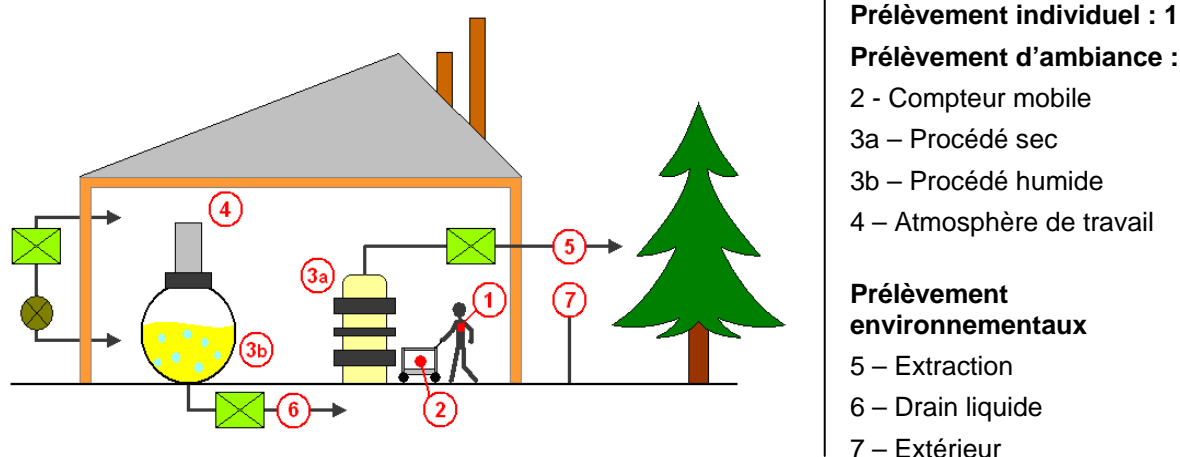
Quelle que soit l'approche choisie, il est nécessaire de tenir compte du bruit de fond des particules naturelles et de réaliser les mesures au plus près de la zone d'inhalation des personnes car, contrairement aux gaz, les nanoparticules peuvent passer, depuis leur source d'émission jusqu'à la zone d'inhalation, d'une forme uniparticulaire qui présente certains effets sur l'organisme, à une forme agglomérée dont les effets peuvent être totalement différents.

### 3.2.1.5 Surveillance en continu de la concentration en nanoparticules

La caractérisation ponctuelle de l'atmosphère d'exposition aux postes de travail en termes de nanoparticules constitue la première étape indispensable à la surveillance du personnel dans le cadre de la médecine du travail. La surveillance en continu du procédé sera à terme probablement nécessaire pour détecter les fuites accidentelles de nanoparticules aux postes de travail (protection des salariés) et vers l'extérieur (protection de l'environnement).

Les appareils de monitoring doivent satisfaire à des exigences parfois différentes des équipements de qualification ponctuelle de l'atmosphère d'exposition. Dans ce dernier cas il est envisageable de faire des analyses même avec un appareil coûteux, dès lors qu'il est aisément transportable. Dans le cas du monitoring continu on se satisfera peut être d'un équipement de mesure plus rustique dès lors qu'il est fiable, qu'il ne se colmate pas et qu'il n'est pas trop coûteux car il faut réaliser un grand nombre de points de mesure fixes.

Une stratégie de surveillance des concentrations en nanoparticules doit être définie, elle doit prendre en compte la localisation des points de mesure (Figure 16), le caractère "en ligne" ou "différé" des mesures, leurs limites de détection, etc.



**Figure 16 -Exemples de points de mesure possibles pour élaborer une stratégie globale de surveillance des nanoaérosols.**

Le Tableau 8 propose à titre indicatif les caractéristiques souhaitées des équipements de mesure associés aux différents points de surveillance et leurs modes de fonctionnement (source Nanosafe2).

**Tableau 8 -Caractéristiques souhaitées des équipements de surveillance des nanoparticules et leurs modes de fonctionnement.**

Nom	Utilisation	Caractéristiques	
		Durée intégration	Délai de mesure
Prélèvement individuel	Chaque individu porte un dispositif de prélèvement individuel intégrant son exposition sur une durée variable de 8H00 à 1 mois. Possibilité de lecture rapide pour surveillance d'une tâche ponctuelle (maintenance) ou nouvelle. (Donnerait idéalement aussi des informations sur la concentration maximale durant 15 minutes)	8 h à 1 mois	1 mois
Compteur mobile	Caractérisation de la concentration particulaire à prendre en compte pour un poste lors du calcul de l'exposition. Contrôle de l'exposition durant des opérations ponctuelles, démarrage de nouveaux équipements.	10 min	1 heure
Poste de travail fixe	Equipement de surveillance fixe disposé à proximité d'un poste de travail. Alarme et a.l.ecte des données en <b>continu</b> .	5 – 30 min	10 min
Ambiance	Equipement de surveillance globale d'un laboratoire ou d'un atelier, détection des fuites non localisées. Monitoring en <b>continu</b> .	5 – 30 min	10 min
Extraction	Vérification de l'efficacité des filtres d'ambiance et de gaz de procédés en fonctionnement normal. Fonctionnement en continu (ou ponctuel).	60 min	10 min
Drain	Vérification de l'efficacité des filtres sur les drains liquides. Fonctionnement en <b>continu</b> (ou ponctuel).	60 min	10 min
Extérieur	a) Vérification de l'impact du site de fabrication de nanoparticules sur l'environnement en mode normal et en situation accidentelle.	1 mois, heures si accident	1 mois, heures si accident
	b) Détermination des fluctuations de l'air extérieur en nanoparticules pour correction des mesures effectuées dans les bâtiments (cas de l'air non conditionné).	5 – 30 min	10 min

Les équipements disponibles à ce jour sont malheureusement inadaptés à une utilisation de surveillance en continu car ils sont en général conçus pour une utilisation en laboratoire par du personnel spécialisé. Ainsi le compteur CNC nécessite un remplissage hebdomadaire d'alcool ou d'eau. Les équipements usuels de détection par électromètre peuvent être sujets à l'encrassement (filtres conducteurs ou plateaux d'impaction). Le compteur SMPS nécessite une source radioactive dont la détention et le transport sont extrêmement contraignants en France.

### En conclusion...

Compte tenu des incertitudes importantes relatives aux mécanismes toxicologiques des nanoparticules sur l'organisme, les normes actuelles pour la mesure de l'exposition aux aérosols basées sur une détermination de concentration massique ne semblent pas adaptées.

La caractérisation de l'atmosphère d'exposition devrait être menée en considérant simultanément la concentration en masse, en nombre, en surface développée et en taille de particules. Cette méthodologie couteuse et lourde à mettre en place, ne peut actuellement être envisagée qu'à titre expérimental et de recherche.

Une solution plus raisonnable consiste, lorsque c'est possible, à réaliser une mesure d'un seul de ces paramètres et de caractériser parfaitement les nanoparticules produites en termes de forme, de taille, porosité, densité, composition, etc. La mesure des particules selon cette méthode choisie suffira alors pour permettre d'évaluer ultérieurement celles qui seront exigées dans les prochaines normes.

#### 3.2.1.5.1 Caractérisation ponctuelle de l'atmosphère d'exposition

Des équipements transportables compacts ou de laboratoire permettant d'atteindre un des paramètres listés plus haut existent sur la marché, il est donc possible dès aujourd'hui de caractériser ponctuellement l'atmosphère d'exposition en termes de nanoparticules au poste de travail.

Néanmoins nous devons insister sur l'importance de la cohérence de la méthode utilisée pour s'affranchir du bruit de fond élevé et fluctuant des nanoparticules naturelles ou anthropiques déjà présentes, qui masque la concentration de nanoparticules fabriquées (les particules qui nous intéressent). La façon la plus efficace si l'on n'est pas déjà en salle blanche, consiste à réaliser autour du poste de travail une atmosphère contrôlée en empoussièrement durant le temps des mesures. Dans ce cas on peut utiliser les équipements les plus simples, qui mesurent uniquement la concentration particulaire.

Dans le cas où il n'est pas possible de réduire le bruit de fond, il est indispensable d'utiliser un équipement présentant une certaine sélectivité par rapport aux particules d'intérêt. L'utilisation d'équipements mesurant la taille des particules en plus de la concentration, permet de s'affranchir d'une partie du bruit de fond. Les méthodes spécifiques fondées sur une analyse élémentaire proposées ici peuvent également être utilisées dans le cadre de cette approche.

En attendant la parution de normes spécifiques pour la mesure de l'exposition aux nanoparticules, le développement d'un appareil de mesure permettant de mesurer simultanément plusieurs des paramètres mentionnés serait utile. Des méthodologies de mesure s'affranchissant du bruit de fond des particules naturelles et des moyens d'étalonnage *in-situ* devront être étudiés rapidement.

### 3.2.1.5.2 Surveillance en continu de l'atmosphère

Excepté les dispositifs de mesure des aérosols basés sur la masse qui présentent une sensibilité modeste vis-à-vis des nanoparticules, les équipements de mesure actuels décrits dans ce chapitre sont en général conçus pour une utilisation en laboratoire, et ne peuvent être utilisés dans un contexte de monitoring en continu de la présence de nanoparticules fabriquées. En effet, les critères de robustesse, de périodicité de maintenance et de prix ne sont pas satisfaits.

Les systèmes de prélèvement individuel sur filtre mis au point pour les aérosols micrométriques peuvent être utilisés dès aujourd'hui avec une analyse élémentaire différée.

Une stratégie possible de développement consiste tout d'abord à industrialiser un ou deux équipements de mesure existants parmi les meilleurs marchés, malheureusement non sélectifs, afin de pouvoir bénéficier d'outils de surveillance de la présence de nanoparticules le plus rapidement possible.

En parallèle, des équipements de surveillance en continu spécifiques aux nanoparticules d'intérêt doivent être développés.

## 3.3 Evaluation des risques

### 3.3.1 Nécessité des évaluations de risques

Une grande quantité d'applications utilisant des nanoparticules manufacturées de taille inférieure à 100 nm est actuellement développée ou déjà utilisée dans des procédés industriels. L'éventualité d'être exposé à des nanoparticules manufacturées à long terme et à des concentrations élevées est bien réelle dans beaucoup d'environnements de travail.

Il existe un besoin croissant d'évaluation des risques que représentent ces particules originales, notamment sur la santé, pour assurer dans de bonnes conditions leur production, leur utilisation et leur stockage. Il est aussi important de réduire les importantes incertitudes dans ce domaine pour le monde industriel, car cela permettra de mettre en place dès le départ des moyens de production sûrs, ainsi que pour les investisseurs qui pourront mieux évaluer le risque monétaire de leurs placements.

Ainsi, étudier les impacts sanitaires et autres risques sera bénéfique à la fois pour la santé des travailleurs et pour les progrès technologiques et économiques dans ce domaine tout en contribuant à assurer un développement responsable du secteur des nanotechnologies et des nanomatériaux.

#### 3.3.1.1 Recaptage, assainissement, transfert

Les poumons sont les principales voies de captage de nanoparticules dans l'environnement de travail – l'exposition cutanée et l'ingestion étant les autres voies possibles d'exposition. Les nanoparticules se déposent massivement dans toutes les zones des poumons. La surface d'interactions dans les poumons est très grande (l'équivalent de la surface d'un terrain de tennis) tandis que la barrière entre l'air et le sang est très fine (une centaine de nanomètres). Deux mécanismes d'épuration principaux aident à éliminer les particules : la dissolution



chimique des particules solubles, et le transfert physique des particules peu ou pas solubles. Le transport mucociliaire, la phagocytose par les macrophages et les autres mécanismes d'épuration dépendent de la taille. Il apparaît que les nanoparticules s'éliminent mais à vitesse lente.

Une petite quantité de nanoparticules sera transférée à travers la couche épithéliale des poumons jusqu'au sang et dans les autres parties du corps. Le transfert de particules ultrafines a été démontré pour la circulation systémique, le foie, le cœur et le cerveau. La composition chimique et la structure physique de la surface des particules peuvent être des facteurs importants influençant le transfert systémique des nanoparticules. Peu de choses sont connues sur les facteurs d'absorption et de transport des nanomatériaux à l'intérieur du corps, ainsi que sur la rétention à l'intérieur des organes. Le comportement à long terme et la stabilité des nanomatériaux assimilés sont tout autant méconnus.

### 3.3.1.2 Effets et mécanismes à considérer

L'évaluation sanitaire des nanomatériaux devrait *a minima* prendre en compte les systèmes pulmonaires, cardiovasculaires, neurologiques et d'excrétion. Ces systèmes jouent un rôle dans le déclenchement et/ou l'évolution de la morbidité et la mortalité cardiovasculaire. A ce jour, les mécanismes par lesquels les nanomatériaux pénètrent les membranes frontières et leur répartition à l'intérieur des compartiments tissulaires des organes cibles primaires et secondaires sont inconnus. Des nanoparticules peuvent être retrouvées à l'intérieur de cellules après exposition. Quelques unes d'entre elles sont à l'intérieur des vésicules membranaires mais dans beaucoup de cas, les nanoparticules sont présentes dans le cytosol sans être incluses dans des vésicules. Certaines peuvent pénétrer dans le noyau. Cela leur permet d'entrer directement en contact avec les protéines intracellulaires, les organites et l'ADN, ce qui peut accroître considérablement leur potentiel de toxicité.

Les effets sanitaires à long terme, tels que les cancers ou les maladies neurodégénératives seront difficiles à détecter rapidement en raison de la grande latence de ces maladies. Cependant, ils doivent être pris en compte dès à présent car certains nanomatériaux créés, qui ont une toxicité cellulaire avérée, ont une longue durée de vie.

Il est tout à fait possible que l'activité biologique des nanoparticules puisse dépendre de paramètres physico-chimiques qui ne sont pas aujourd'hui considérés dans les programmes de dépistage toxicologiques. De plus, les tests conventionnels de toxicité peuvent nécessiter quelques modifications dans l'évaluation des nanoparticules afin d'assurer que les conditions d'exposition simulent potentiellement des scénarios d'exposition réalistes et qui au final sont directement associés aux nanoparticules à évaluer.

Enfin, dans l'attente de la possibilité de réalisation d'études épidémiologiques spécifiques chez les travailleurs potentiellement exposés, il est indispensable de mettre en œuvre un dispositif de recensement des personnels travaillant au contact des nanomatériaux et de surveillance des conditions de travail.

En conclusion, l'essentiel de notre compréhension des interactions des nanomatériaux avec le corps est encore très limité. Plusieurs projets et programmes nationaux et internationaux débiteront prochainement. Cependant, le développement de nouveaux produits et leur introduction non contrôlée (absence d'inventaire et d'étiquetage, aucune traçabilité des nanocomposants tout au long du cycle de vie) sur le marché semble très rapide, peut être même plus rapide que le développement de nouvelles stratégies et de nouveaux essais sur l'impact des nanomatériaux sur la santé et l'environnement.

Les particules manufacturées sont un phénomène nouveau, l'exposition n'a pas suffisamment été évaluée et les bases en matière de toxicologie sont en phase de développement. Pour



cette raison, une analogie avec la pollution particulaire de l'air ambiant est fréquemment utilisée pour l'évaluation des risques des nanoparticules manufacturées. Cependant, cette approche se fait au prix d'importantes incertitudes. Nous manquons de données pour étayer ces conclusions par analogie. Il existe une incertitude scientifique sur les caractéristiques des particules, les mécanismes toxicologiques et les pathologies associées, incertitude qui doit être prise en compte. Certaines questions concernant la part des particules ultrafines de l'air ambiant telles que les taux de recaptage après exposition, le transport à l'intérieur du corps humain, la cinétique et aussi les conséquences potentielles sur la santé ne sont également pas suffisamment expliquées, ni même comprises.

### 3.3.1.3 Risques professionnels

Au vu des incertitudes quant aux effets sanitaires des nanoparticules, il est plus prudent de déclarer les nanoparticules comme « niveau de danger inconnu » et de les manipuler avec la même prudence que les matières dangereuses, c'est-à-dire d'appliquer les procédures de sécurité sanitaire qui sont utilisées pour diminuer l'exposition aux matières dangereuses. Ce principe s'applique en particulier aux nanoparticules qui ne sont pas dégradables et qui peuvent s'accumuler dans l'organisme. D'un autre côté, les particules facilement solubles dans les liquides biologiques ne montrent pas d'éventuels « nano-effets ». Pour ces dernières, l'évaluation de risques basée sur la toxicologie de la substance semble être largement suffisante.

Nous manquons toujours d'informations suffisantes sur les niveaux d'exposition aux nanoparticules manufacturées dans l'environnement de travail, même si plusieurs méthodes existantes sur le marché peuvent détecter des particules à l'échelle micro et nano. De telles données sont nécessaires pour permettre une évaluation solide du risque sanitaire professionnel des nanoparticules. Cela rendra possible un jugement, fondé sur des faits, sur l'efficacité des moyens de protection contre les nanoparticules et démontrera si les stratégies reconnues pour la manipulation sécurisée des particules de taille micrométrique sont suffisamment efficaces pour la majorité des nanoparticules. Des lacunes particulières demeurent au vu de l'efficacité des méthodes fondées sur la filtration pour l'élimination des nanoparticules élaborées de façon à présenter une très faible tendance à l'agglomération.

On ne dispose également que de peu de données au sujet de l'utilisation des nanoparticules dans l'industrie : les différents types de matériaux, les quantités ou les procédures utilisées pour les fabriquer et les manipuler. Plusieurs études en cours collectent des données sur l'emploi de nanoparticules dans l'industrie et dans les produits : le DEFRA (Chauldry *et al.*) au Royaume Uni (observations au RU en 2005), le « Voluntary Reporting Scheme » au Royaume Uni (2006-2008), et le « nanoinventaire » suisse (2006-2007). Ces études évaluent l'usage courant des nanoparticules dans l'industrie. Cependant, ces informations seront rapidement dépassées, alors qu'une approche à long terme pour surveiller l'utilisation de nanoparticules dans les installations professionnelles aiderait les décideurs s'ils veulent évaluer l'importance des mesures de contrôle. Quelques travaux en cours développent des méthodes pour de telles approches systématiques : Nanocare, Dialog Nanopartikel, BauA, BGIA, IOM et HAS. Cependant, peu de résultats sur ces travaux ont été publiés jusqu'à présent. Un inventaire de l'utilisation des nanoparticules fait également parti du programme de l'US NIOSH.

La Commission européenne a aussi lancé un appel à inventaire dans son plan d'action. L'approche de l'Afsset pour créer un inventaire au niveau gouvernemental va dans le même sens (*Rapport AFSSET « Nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement – 2006 »*).

On peut craindre que les petites et moyennes entreprises ne mesurent pas bien le risque lié à l'utilisation des nanomatériaux et puissent ignorer les mesures de protection, en particulier si

elles ne sont pas spécialisées dans les nanotechnologies, et si l'information de ces compagnies sur les discussions en cours à propos des mesures de précautions à prendre lors de la manipulation de nanomatériaux ne sont pas actualisées.

Il est aussi envisageable qu'elles ne soient pas informées par leurs fournisseurs qu'elles utilisent des nanomatériaux car il n'existe actuellement aucune obligation de déclaration de présence de nanoparticules dans les produits et les producteurs ne sont pas tenus de les enregistrer sous la forme nanométrique.

Seules quelques entreprises fournissent des informations dans leurs fiches de données de sécurité sur les propriétés nanospécifiques ou des conseils sur les mesures de protection à prendre pour limiter une exposition éventuelle aux nanoparticules. Il en est de même avec les laboratoires de recherche universitaire.

### 3.3.2 *Evaluations des risques pour les travailleurs des entreprises et des laboratoires*

Un des principaux objectifs de la maîtrise des risques en entreprise et dans les laboratoires est de préserver la santé des employés par la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Dans le cas du secteur relativement récent des nanomatériaux, la prise de conscience d'un potentiel risque spécifique lié à la mise en œuvre des nanomatériaux est relativement récente et les stratégies de prévention adaptées sont en construction.

#### 3.3.2.1 De réelles difficultés méthodologiques

S'agissant des risques chimiques, l'évaluation du risque repose d'une part sur la connaissance de la toxicité des produits mis en œuvre et d'autre part sur la mesure de l'exposition des employés. Idéalement, les données des études toxicologiques permettent de déterminer des relations dose/réponse et d'en déduire des doses seuils en-dessous desquelles le risque de voir apparaître un effet délétère sur la santé est nul ou considéré comme « acceptable ». Ces doses seuils servent à déterminer des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP). Les VLEP ne doivent pas être considérées comme des objectifs à atteindre mais comme des repères guidant la prévention, des *maxima* à ne pas dépasser notamment si les VLEP sont contraignantes, l'objectif d'une prévention efficace restant de minimiser l'exposition autant que possible (dans le cas particulier des produits cancérigènes par exemple, les valeurs retenues n'assurent pas nécessairement une protection absolue des personnes exposées).

L'exposition des travailleurs s'apprécie généralement par la mesure de la concentration des polluants dans les atmosphères de travail, à partir de prélèvements d'ambiance au poste de travail ou de prélèvements individuels à proximité des voies respiratoires des opérateurs. Les résultats s'expriment en concentration en masse (soit en ppm, soit en mg/m<sup>3</sup>) pour les gaz et les poussières et en concentration en nombre pour les fibres. Pour les poussières, les modes de prélèvements obéissent à la norme EN 481 qui définit les fractions ; inhalable, trachéo-bronchique et alvéolaire.

Cette démarche traditionnelle pour les gaz et les poussières peut sembler inadaptée lorsqu'il s'agit des risques sanitaires liés aux nanoparticules, et cela pour plusieurs raisons :

- **connaissances en toxicologie** : les données de l'épidémiologie environnementale et des études de toxicologie expérimentale laissent penser que les nanoparticules, en raison même de leur dimension nanométrique, pourraient être dangereuses pour la santé. Ainsi, pour un même matériau, un aérosol de particules nanométriques pourrait être plus dangereux qu'un aérosol de particules micrométriques. Dès lors, les VLEP établies à partir des fractions conventionnelles inhalables pourraient se révéler trop élevées pour une protection suffisante des employés exposés aux aérosols de nanoparticules. D'une manière générale, les données toxicologiques sont

actuellement très parcellaires et ne permettent notamment pas de déterminer des relations dose/réponse ni de préconiser des valeurs seuils en dessous desquelles il n'y aurait pas de risque. En conséquence, l'attitude qui prévaut actuellement et qui est recommandée par de nombreux rapports scientifiques, tant en France qu'à l'étranger, consiste à considérer que l'inhalation de nanomatériaux est potentiellement dangereuse et à prendre des mesures pour éviter ou minimiser l'exposition des personnels ;

- **difficultés méthodologiques de mesure des expositions :** les approches conventionnelles de mesure des aérosols (mesure en masse, échantillonnage des différentes fractions d'aérosols) semblent inadaptées pour les aérosols de nanoparticules. En effet, les premières données toxicologiques laissent penser que les paramètres « nombre » ou « surface » seraient plus pertinents pour exprimer un niveau d'exposition aux nanoparticules. Par ailleurs, on peut également suggérer que les prélèvements d'ambiance doivent être réalisés avec un échantillonnage qui tienne compte des modes de dépôts particuliers des nanoparticules dans les voies respiratoires (modèle de la CIPR 60). Une difficulté supplémentaire vient de la nécessité de distinguer les particules manufacturées du bruit de fond souvent important. Il est aujourd'hui impossible, à l'aide d'un seul appareil, de mesurer la masse, le nombre ou la surface développée d'un aérosol et dans le même temps de distinguer les nanoparticules issues du procédé industriel de celles de l'ambiance générale de travail. Par ailleurs il est difficile de réaliser des évaluations de l'exposition individuelle à l'aide d'appareils destinés aux prélèvements d'ambiance. Le dispositif de prélèvement individuel capable de fournir les données métrologiques pertinentes reste à inventer.

### 3.3.2.2 Surveillance médicale

La possibilité que l'exposition aux nanoparticules manufacturées induise des effets néfastes sur la santé pose la question du suivi médical des travailleurs exposés et de la nature d'éventuels examens de dépistage précoce, à un stade pré clinique.

Il n'existe aujourd'hui qu'un nombre très restreint de publications dédiées à cette question. Les principales contributions retrouvées proviennent du NIOSH qui, en novembre 2007, a proposé un projet de recommandations sur le suivi médical des travailleurs exposés, et de la société BASF (Nasterlack *et al.*, 2008). Par ailleurs, plusieurs rapports généraux traitant du HSE dans le domaine des nanomatériaux abordent cette question de manière très synthétique.

On peut néanmoins dégager quelques conclusions :

- en raison du manque de connaissances sur les effets sanitaires de l'exposition aux nanoparticules manufacturées (absence de données sur des pathologies observées chez l'homme), il n'est pas possible actuellement de proposer des examens de surveillance médicale systématique pour les travailleurs exposés ;
- compte tenu de mécanismes physiopathologiques spécifiques invoqués pour de nombreuses nanoparticules, notamment les oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, certains indicateurs d'effets ont pu être proposés, tels que la variabilité de la fréquence cardiaque, des tests de coagulation, le dosage de cytokines pro inflammatoires, ou de marqueurs de stress oxydant. Mais, outre leur manque de spécificité, ces indicateurs n'ont pas fait la preuve de leur valeur prédictive pour la survenue de pathologies particulières. De plus, certains nécessitent le recours à des appareils d'analyse sophistiqués qu'il n'est pas envisageable d'utiliser en pratique de routine ;

- Il faut garder à l'esprit que les nanoparticules sont des substances chimiques pour lesquelles, dans certains cas, il existe des recommandations de surveillance médicale, notamment par le dosage d'indicateurs biologiques d'exposition. Ces examens gardent alors toute leur utilité dans le cadre d'une exposition aux nanoparticules.
- Il se dégage néanmoins un certain consensus pour recommander que les travailleurs potentiellement exposés bénéficient d'un suivi médical périodique composé d'examens médicaux « conventionnels », spécifiques de certains organes cibles potentiels. On peut notamment penser à l'appareil respiratoire et au système cardiovasculaire. Les résultats de ces examens médicaux pourraient constituer une source de données utiles pour la réalisation d'études épidémiologiques ultérieures.
- Dans l'optique d'études épidémiologiques, il est par ailleurs préconisé d'organiser le recueil et la conservation de toutes les données sur les matériaux mis en œuvre et leurs quantités, les conditions de travail, les moyens de protection et toutes autres informations permettant une **évaluation semi-quantitative de l'exposition** des travailleurs et pouvant être de nature à faciliter des évaluations quantitatives « a posteriori » lorsque les techniques et les protocoles de mesure le permettront.

### 3.3.2.3 Les démarches d'études de risques en entreprise et en laboratoire

L'analyse des diverses actions d'évaluation et de prévention du risque « nano » mises en œuvre dans les entreprises fait ressortir schématiquement quatre types de démarches qui ne sont pas exclusives les unes des autres :

- 1) des études de terrain, avec mesure des caractéristiques des aérosols dans les ambiances de travail,
- 2) le « control banding » ou analyse par bande de danger : cette démarche couramment mise en œuvre dans les industries chimiques, notamment pour la prévention contre les risques présentés par des substances chimiques qui ne font pas l'objet de valeurs limites d'exposition professionnelle, a été adaptée à la spécificité des nanoparticules par certaines entreprises ou cabinets spécialisés comme Lux Research,
- 3) l'approche globale, intégrée, « du berceau à la tombe » : cette approche a l'ambition de traiter la gestion des risques tout au long de la vie du produit, depuis l'approvisionnement des matières premières jusqu'à sa fin de vie (déchets, impact pour le consommateur et l'environnement),
- 4) des pratiques de prévention « a priori », qui sont motivées par la perception d'un risque « nano », sans que celle-ci s'appuie sur des résultats de mesure d'exposition préalables.

#### 3.3.2.3.1 *Etudes de terrain, mesures des expositions*

Ces dernières années, divers appareils ont ainsi été développés pour permettre, en temps réel, de compter le nombre total de nanoparticules, de donner la distribution granulométrique d'un aérosol de nanoparticules, d'en mesurer la surface développée. Certains appareils très récents donnent la possibilité d'évaluer les quantités surfaciques susceptibles de se déposer au niveau de l'arbre trachéo-bronchique et de la région alvéolaire.

Ces appareils sont souvent coûteux, difficiles à mettre en œuvre et nécessitent un personnel spécialement qualifié. En l'absence de consensus sur les mesures les mieux appropriées pour l'évaluation de l'exposition, il paraît le plus souvent nécessaire de caractériser l'ensemble des paramètres, de mettre en œuvre plusieurs appareils simultanément et de recourir à des

techniques classiques d'analyses chimiques ou d'observation par microscopie électronique ou techniques en champ proche de prélèvements sur filtres, pour distinguer les particules fabriquées de celles du bruit de fond. Ceci explique que très peu de laboratoires sont aujourd'hui en mesure de mobiliser les ressources humaines et en matériel nécessaires, et qu'il existe très peu d'études publiées sur l'évaluation des expositions aux nanoparticules dans ce secteur.

Les quelques études disponibles ont été réalisées dans le cadre de partenariats entre des entreprises et établissements publics du secteur des nanomatériaux et des grands organismes d'hygiène industrielle comme l'INRS (programme EXPAU) en France, le NIOSH aux Etats-Unis, le BGIA en Allemagne, ou bien par de grands groupes industriels comme BASF en Allemagne ou Dupond aux Etats-Unis. Il faut rappeler tout d'abord trois études déjà mentionnées dans le premier rapport de l'Afsset en 2006.

**a) Mesures expérimentales et sur le terrain dans des laboratoires fabricant des nanotubes de carbone :** Maynard *et al.* (2004)

Maynard *et al.* (2004) ont réalisé une étude expérimentale ainsi que des mesures dans plusieurs laboratoires de synthèse de nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT), avec l'objectif de caractériser les aérosols mis en suspension à l'occasion d'une agitation mécanique des matériaux recueillis. Dans les conditions de leur étude, les concentrations mesurées restaient très faibles, de 0,7 à 53  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , et de nombreuses particules se présentaient plutôt sous une forme compacte, voire sous forme d'amas de matériaux non respirables. Des mesures effectuées en milieu de travail lors de manipulations de poudres de SWCNT n'ont pas montré d'élévation significative du nombre de particules fines en suspension, suggérant que les particules mises en suspension avaient des dimensions de l'ordre du micromètre, voire supérieures.

**b) Mesures dans des usines de fabrication de noir de carbone :** (Kulbusch, 2003)

Une étude allemande a été réalisée dans trois installations de fabrication de noir de carbone à des postes de fabrication, d'ensachage et d'emballage semi-automatique. Le poste d'emballage générerait des aérosols de particules principalement de tailles supérieures à 400 nm. Aux autres postes, lorsqu'a été mesurée une augmentation de la concentration en particules ultrafines dans les ambiances de travail, celle-ci semblait plus en rapport avec la circulation d'engins de manutention dans les locaux, des appareils de chauffage, ou des sources extérieures (trafic routier de proximité), qu'avec les procédés eux-mêmes.

**c) Mesures dans une fabrique de nanopoudres d'oxydes métalliques :** (Shakesheff, 2004)

Le tableau ci-après montre les résultats des contrôles de qualité d'atmosphère réalisés dans l'entreprise QNL (QinetiQ Nanomaterial Ltd). Cette entreprise fabrique, selon un procédé plasma vapeur, une grande variété de nanopoudres (aluminium, cuivre, oxydes de cuivre, de zinc, de titane...), dans une gamme de dimensions de 20 à 100 nm.

**Tableau 9 –Résultats des contrôles de qualité de l'air réalisés dans l'entreprise QNL.**  
**Problems and solutions of current manufacture of nanoparticles (*Buxton First international Symposium on Occupational Health implications of nanomaterials*).**

Emplacement	Nombre de particules /cm <sup>3</sup>
Ambiance de bureau	30 000 à 35 000
Atelier de production	23 000 à 52 000
Extérieur des bâtiments	50 000
Extraction sur dispositifs de production	20 000
Bouches de flux laminaires (niveau du plancher)	50 000 à 70 000
Bouches de flux laminaires (extraction)	2 000

#### Etudes réalisées par le NIOSH, et autres études internationales :

Le NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) est l'agence fédérale américaine qui conduit des recherches et émet des recommandations dans le domaine de la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Dès 2004, le NIOSH a mis en place une organisation spécifiquement dédiée à l'étude des risques en rapport avec les nanotechnologies, le NTRC, NanoTechnology Research Center.

En 2006, le NTRC constituait une équipe d'hygiénistes industriels, d'ingénieurs de recherche, de chimistes et de médecins, capable de mener des campagnes de mesure sur le terrain auprès des industries ou les laboratoires de recherche du secteur des nanomatériaux qui en feraient la demande. Certaines de ces études ont donné lieu à des rapports circonstanciés accessibles par Internet. Il en est de même pour quelques études réalisées en Allemagne ou à Taiwan. Le détail de ces études est disponible en annexe 5.

- Mesure en temps réel de la surface développée (dose surfacique) des nanoparticules dans une unité de production de dioxyde de titane et de titanate de lithium ultrafins (NIOSH).
- Mesures dans un laboratoire fabricant des matériaux nanocomposites contenant des nanofibres de carbone (NIOSH).
- Mesures dans une entreprise mettant en œuvre des « quantum dots » particules électroluminescentes (NIOSH).
- Mesure des concentrations en nanoparticules (titanate de lithium) sur les lieux de travail en nanotechnologie (NIOSH).
- Caractérisation de l'exposition dans une unité de production de nanoparticules de dioxyde de titane (Allemagne).
- Evaluation des expositions aux aérosols de nanoparticules d'oxyde de zinc (Taiwan).
- Mesure des nanoparticules dans une usine de production de poudre et dans une fonderie de plomb (Taiwan).



**En conclusion...**

On peut tirer quelques conclusions générales de ces études dont, par ailleurs, les résultats quantitatifs ne peuvent pas être extrapolés à d'autres situations de travail.

Toutes ces évaluations sur le terrain mettent en œuvre plusieurs appareils de mesure en temps réel et parfois, en complément, des techniques d'observation en temps différé à partir de prélèvements sur filtre, ce qui permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la morphologie ou la nature chimique des nanoparticules mesurées. Outre l'intérêt de mesurer simultanément de nombreux paramètres caractéristiques des aérosols présents dans les ambiances de travail, ces études permettent de vérifier la cohérence entre eux des différents résultats obtenus, de déterminer les domaines de validité des résultats de chaque type d'appareil en fonction de la nature des aérosols mesurés et parfois d'établir des relations entre les résultats respectifs de différents appareils, dans l'optique de pouvoir, à terme, extrapoler certains paramètres à partir d'un nombre plus limité de mesures.

D'une manière générale, les niveaux d'exposition, quel que soit le paramètre retenu, restent peu élevés, souvent de l'ordre du bruit de fond. Lorsque les mesures font apparaître une exposition significativement plus élevée que le bruit de fond, il est relativement aisé d'identifier la source de nanoparticules et de mettre en place des moyens de protection collective classiques qui, après contrôle, font la preuve de leur efficacité.

Lorsqu'elles sont réalisées, les analyses morphologiques montrent le plus souvent que les aérosols sont majoritairement constitués d'agrégats et d'agglomérats de grande taille (très supérieure à 100 nm) plutôt que de nanoparticules isolées.

**3.3.2.3.2 L'analyse par « Niveaux de Contrôle » : le « Control Banding »**

Une autre approche, non spécifique aux nanomatériaux et qui n'est pas actuellement mise en œuvre en France dans ce secteur, consiste à analyser le risque chimique à chaque poste de travail selon une grille d'évaluation qualitative prenant en compte différents paramètres : toxicité des produits, caractéristiques physico-chimiques, niveau de confinement ... Cette démarche permet de hiérarchiser les postes de travail en fonction de leur risque, et de prioriser les actions de prévention.





Cette démarche qualitative a été publiée par l'INRS en 2005 (*Méthode d'évaluation simplifiée du Risque Chimique ND2233-200-05*) et a fait l'objet d'une recommandation R409 adoptée par le Comité technique national (CTN) de la chimie, du caoutchouc et de la plasturgie le 23 juin 2004.

Les paramètres pris en compte peuvent être classés en deux catégories :

- a) la toxicité des produits et leur classement selon les critères internationaux,
- b) la quantité mise en œuvre, les caractéristiques physico-chimiques, la capacité d'empoussièrément et la volatilité.

Un produit chimique est assigné à l'un des quatre « Niveaux de Contrôle » pour lequel des stratégies de contrôle des expositions spécifiques sont mises en œuvre. Les quatre « Niveaux de Contrôle » sont définis par ordre de gravité, passant de mesures de protections simples à des confinements spécifiques des substances chimiques.



-  • Ventilation générale (*general ventilation*) : Bonnes pratiques de ventilation et bonnes pratiques de travail.
-  • Ventilation contrôlée (*engineering control*) : Appareillage de reprise d'air localisé allant d'un simple point d'extraction de l'air à proximité du point d'émission de vapeur ou de poussière, jusqu'à la mise en œuvre de hotte. Cela inclut d'autres moyens de maîtrise des expositions tels que refroidisseurs de vapeurs, et surpression d'eau.
-  • Confinement de la substance chimique (*containment*) : La substance est mise en milieu fortement confinée ou totalement fermé. Quelques petites ruptures de confinement sont acceptables pour l'échantillonnage par exemple.
-  • Contrôles Spécifiques (*Special*) : Les moyens de maîtrise des expositions sont définis au cas par cas après avis d'expert.

### **Méthode de classement par niveaux de contrôle en trois étapes**

**Tableau 10 - Classement par danger**

Niveaux de danger	Phrases de risque	Concentration dans l'air
A - Irritant	R36, R38, R65, R67, et toutes les phrases R Substances non dangereuses	Poussières: >1 à 10 mg/m <sup>3</sup> Vapeurs: > 50 à 500 ppm
B - Nocif	R20, R21, R22	Poussières >0.1 à 1 mg/m <sup>3</sup> Vapeurs: >5 à 50 ppm
C – Toxique Corrosif	R23, R24, R25, R34, R35, R37, R41 R43, R48/20/21/22	Poussières: >0.01 à 0.1 mg/m <sup>3</sup> Vapeurs : > 0.5 to 5 ppm
D- Très Toxique	R26, R27, R28, R40 Carc cat 3, R60 R61, R62, R63, R64, R48/23/24/25	Poussières : <0.01 mg/m <sup>3</sup> Vapeurs: <0.5 ppm
E – Irréversible	R68 Muta cat 3 (formerly R40 Muta cat 3), R39, R42, R45, R46, R49	Expertise nécessaire
S – Dangereux pour la peau et pour l'œil	R21, R24, R27, R34, R35, R36, R38, R41, R43, R48/21, R48/24, R66 VLEPs avec notation cutanée	Exposition locale peau et yeux

**Note:**

Si la substance est classée R68 combiné avec R20, 21 ou 22, prendre le niveau B  
 Si la substance est classée R39 combiné avec R23, 24 ou 25, prendre le niveau C  
 Si la substance est classée R39 combiné avec R26, 27 ou 28, prendre le niveau D

**Expositions potentielles : quantités mises en œuvre et propriétés physiques**

Quantité	Solide	Liquide
Faible	Grammes	Millilitres
Moyenne	Kilogrammes	Litres
Forte	Tonnes	Mètres cube

Propriétés physiques	Capacité d'empoussièrement	Volatilité, tension de vapeur
Faible	Granules	<500 Pa
Moyenne	Cristaux	500 – 25,000 Pa
Forte	Poudres	>25,000 Pa

Note : Pour des activités à température normale :

Volatilité faible : température d'ébullition > 150°C

Volatilité moyenne : température d'ébullition entre 50°C et 150°C

Volatilité forte : température d'ébullition <ou = 50°C

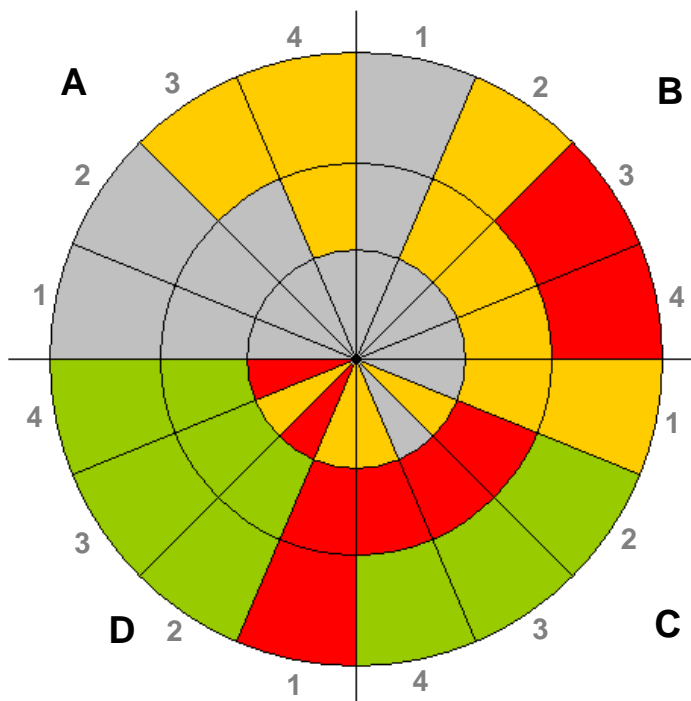
**Assignment à des « Niveaux de Contrôle »****Quantités**

- Cercle extérieur : importante
- Cercle médian : moyenne
- Cercle intérieur : faible

**Bandes de danger** : A, B, C, D

**Potentiel de dispersion :**

- 1 : Faible volatilité /empoussièrement
- 2 : Volatilité moyenne
- 3 : Empoussièrement moyen
- 4 : Fort(e) empoussièrement /volatilité



Il est possible d'adapter cette approche à la maîtrise des expositions aux nanomatériaux :

- a) lister tous les nanomatériaux utilisés,
- b) identifier les dangers toxicologiques et physico-chimiques des nanomatériaux,
- c) lister les applications incorporant des nanomatériaux,
- d) identifier les dangers appliqués à la manipulation,
- e) caractériser le risque d'exposition : Existe-t-il un risque réel d'exposition ?
- f) établir des scénarios de risques au poste de travail,

A titre d'exemple, on peut reproduire une matrice utilisée par le cabinet « Lux Research » pour adaptation de cette méthode à certains nanomatériaux. Les documents accessibles sur Internet ne permettent pas de prendre connaissance de la totalité de la démarche et notamment de sa mise en application pratique, « Lux Research » réservant ces informations à ses seuls clients.

#### 3.3.2.3.3 *L'approche globale, intégrée, ou le contrôle tout au long du cycle de vie des matériaux (du « berceau à la tombe »)*

Il nous a semblé possible d'identifier un quatrième type conceptuel d'approche, considérant l'analyse des risques tout au long du cycle de vie du produit, depuis l'approvisionnement des matières premières jusqu'à sa fin de vie, en passant par la production, l'utilisation pour la fabrication de produits commerciaux et l'impact pour le consommateur.

Une telle approche a été introduite par Lux Research et l'on pourra se reporter aux sites internet suivants pour retrouver les informations décrivant le principe proposé par ce cabinet américain.

- <http://www.mmmc.be/sanco/nano/Presentations/03-Holman.pdf>
- [http://www.begbroke.ox.ac.uk/pdf/Nanobusiness\\_workshop\\_2005/Session\\_4/EHS%20Lux%20Research%20-%20David%20Lackner.pdf](http://www.begbroke.ox.ac.uk/pdf/Nanobusiness_workshop_2005/Session_4/EHS%20Lux%20Research%20-%20David%20Lackner.pdf).

Cette approche globale intégrée a aussi été développée par la société américaine DuPont en collaboration avec le Département de défense environnementale américain (<http://nanoriskframework.com/>).

Le programme se déroule en six étapes distinctes. Chaque étape est itérative en fonction de l'avancement des développements techniques et de la mise à disposition de nouvelles informations.

### **Première étape : description du nanomatériau et de ses applications**

La première étape consiste en la description du nanomatériau et de ses utilisations potentielles, à partir des informations fournies par le fabricant, ou trouvées dans la littérature. Ce sont ces informations qui forment la base de l'évaluation des propriétés physico-chimiques du nanomatériau, de ses dangers et de ses expositions potentielles visées à l'étape 2.

En cas de manque d'informations pertinentes, on peut utiliser dans cette étape les informations relatives à des produits ou à des applications similaires.

## Deuxième étape : Analyse du cycle de vie

Cette étape est la description du processus de développement de trois profils qui prennent en compte les caractéristiques du nanomatériau, ses dangers associés aux expositions potentielles tout au long du cycle de vie :

- a) le profil des propriétés physico-chimiques : la composition chimique (incluant les impuretés), la structure physique, la forme physique, la concentration, la taille (ou la surface totale), la distribution des tailles, la solubilité, et les états d'agrégation et d'agglomération,
- b) le profil des dangers identifiés pour la santé et l'environnement du nanomatériau,
- c) le profil des expositions potentielles identifiées et caractérisées pour l'homme et pour l'environnement avec ce nanomatériau, incluant celles liées aux utilisations possibles et les émissions accidentelles du nanomatériau.

L'utilisateur prend en compte le cycle de vie complet du nanomatériau depuis des informations sur ses matières premières, puis tout au long de sa production et des utilisations, jusqu'à sa fin de vie et son recyclage. On doit tenir compte des modifications possibles des propriétés physico-chimiques, des dangers et des expositions au cours des différentes étapes du cycle de vie des nanomatériaux.

## Troisième étape : Evaluation des risques

Au cours de cette étape on caractérise la nature, l'importance et la probabilité d'apparition des risques potentiels du nanomatériau et de ses applications à partir des informations recueillies dans les trois profils de l'étape précédente.

Il est important, à cette étape, d'identifier les données manquantes dans les profils de cycle de vie, de définir l'importance de ces manques, et de déterminer comment les combler en effectuant les études nécessaires, ou en définissant par défaut des valeurs ou des situations prévisibles dans le « pire des cas raisonnablement envisageable ».

## Quatrième étape : Définir les moyens de contrôle des risques

Dans cette étape on identifie les options existantes pour les moyens de contrôle des risques qui ont été décrits dans l'étape 3, et on définit le processus de gestion des risques.

Les options incluent les moyens de régulation des appareillages, les équipements de protection individuels et collectifs disponibles, les moyens de communication des risques aux personnes impliquées, ainsi que les modifications possibles des applications et des procédés.

## Cinquième étape : Processus de décision, de documentation et d'action

C'est une étape de réflexion et de consultation dans le processus du développement du produit, prise en compte, si les moyens existants permettent la poursuite du développement et de la production du nanomatériau et du produit utilisant ces nanomatériaux.

Cette étape s'inscrit dans un processus de transparence des prises de décisions, qui doivent être documentées et mises à disposition de tous les partenaires internes et externes impliqués dans la production ou le développement du produit.

Les moyens et la planification des études pour l'obtention des données manquantes sont définis, ainsi que les mises à jour des conclusions des évaluations de risque au cours du temps, incluant les réévaluations des risques des nanomatériaux ou des produits manufacturés.

### Sixième étape : révision et adaptation

Les évaluations de risques ainsi que les processus de gestion des risques des processus impliquant des nanomatériaux qui ont été définis dans les étapes précédentes sont périodiquement réévalués, selon un calendrier défini à l'avance, de façon à s'assurer que les mesures de protection et de contrôle mises en place sont toujours adéquates ;

Les adaptations nécessaires sont définies en fonction de l'évolution des connaissances sur les dangers des nanomatériaux manipulés et des procédés mis en œuvre.

Comme dans l'étape 5, ces décisions doivent être documentées et mises à disposition de tous les partenaires internes et externes impliqués dans le processus de production ou de développement du nanomatériau.

### En conclusion

Cette méthode de « l'approche globale » est un moyen pragmatique d'assurer un contrôle optimum des expositions et une protection de l'homme et de l'environnement en fonction des informations existantes au moment de la mise en œuvre des nanomatériaux.

Elle nécessite une mise à jour permanente, car il faut rappeler que le déroulement du programme est un processus itératif et que chaque étape doit être réévaluée et remise en cause au fur et à mesure de l'avancement du processus de développement des applications des nanomatériaux utilisés.

#### 3.3.2.3.4 Mesures de prévention « à priori »; enquêtes sur les pratiques

Devant les incertitudes sur la toxicité réelle ou supposée des nanoparticules et devant la difficulté de réaliser des évaluations quantitatives des expositions aux postes de travail, l'application du principe de précaution incite les entreprises et les laboratoires à mettre en œuvre des moyens de protection « *a priori* », de façon à minimiser l'exposition potentielle des employés. Il est alors possible de se faire une idée de la prise en compte du risque « nanoparticules » par une entreprise, à travers le système de prévention spécifique qu'elle a mis en place.

A côté des études de terrain encore peu nombreuses, certaines enquêtes visent à préciser les pratiques HSE dans les laboratoires de recherche ou les entreprises du secteur des nanomatériaux. Elles fournissent des informations précieuses pour évaluer la perception de ce risque émergent et les démarches mises en œuvre pour sa prévention.

Plusieurs enquêtes ont eu lieu ou sont actuellement en cours. La plus importante d'entre elles a été réalisée pour le compte d'ICON par l'Université de Santa Barbara en 2006. Une enquête similaire a été réalisée en Suisse et dont quelques résultats préliminaires sont disponibles. Deux autres sont actuellement en cours en Allemagne et au Japon.

Les résultats de cette enquête dressent un premier panorama de la prise en compte du risque « nano » dans les entreprises du secteur des nanotechnologies.

Le détail de cette enquête est présenté en première partie du chapitre suivant, afin de permettre une comparaison avec les résultats obtenus dans le cadre de l'enquête menée par l'Afsset en France.

### **3.3.3 *Evaluation des risques de la population riveraine***

Dans le cadre d'évaluation de risques, il est important aussi de prendre en compte les éventuels risques sanitaires encourus par la population riveraine aux sites industriels et les centres de recherche rattaché aux activités nanomatériaux et nanotechnologies.

Les éléments d'informations obtenus pour cette évaluation spécifique sont dans une phase de consolidation et seront intégrés dans un document additionnel au document principal

## 4 Enquêtes sur les pratiques des établissements industriels et des laboratoires

### 4.1 Enquête internationale de l'ICON

L'ICON, International Council On Nanotechnology (<http://icon.rice.edu/>) est une organisation internationale regroupant des partenaires divers : représentants d'agences gouvernementales, du monde universitaire, d'industriels, d'assurances, d'ONG, qui a pour objectifs de produire et de diffuser les informations relatives aux risques potentiels des nanotechnologies dans les domaines de l'hygiène, de la sécurité et de l'environnement (HSE), afin d'en minimiser les risques et d'en optimiser les bénéfices.

ICON a confié à l'Université de Californie de Santa Barbara la conduite d'une enquête internationale sur les pratiques HSE des établissements travaillant dans le domaine des nanotechnologies (laboratoires de recherche, universités, industries) qui mettent en œuvre des nanomatériaux.

Un premier rapport, livré en octobre 2006, fait un point « bibliographique » sur les connaissances et les recommandations de bonnes pratiques déjà établies par des agences gouvernementales, des industriels ou des laboratoires universitaires.

Le deuxième rapport publié en novembre 2006 présente les résultats de l'enquête menée entre juin et septembre 2006 auprès d'un certain nombre d'organisations mettant en œuvre des nanomatériaux, sur leurs pratiques actuelles dans le domaine HSE.

Sans entrer dans les détails de la méthodologie, on peut indiquer qu'il s'agit d'une enquête non contraignante, basée sur le volontariat, menée par des questionnaires écrits, des entretiens téléphoniques et le recueil de données sur site internet. Le caractère volontaire de la participation à l'enquête introduit un biais évident qui donne probablement une photographie de la situation légèrement différente de ce qu'elle est en réalité. Les questions abordent des domaines divers : types d'établissements, domaines d'activité, effectifs concernés, programmes d'HSE, mesures de protection intégrées, protections individuelles, gestion de déchets, contrôle des ambiances de travail, caractérisation des risques, cycle de vie des produits.

#### 4.1.1 Caractéristiques de l'échantillon

Sur les 337 établissements contactés, 64 ont répondu à l'enquête, soit un pourcentage global de 19%. La répartition géographique des établissements sollicités et ayant répondu est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 11 -Taux de réponses par origine géographique

Nombre de contacts	Nombre de réponses	% de réponses	Région d'origine
178	28	14 %	Amérique du nord
82	25	30 %	Asie
69	11	16 %	Union Européenne
8	3	38 %	Australie
<b>337</b>	<b>64</b>	<b>19 %</b>	<b>Total</b>



Le taux élevé de réponses en Asie est attribué aux relations étroites entre les établissements contactés et l'organisme chargé de relayer l'enquête au Japon (NBCI = National Business Creation Initiative). Par ailleurs, ces données sont à comparer à l'estimation du nombre d'établissements du secteur des nanomatériaux dans les différentes régions géographiques qui montrent la limite de signification des résultats de cette enquête (tableau 12).

**Tableau 12 : Nombre d'établissements contactés rapporté aux estimations du nombre total d'établissement selon les régions**

Région	Type d'établissements	Effectif estimé	Nombre d'établissements contactés	Pourcentage
<b>Asie</b>	Entreprises privées	> 300	67	< 23 %
	Laboratoires de recherche	non disponible	9	-
	Laboratoires universitaires	non disponible	5	-
<b>Europe</b>	Entreprises privées	375	61	18 %
	Laboratoires de recherche	non disponible	4	-
	Laboratoires universitaires	non disponible	3	-
<b>Amérique du nord</b>	Entreprises privées	~ 900	155	17 %
	Laboratoires de recherche	non disponible	12	-
	Laboratoires universitaires	non disponible	11	-

#### **4.1.2 Quelques caractéristiques des établissements ayant répondu :**

Une grande majorité des réponses (80%) vient d'entreprises du secteur privé, le reste se partageant de façon égale entre des laboratoires de recherche soutenus par des fonds gouvernementaux ou privés et des laboratoires universitaires. Les activités, la plupart dans le domaine de la recherche et de développement, peuvent être classées en 8 grands secteurs :

- Recherche et développement de nanomatériaux
- Fabrication de nanomatériaux
- Fabrication de matériaux tels que plastiques, textiles et céramiques
- Fabrication de produits de consommation tels que cosmétiques et appareils
- Technologies de l'électronique et de l'information, le plus souvent en rapport avec la production de composants électroniques
- Produits chimiques
- Revêtements de surface

Les industries clientes de ces entreprises se retrouvent principalement dans les secteurs suivants : recherche et développement, électronique, énergie, revêtements de surface, plastiques, industrie automobile, matériel médical, construction, cosmétiques, défense.

Les entreprises ont pour la plupart moins de 50 employés. On trouve cependant quelques grosses entreprises : 8 ayant de 1 000 à 99 999 salariés, 5 déclarant plus de 10 000 salariés. La majorité des entreprises déclare moins de 50 employés travaillant directement avec des nanomatériaux : 26 entre 1 et 9 salariés, 29 entre 10 et 49 salariés. Seules 4 entreprises déclarent plus de 250 personnes manipulant des nanomatériaux. Bien que présentant des effectifs importants, les grandes entreprises n'ont qu'un petit pourcentage de salariés directement concernés par les nanomatériaux.

#### 4.1.3 Gestion du risque hygiène, sécurité environnement :

La plupart des entreprises déclare avoir mis en place un programme HSE spécifique « nano ». Cette proportion est plus importante dans les grandes entreprises qui sont également les plus nombreuses à déclarer employer du personnel spécialement dédié à ces fonctions. Les entreprises dans lesquelles sont manipulés des nanomatériaux depuis longtemps déclarent plus fréquemment avoir un programme HSE « nano » de même que celles qui pensent qu'il existe un risque spécifique lié aux nanomatériaux. Par contre, le fait de produire à grande échelle ou de manipuler des quantités importantes de nanomatériaux n'entraîne pas nécessairement la mise en place d'un programme HSE « nano ».

Ces programmes sont présentés soit comme des guides de bonnes pratiques, soit comme des démarches d'évaluation de risques. Dans certains cas, les nanoparticules sont considérées comme des particules fines ou des substances dangereuses avec les mesures de prévention qui s'y rattachent. Ainsi, seuls les deux tiers des entreprises ayant un programme HSE déclarent avoir mis ou mettre en place un programme HSE spécifique « nano ». Parmi celles n'ayant pas de programme HSE « nano », huit indiquent appliquer aux nanomatériaux le programme HSE qu'elles ont mis en place pour les substances dangereuses ou les particules fines. Quatre autres déclarent qu'un programme HSE n'est pas nécessaire car, soit les nanomatériaux sont manipulés en solution, en suspension ou état d'agglomération, soit ils sont mis en œuvre dans des systèmes clos.

Un programme HSE « nano » est d'autant plus fréquent que le nombre de salariés directement concernés est important. De même, cette proportion est également plus importante dans les entreprises ayant une plus grande ancienneté dans la manipulation des nanomatériaux (Tableaux 13 et 14). Par contre, les entreprises produisant à grande échelle ou manipulant de grandes quantités de nanomatériaux ne mettent pas nécessairement en place ce type de programme.

**Tableau 13 : Existence d'un programme HSE « nano » en fonction des effectifs concernés**

Nombre d'employés manipulant des nanomatériaux	Oui	Non	% de oui
1 à 9 employés	13	13	50 %
10 à 49 employés	15	12	56 %
50 à 250 employés	5	1	83 %
250 employés et plus	4	1	80 %

**Tableau 14 : Existence d'un programme HSE « nano » en fonction de l'ancienneté dans le secteur**

Nombre d'années de travail dans les nanomatériaux	Oui	Non	% de oui
1 an ou moins	2	3	40 %
1 à 10 ans	28	20	58 %
Plus de 10 ans	7	4	64 %

Les programmes HSE « nano » sont mis en œuvre par du personnel HSE dédié à hauteur de 1,6 équivalent temps plein (ETP) en moyenne, avec un maximum de 7 ETP. Mais en moyenne, il y a une augmentation modérée du personnel HSE « nano » avec l'augmentation du nombre des employés concernés : 0,9 ETP pour 1 à 10 employés « exposés » ; jusqu'à 2,5 ETP pour 250 employés « exposés » et plus.

#### 4.1.3.1 Pourquoi un programme spécifique HSE « Nano » ?

Les raisons invoquées pour mettre en place un programme spécifique HSE « nano » tournent autour de la précaution et de la sécurité. Douze réponses indiquent mettre en œuvre des mesures de prévention contre des risques inconnus comprenant une possible toxicité. Quatre réponses indiquent que la principale raison est de minimiser les expositions. Deux réponses font état d'une démarche proactive pour prendre en compte les risques potentiels liés à une exposition aux nanomatériaux. Deux autres réponses affirment mettre en place un programme HSE spécifique en rapport avec les risques spécifiques des nanomatériaux. Une réponse déclare se conformer aux dispositions réglementaires prévues pour les particules fines.

Pour mieux comprendre la nature de leurs programmes spécifiques HSE « nano », il a été demandé aux établissements de préciser si ces programmes étaient différents selon les implantations de leurs différentes installations ou selon la nature des nanomatériaux. Sur les 37 établissements ayant un tel programme, 18 répondent que ceux-ci ne diffèrent pas selon la localisation, pour 4 d'entre elles parce qu'elles n'ont qu'une seule implantation. Neuf entreprises ont mentionné avoir des programmes différents selon les localisations, pour 4 d'entre elles du fait que ces programmes soient basés sur des évaluations de risques spécifiques pour chaque tâche, et que les tâches varient selon les endroits.

Trois entreprises ont mentionné des programmes différents selon qu'il s'agit d'installations de R&D ou de production. Une quinzaine d'entreprises mentionne des programmes adaptés en fonction de la forme des nanomatériaux (poudres, liquides ou inclus dans une matrice) ou de la nature des risques (inflammabilité, toxicité, haute réactivité).

#### 4.1.3.2 Contenu des programmes HSE « nano » :

Lorsque l'on leur demande de décrire leur programme HSE « nano », les établissements fournissent des réponses pouvant se classer comme suit :

- 10 mentionnent l'utilisation d'un guide de bonnes pratiques,
- 9 déclarent mettre en œuvre une démarche d'évaluation des risques,
- adaptent les dispositions prévues pour les particules fines et les substances dangereuses.

- 2 s'appuient sur un monitoring effectif des expositions aux nanoparticules.

Les guides de bonnes pratiques : ils comportent la définition des nanotechnologies, la formation et la responsabilité du personnel, la surveillance médicale, la maintenance des équipements, le stockage et l'évacuation des matériaux, les procédures de manipulation des matériaux sous différentes formes (liquides, suspension, poudres sèches), la conduite à tenir en cas de déversement, les protections individuelles. Ces guides de bonnes pratiques sont plutôt le fait d'entreprises de moins de 10 salariés.

La démarche d'évaluation de risques : les entreprises de plus de 10 salariés déclarent souvent mettre en œuvre une démarche d'évaluation de risque établissant des documents de bonnes pratiques analogues. Cependant, les mesures de prévention sont définies spécifiquement pour chaque tâche, chaque procédé. Chaque évaluation de risque fait l'objet d'un document décrivant la nature spécifique du nanomatériau, sa forme, sa toxicité, ainsi que les moyens de minimiser les expositions par des moyens de protection collective ou individuelle. Ce document est ensuite vérifié et approuvé au niveau hiérarchique approprié.

Quelques établissements ayant une longue tradition d'hygiène industrielle mettent en œuvre une politique de réduction des expositions et des risques en 4 étapes, selon les principes généraux de prévention du risque chimique :

- a) substitution de matériaux dangereux ou de matériaux sous forme dangereuse, comme des nanopoudres sous forme sèche par des matériaux réputés plus sûrs ou sous une forme moins dangereuse, par exemple le même nanomatériau en milieu liquide ;
- b) prévention intégrée aux procédés et protections collectives ;
- c) adaptation des techniques de travail ;
- d) en dernier recours, port de protections individuelles.

#### 4.1.3.3 Formation spécifique en hygiène et sécurité

Plus de la moitié des répondants (61) indique qu'il est proposé au personnel des formations Hygiène et Sécurité (H&S) spécifiques pour la manipulation des nanomatériaux. La motivation est le plus souvent de protéger le personnel contre des expositions et des dangers potentiels. Les entreprises qui ne proposent pas de formation spécifique invoquent deux grandes raisons :

- l'absence de moyens ou d'informations permettant de bâtir un programme de formation ;
- le fait que les employés ne manipulent pas directement les nanomatériaux.

Le programme de ces formations H&S comprend en général : les procédures de manipulation sécurisée des nanomatériaux, les dangers et la toxicité, les moyens de protection individuelle ou collective, ainsi que la maintenance des équipements. Moins souvent sont également abordés les consignes en cas d'urgence, le stockage et la gestion des déchets (marquage, évacuation) et la définition des nanoparticules. Seuls quelques établissements traitent du monitoring des expositions, des réglementations applicables, des rejets dans l'environnement, de la sécurité des expéditions de matériaux et de la sécurité des consommateurs.

Ces formations sont proposées d'autant plus souvent que l'entreprise est importante, ancienne dans le secteur des nanomatériaux et qu'elle a une perception du risque nano. Les établissements de l'Amérique du nord sont les plus nombreux à les mettre en œuvre.

Les sources d'informations viennent le plus souvent des agences gouvernementales et de la littérature scientifique. Les entreprises font principalement appel à des intervenants internes qui délivrent l'information auprès de nouveaux embauchés et lors de recyclages périodiques.

#### 4.1.3.4 Programmes d'amélioration de « HSE Nano »

Plus de 50 % des entreprises ayant répondu souhaitent une amélioration de leur programme « HSE nano ». Neuf grands axes se dégagent : le recours à des consultants extérieurs ; la collaboration avec des agences gouvernementales pour des activités de recherche ; l'amélioration de la formation ; des méthodes de prévention mieux en rapport avec les propriétés spécifiques des nanomatériaux manipulés ; l'application du « principe de précaution » à l'ensemble des pratiques ; le « *benchmarking* » ; les guides de bonne pratique ; l'amélioration des programmes. Une entreprise européenne mentionne la création d'un groupe de travail dans le cadre de la Commission européenne pour développer des réglementations et des pratiques.

#### 4.1.3.5 Techniques de prévention collectives et individuelles « spécifiquement nano »

Les établissements interrogés se sont vus demander s'ils mettaient en œuvre des mesures de prévention collective spécifiques pour maîtriser l'exposition de leurs employés. Plus particulièrement, il leur a été demandé de préciser s'ils utilisaient des salles blanches, des hottes ventilées, des postes de sécurité microbiologiques (PSM), des hottes à flux laminaires, des boîtes à gants et des sacs à gants, des réseaux de collecte d'effluents spécifiques, des installations en surpression ou en dépression, des systèmes de ventilation des locaux séparés ou tous autres dispositifs spécialement conçus pour la manipulation des nanomatériaux. Enfin, des questions portaient sur la mise en œuvre de moyens de protection individuelle, respiratoire (masques, appareils respiratoires isolants) et cutanée.

D'une manière générale, les entreprises gèrent le risque nano en mettant en place des mesures de prévention classiquement utilisées pour le risque chimique, certaines d'entre elles allant au-delà. La gestion du risque prend en compte l'ensemble du cycle de vie du produit dans l'entreprise. Ainsi les déchets sont le plus souvent traités comme des substances chimiques dangereuses, sans qu'il soit cependant fait mention explicite de leur nature nanométrique. De plus, la majorité des entreprises établissent des fiches de données de sécurité à l'intention de leurs clients.

Les établissements justifient cette gestion des nanomatériaux comme substances dangereuses essentiellement par un principe de précaution devant le manque d'informations sur les propriétés et la dangerosité des nanomatériaux. Bon nombre d'entre eux mettent ainsi en œuvre des moyens de protection collective ou individuelle afin de limiter l'exposition de leur personnel. Il s'agit de moyens classiques tels que techniques de confinements, boîtes et sacs à gants, hottes et sorbonnes ventilées, aspirations à la source, salles blanches ou locaux à ventilation séparée, recueil séparé des effluents, ainsi que tous les moyens de protection individuelle, respiratoire ou cutanée.

Certaines entreprises utilisent des salles blanches, mais pas nécessairement pour assurer la protection du personnel (raisons techniques, protection du produit). Il peut en être de même pour l'utilisation de boîtes à gants et de sacs à gants qui sont principalement destinés à maintenir les nanomatériaux dans une ambiance inerte. D'autres établissements conçoivent eux-mêmes et installent leurs propres dispositifs de confinement.

Dans la mesure où la voie respiratoire est la principale voie d'exposition, les établissements font état d'une large utilisation des appareils de protection respiratoire. L'utilisation de systèmes

d'aspiration est en revanche moins fréquente, en raison notamment du risque de remettre en suspension des poudres dans l'air ou bien de perdre du produit.

Dans un certain nombre de cas, les moyens de prévention sont plus en rapport avec les produits associés à la mise en œuvre des nanomatériaux. Ainsi, le choix des gants peut être dicté par la nature des solvants utilisés. De même, l'utilisation de hottes ventilées lors de la manipulation de nanomatériaux en solution ou fixés sur des substrats semble justifiée essentiellement par les solvants associés.

A côté de ces caractéristiques générales, on peut observer certaines disparités selon les secteurs d'activité ou les nanomatériaux.

- Disparités géographiques : Les établissements situés aux Etats-Unis sont proportionnellement les plus nombreux à faire état de programmes HSE et de formations du personnel spécifiquement « nano », comparé à l'Europe, l'Asie ou l'Australie.

C'est aux Etats-Unis et en Asie que le manque d'informations est perçu comme la difficulté principale. C'est en Europe que l'on pratique le plus d'évaluations toxicologiques des nanomatériaux, que celles-ci soient réalisées en interne ou sous-traitées.

Comparés aux Etats-Unis, les établissements d'Asie mettent en œuvre préférentiellement des moyens de préventions moins onéreux (boîtes à gants ou sacs à gants, appareils de protection respiratoire) plutôt que des salles blanches, des locaux à ventilation séparée ou des collectes de déchets séparées. Le monitoring des ambiances de travail est plutôt le fait des établissements d'Europe et des Etats-Unis.

- Disparités selon l'ancienneté et la taille des établissements : Les programmes de prévention et de formation spécifiquement nano sont d'autant plus fréquents que l'entreprise est ancienne dans le secteur des nanomatériaux et que le nombre de salariés potentiellement exposés est important.

Le contrôle des ambiances de travail est surtout le fait d'entreprises mettant en œuvre des quantités de nanomatériaux supérieures à un kilogramme.

En général, les grandes entreprises qui mettent en œuvre des nanomatériaux sous des formes diverses déclarent utiliser une diversité d'équipements de protection. Cela est au moins en partie la conséquence du coût élevé de certains équipements de protection collective comparé au coût moindre des équipements de protection individuelle. Ainsi, l'utilisation de salles blanches est essentiellement le fait des établissements les plus anciens. Des moyens de protection collective coûteux, comme les boîtes à gants ou sacs à gants sont utilisés plus fréquemment. L'utilisation de boîtes à gants se retrouve surtout dans des activités qui impliquent un personnel peu nombreux, et de petites quantités de nanomatériaux, comme dans des laboratoires de recherche universitaires. L'utilisation de hottes à flux laminaire est aussi retrouvée principalement pour la manipulation de petites quantités de nanomatériaux. Les jeunes entreprises présentes dans le secteur des nanomatériaux depuis moins de cinq ans utilisent majoritairement des hottes ventilées.

Les grandes entreprises ont le plus souvent établi des recommandations concernant l'utilisation des EPI. A l'inverse, dans les petites entreprises, l'utilisation des EPI est le plus souvent guidée par un souci de protection contre les nanoparticules, probablement parce que ces entreprises ne travaillent que dans le secteur des



nanomatériaux. L'utilisation des appareils de protection respiratoire y est la plus fréquente, notamment celle des masques jetables.

- Disparité selon la forme des nanomatériaux mis en œuvre : Si la plupart des compagnies déclarent mettre en œuvre des nanomatériaux principalement sous forme de poudres ou en suspension, il n'existe cependant pas de réelles différences dans la démarche HSE, selon la forme des matériaux utilisés ; on peut toutefois noter quelques tendances.

Les hottes ventilées sont surtout utilisées avec des nanomatériaux en solution, incorporés dans une matrice ou fixés sur un substrat. On peut penser qu'il s'agit alors plus de protection contre les produits chimiques associés, notamment les solvants. Certains établissements les utilisent avec des nanomatériaux sous forme de poudres, mais d'autres considèrent, à l'inverse, qu'il s'agit d'un moyen de prévention peu adapté à la manipulation de poudres sèches dans la mesure où la ventilation est susceptible de remettre en suspension et de faire perdre du produit.

Les boîtes à gants et sacs à gants sont utilisés avec des matériaux sous des formes diverses, mais à 70% lors de la mise en œuvre de matériaux sous forme de poudres ou solutions.

L'utilisation des appareils de protection respiratoire est largement répandue lors de la manipulation de matériaux sous forme de poudres (50 % contre seulement 18 % lorsque les matériaux ne sont pas sous forme de poudre). Par contre, la pratique du contrôle des ambiances de travail ne dépend pas des types de matériaux mis en œuvre, et notamment, de façon surprenante, la mise en œuvre de nanomatériaux sous forme de poudres ne s'accompagne pas d'une pratique accrue du monitoring des ambiances de travail.

- Disparité selon le type d'établissement : On peut observer une certaine différence dans les pratiques HSE selon le type ou le secteur d'activité des établissements considérés (recherche, université, industrie...).

Ainsi, la mise en œuvre de moyens de protection collective est essentiellement le fait d'entreprises qui travaillent à la fois dans la recherche, le développement et la production de nanomatériaux. De même, l'utilisation d'appareils de protection respiratoire de type « appareil respiratoire isolant » est pratiquement la règle dans les entreprises de production, et beaucoup moins fréquente dans les établissements qui ne font pas de la production. Cela tient probablement aux quantités importantes mises en œuvre dans le domaine de la production. De plus, les entreprises de production ont un peu plus tendance à réaliser une évaluation toxicologique de leurs produits, ainsi qu'à effectuer des contrôles des atmosphères de travail.

D'une manière générale, ce sont les entreprises à caractère industriel qui déclarent le fréquemment avoir mis en œuvre un programme HSE et des formations spécifiquement « nano », par comparaison avec les établissements de recherche ou laboratoires universitaires. Il semble notamment que les laboratoires universitaires ont plus tendance à laisser à chacun la responsabilité de déterminer le type d'équipement de protection individuelle le mieux approprié. Une personne travaillant dans un laboratoire universitaire fait ainsi la réponse « qu'il est difficile d'anticiper les besoins de chaque salarié ». C'est également dans ces laboratoires que l'on fait le plus état de difficultés internes à l'amélioration de la sécurité, comme les coûts, ou le fait que les questions de sécurité ne sont pas perçues comme prioritaires, par comparaison avec les laboratoires de recherche et les entreprises de production du secteur privé.

## En conclusion

Les auteurs de l'étude présentent un certain nombre de facteurs limitant la portée de l'étude ainsi que des propositions d'amélioration pour d'éventuelles études complémentaires.

Parmi les limites de l'étude, les auteurs mentionnent : un effectif des entreprises interrogées trop faible pour être représentatif de l'ensemble du secteur des nanomatériaux ; le fait que l'enquête repose sur le volontariat et l'auto déclaration, ce qui introduit un biais « favorable » dans les résultats.

Par ailleurs cette enquête montre clairement que l'un des principaux obstacles à l'amélioration de la sécurité, réside pour la très grande majorité des entreprises interrogées, dans l'insuffisance des connaissances, ou bien leur caractère parfois contradictoire. C'est par exemple le cas pour des données toxicologiques souvent contradictoires, ou bien pour des caractéristiques physico-chimiques incomplètes.

De nombreuses propositions sont susceptibles d'améliorer la représentativité et la pertinence d'enquêtes ultérieures :

- faire des enquêtes sur des effectifs plus importants, notamment dans le secteur universitaire et les laboratoires de recherche. Cela suppose d'identifier l'ensemble des sociétés, établissement de recherche du secteur des nanomatériaux. Des bases de données existent, comme par exemple le « World Nanotechnology Market report » mais le coût d'accès à ces informations est actuellement particulièrement élevé (\$ 1400). Il serait donc souhaitable de faciliter et de diminuer le coût de l'accès à ces informations ;
- réaliser des interviews sur le terrain, de façon à améliorer la qualité des réponses, voire même faire des observations sur les pratiques HSE directement sur les lieux de travail ;
- faire une analyse sur l'ensemble du cycle de vie des nanomatériaux. En effet, aucune entreprise de gestion des déchets n'a été interrogée lors de cette enquête. De même, l'enquête ne s'est pas intéressée au devenir de fin de vie des produits contenant des matériaux.

## 4.2 Enquête nationale de l'Afsset

### 4.2.1 Objectifs de l'enquête

Afin d'établir, par l'intermédiaire de ses experts, une synthèse des évaluations de risques réalisées par le tissu industriel et public en ce qui concerne les activités liées aux nanomatériaux et de recenser les dispositions actuelles pour la protection des travailleurs et des populations riveraines, l'Afsset a réalisé une enquête par le biais d'un questionnaire pour réaliser un état des lieux des pratiques en France dans le domaine des nanomatériaux.

Cette enquête était caractérisée par trois axes majeurs :

- réunir les informations sur les actions menées pour identifier les dangers potentiels liés aux nanomatériaux,
- connaître la manière dont se fait la communication des résultats de ces évaluations de dangers aux autorités compétentes,

- recueillir des informations sur les évaluations de risques réalisées en milieu professionnel et les moyens de prévention mis en œuvre pour garantir la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés aux nanomatériaux.

#### **4.2.2 Méthodologie utilisée pour la conception de l'enquête**

##### **4.2.2.1 Choix des organismes professionnels ciblés**

Dans le but d'obtenir un maximum d'éléments de réponses pour les réflexions du groupe d'experts, l'Afsset a tenté de couvrir le plus large spectre d'établissements concernés par la problématique des nanomatériaux. Par conséquent, les structures sollicitées pour l'enquête ont été celles ayant déclaré avoir une activité dans le domaine des nanomatériaux, notamment :

- les entreprises industrielles ayant une activité principale liée aux nanomatériaux (fabrication, intégration, transformation),
- les laboratoires privés,
- les laboratoires de recherche publics ayant une activité majeure dans le domaine des nanomatériaux.

La sélection des organismes professionnels s'est appuyée sur 2 critères :

- le recensement des adhésions volontaires des organismes professionnels inscrits sur la base de données [www.nanomatériaux.org](http://www.nanomatériaux.org) qui regroupe les utilisateurs, transformateurs et développeurs de nanomatériaux en France,
- la participation des organismes aux colloques ou conférences relatives au sujet des nanomatériaux et ayant à cette occasion déclaré une activité en ce domaine

##### **4.2.2.2 Contenu des questionnaires**

Le questionnaire est articulé autour de plusieurs axes :

- une première partie dédiée au recueil des renseignements administratifs de l'établissement participant,
- un second volet destiné à caractériser le nanomatériau concerné : famille chimique, dimensions, propriétés recherchées, etc,
- un troisième volet permet de préciser les moyens et la capacité de production industrielle. Au-delà des procédés de production et de transformation, et des quantités mises en jeu, il s'agissait de décrire la chaîne de production dans son intégralité (flux, conditionnement, stockage...),
- les deux parties suivantes concernent la santé et la sécurité au travail à proprement parler, à savoir l'identification des dangers et l'évaluation des risques. L'établissement est invité à préciser sa connaissance des dangers potentiellement liés au nanomatériau concerné, les actions d'identification des dangers et l'évaluation de risques correspondante menée pour juger de l'exposition du personnel au nanomatériau,
- le volet suivant est destiné à connaître le cheminement des résultats de l'évaluation de risque vers des autorités de tutelle qualifiées en termes d'hygiène et de sécurité au travail (uniquement dans le cas des questionnaires adressés aux entreprises), avant d'aborder les aspects et impacts environnementaux pouvant être liés à l'activité en rapport avec l'utilisation de nanomatériaux,

- enfin, l'établissement interrogé devait décrire les mesures de prévention employées pour assurer la protection de son personnel et de l'environnement aux abords de son établissement.

La structure du questionnaire était sensiblement différente selon que les questions étaient posées aux laboratoires ou aux industriels. Le lecteur est d'ailleurs invité à comparer les questionnaires situés en annexe 8. Dans ce questionnaire, certains items sont traités sous formes de propositions de réponses à choix multiples pré-établies, après notamment identification de grandes familles de produits d'intérêt, ou de modes de production ou de transformation. Seule cette modalité de réponse permet en effet un mode de traitement statistique des réponses par la suite. Cependant le questionnaire ouvre la possibilité de réponses libres, pour le cas où les propositions de réponses seraient insuffisantes pour décrire les activités de l'établissement.

#### **4.2.3 Avertissement au lecteur**

Au total, 219 questionnaires ont été postés dont 41 adressés à des laboratoires de recherche et 178 à des établissements industriels ; 39 questionnaires ont été retournés dont 13 provenant de laboratoires de recherche et 26 provenant d'établissements industriels. La liste des établissements concernés est disponible en annexe 6.

**En aucun cas, les résultats de cette enquête ne peuvent être considérés comme représentatifs du panorama global du secteur des nanomatériaux en France. Ils donnent une première vision qui ne vaut que pour les entreprises concernées. C'est pourquoi les résultats sont présentés de façon aussi descriptive que possible, sans chercher à dégager des conclusions ou des tendances à portée générale.**

A noter également que les experts du groupe de travail n'ont pas eu accès au libellé des entreprises et laboratoires concernés lors du dépouillement des questionnaires.

#### **4.2.4 Synthèse de l'analyse descriptive des retours de questionnaires**

La partie suivante présente la synthèse des éléments descriptifs fournis par les établissements ayant participé à l'enquête. Elle se décline en deux grandes parties : la première se propose de caractériser les établissements industriels et les laboratoires de recherche ayant participé à l'enquête, la seconde permet d'identifier les nanomatériaux recensés et de les caractériser en termes de production uniquement.

##### **4.2.4.1 Caractérisation des établissements et laboratoires**

A partir des 39 questionnaires retournés, 146 nanomatériaux ont été identifiés et renseignés. Les secteurs d'activité recensés lors de l'enquête sont présentés dans le tableau 15.

Le secteur d'activité le plus représenté est celui de l'industrie manufacturière, 13 des 24 établissements ayant répondu à l'enquête en sont en effet issus. Les autres secteurs d'activité recensés sont le secteur de l'immobilier, la location et le service aux entreprises, représentés par cinq établissements, le secteur de l'industrie extractive, représenté par un établissement, et le secteur du commerce, représenté également par un établissement.

L'effectif en termes de personnel des établissements industriels participants s'étend de 1 à 3 170 personnes. L'effectif des organismes de recherche participants va de 1 à 5 000 personnes.

**Tableau 15 -Nombre d'établissement ayant répondu à l'enquête, selon le secteur d'activité**

Code NAF - Secteur d'activité	Nb d'établissements
C – Industrie extractive	1
141 C – Extraction de pierre	1
D – Industrie manufacturière	16
24 – Industrie chimique	
241 C – Fabrication de colorants et de pigments	1
241 E – Fabrication d'autres produits inorganiques de base	4
241 L – Fabrication d'autres produits organiques de base	2
242 Z – Fabrication de produits agrochimiques	1
244 D – Fabrication d'autres produits pharmaceutiques	1
245 C – Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	2
25 – Industrie du caoutchouc et des plastiques	
251 A – Fabrication de pneumatique	1
252 A – Fabrication de plaque, feuilles, tubes et profilés en plastique	1
26 – Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques	
262 J – Fabrication d'autres produits céramiques	1
33- Fabrication d'instrument médicaux, de précision et d'horlogerie	
332 B – Fabrication d'instrumentation scientifique et technique	1
35 – Fabrication d'autres matériels de transports	
353 C – Construction de lanceurs et engins spatiaux	1
G – Commerce	1
51 – Commerce de gros et intermédiaires du commerce	
515 L – Commerce de gros de produits chimiques	1
K – Immobiliers, locations et services aux entreprises	6
73 – Recherche et développement	
731 Z – Recherche et développement en sciences physiques et naturelles	3
74 – Services fournis principalement aux entreprises	
742 C – Ingénierie et études techniques	2
743 B – Analyses, essais et inspections techniques	1

Le tableau 16 page suivante présente une répartition des établissements industriels et des laboratoires enquêtés selon leur effectif. La majorité des établissements industriels et laboratoires de recherche interrogés se situe dans une gamme d'effectif inférieure ou égale à 250 personnes.

**Tableau 16 -Nombre d'établissements et de laboratoires de recherche ayant répondu à l'enquête selon leur effectif**

<b>Nombre d'établissements industriels / de laboratoires de recherche interrogés</b>			
<i>Effectifs</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
1 à 10 personnes	5	14	19
11 à 100 personnes	11	2	13
101 à 250 personnes	6	6	12
251 à 500 personnes	3	0	3
501 à 1000 personnes	0	1	1
plus de 1000 personnes	3	3	6
<b>Total</b>	<b>28</b>	<b>26</b>	<b>54</b>

Le nombre de personnes potentiellement exposées aux nanomatériaux <sup>5</sup> au sein des établissements industriels ayant répondu va de 0 à 230 personnes. Le tableau 17 ci-dessous présente une répartition des établissements ayant répondu selon le nombre de personnes potentiellement exposées dans le cadre de leur activité professionnelle.

**Tableau 17 - Nombre d'établissements ayant répondu à l'enquête selon le nombre de personnes potentiellement exposées aux nanomatériaux**

<b>Nombre de personnes exposées</b>	<b>Établissements industriels</b>
Aucune personne	2
1 à 10 personnes	18
11 à 20 personnes	2
21 à 50 personnes	1
51 à 100 personnes	2
plus de 100 personnes	3
<b>Total</b>	<b>28</b>

#### 4.2.4.2 Caractérisation des nanomatériaux identifiés

L'ensemble des questionnaires retournés a permis le recensement de 146 nanomatériaux dont 63 identifiés dans les établissements industriels et 83 dans les laboratoires de recherche. Les noms (dénominations techniques) de ces produits sont présentés en annexe 7.

<sup>5</sup> Cette information n'a pas été demandée aux laboratoires de recherche, elle ne concerne donc que les établissements industriels.



#### 4.2.4.3 Type d'activité exercée par les établissements industriels ou les laboratoires de recherche en lien avec les produits

Parmi les types d'activités en lien avec les produits considérés, l'activité de « recherche et développement » a été quasi systématiquement citée par les laboratoires de recherche interrogés (cf. tableau 18).

Cette activité est également la plus citée par les établissements industriels, bien que dans une moindre mesure, immédiatement suivie par la « fabrication ». Le tableau 18 ci-dessous résume les différents types d'activité - en lien avec les produits considérés - enregistrés chez les établissements industriels et les laboratoires de recherche ayant répondu.

**Tableau 18 -Nombre de nanomatériaux enregistrés selon le type d'activité exercée par les établissements et les laboratoires de recherche en lien avec ces produits**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
Type d'activité exercée	Établissements industriels	Laboratoires de recherche	Total
Fabrication	27	2	29
Fournisseur	2	0	2
Utilisateur	10	1	11
Transformateur	6	0	6
R&D uniquement	21	60	81
Autres	0	74	74

Le tableau 19 ci-dessous synthétise les précisions apportées par les laboratoires de recherche pour ce qui concerne les 74 réponses classées « Autres ». Ces précisions ont été recueillies sous la forme de texte libre et réparties en quatre classes d'activité différentes : synthèse des nanoparticules, formulation de polymères, centres de recherche-développement, autres.

**Tableau 19 -Classes d'activités "autres" pour les laboratoires de recherche**

Classes d'activités « autres »	Nombres de nanomatériaux enregistrés
Synthèse de nanoparticules	33
Formulation de polymères	9
Centre de recherche-développement	10
Autres	21

#### 4.2.4.4 Familles auxquelles appartiennent les nanomatériaux

Parmi les nanomatériaux enregistrés, ceux de la famille des oxydes métalliques et des métaux sont les mieux représentés en rassemblant respectivement 49 et 29 nanomatériaux sur les 146 enregistrés, suivis par la famille du carbone (15 nanomatériaux enregistrés) (cf. Tableau 20).

La liste des autres métaux, oxydes métalliques ou famille de matériaux rencontrés au cours de l'enquête est disponible en annexe 7.

**Tableau 20 -Répartition de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon la famille à laquelle ils appartiennent**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Famille</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Métaux	7	22	29
Aluminium	1	0	1
Argent	1	1	2
Zinc	1	1	2
Titane	0	0	0
Or	0	0	0
Autre métal	4	20	24
Oxydes métalliques	31	15	49
Oxyde de titane	28	4	32
Oxyde de zinc	1	0	1
Oxyde d'aluminium	1	0	1
Autre Oxyde métallique	1	11	12
Silice	4	5	9
Polymères	5	1	6
Argiles	1	7	8
Céramique	0	0	0
Carbone	3	12	15
Nanopoudres de carbone	2	2	4
Nanotubes de carbone - SWNT	0	4	4
Nanotubes de carbone - MWNT	1	6	7
Fullerène	0	0	0
Matériaux composites	1	3	4
Quantum dots	3	2	5
Inconnue	0	0	0
Autres familles	8	16	23
<b>Total</b>	<b>63</b>	<b>83</b>	<b>146</b>

#### 4.2.4.5 Dimension des nanomatériaux

Pour cette information, 20 % de données manquantes ont été enregistrées. Sur les 80 % de substances restantes, les nanopoudres ont été les plus citées (cf. tableau 21).

**Tableau 21 -Répartition des nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon leur dimension**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Dimension des substances</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Nanopoudres	37	45	82
Nanotubes ou nanofils	2	19	21
Films minces	9	2	11
Sous forme compacte	5	3	8
Inconnue	10	14	24
<b>Total</b>	<b>63</b>	<b>83</b>	<b>146</b>

#### 4.2.4.6 Propriétés recherchées

Pour les substances enregistrées, les propriétés de surface sont les plus recherchées par les établissements industriels (24 nanomatériaux sur 63), suivies par les propriétés optiques (20 nanomatériaux sur 63) et les propriétés chimiques. Les propriétés les plus recherchées par les laboratoires de recherche sont les propriétés mécaniques (43 nanomatériaux sur 83) suivies par les propriétés chimiques (35 nanomatériaux sur 83), de surface (33 nanomatériaux sur 83) et optiques (28 nanomatériaux sur 83). Les propriétés électriques ont été un peu moins citées (22 nanomatériaux sur 83).

**Tableau 22 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon les propriétés recherchées**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Propriétés recherchées</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Mécaniques	14	43	57
Chimiques	19	35	54
Surface	24	33	57
Optiques	20	28	48
Biologiques	6	7	13
Thermiques	4	12	16
Électriques	7	22	29
Magnétiques	3	8	11
Autres	3	9	12

#### 4.2.4.7 Type d'application

Cette information a été peu renseignée ; le tableau 23 ci-dessous résume les informations disponibles.

**Tableau 23 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels par type d'application recherchée**

Type d'application	Nombre de nanomatériaux enregistrés
Application « grand public »	8
Commercialisation effective en France	12

#### 4.2.4.8 Capacité de production et quantité produite

La quantité de nanomatériau produite/transformée/ utilisée - par les établissements industriels et les laboratoires de recherche interrogés - a été précisée pour 132 nanomatériaux ; 56 d'entre eux ont été signalés par des établissements industriels, les 76 restants par les laboratoires de recherche.

On observe que six de ces 132 nanomatériaux ne sont pas produits<sup>6</sup> par les établissements industriels ou les laboratoires de recherche concernés.

En ce qui concerne les 126 restants c'est-à-dire produits/transformés/utilisés<sup>7</sup>, 54 ont été signalés par les établissements industriels et 72 par les laboratoires de recherche. Pour ces nanomatériaux, la production des établissements industriels varie entre 0,1 gramme et 300000 tonnes par an ; celle des laboratoires de recherche varie entre 0,001 gramme et 1,1 tonne par an (cf. tableau 24).

**Tableau 24 -Distribution statistique de la capacité de production des établissements industriels et des laboratoires de recherche**

Quantité de production		
	<i>Etablissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>
Minimum	0,1 g	0,01 g
1er quartile	16.85 kg	10 g
Médiane	750 kg	100 g
3ème quartile	240.5 tonnes	1,0025 kg
Maximum	300 000 tonnes	1,1 tonne

<sup>6</sup> Le nanomatériau n'est pas produit par l'établissement industriel ou le laboratoire de recherche si la quantité produite indiquée est nulle.

<sup>7</sup> Le nanomatériau est produit par l'établissement ou le laboratoire si la quantité produite connue est non nulle.

4.2.4.9 Moyens de production mis en œuvre**Tableau 25 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, par méthode de production physique**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Méthodes de production physiques</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Evaporation/condensation	1	4	5
Pyrolyse laser	0	6	6
Flammes de combustion	1	0	1
Fluide supercritique	2	11	13
Micro-ondes	0	1	1
Irradiation ionique/électronique	0	1	1
Recuit à basses températures de phases amorphes « massive »	1	1	2
Plasma thermique	0	6	6
Dépôt physique en phase vapeur	1	3	4
Autres	34	19	53

Parmi les établissements industriels et les laboratoires de recherche ; on recense 53 nanomatériaux dont la méthode de production physique est « autre ». Il apparaît que la majorité de ces 53 nanomatériaux subit un traitement thermique (ou une calcination), qu'ils sont incorporés dans un polymère ou servent à une polymérisation.

**Tableau 26 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, produits par voie chimique**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Méthodes de production chimiques</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Réactions en phase vapeur	0	7	7
Réactions en milieu liquide	27	19	46
Réactions en milieu solide	0	5	5
Techniques sol-gel	4	7	11
Fluide supercritique avec réaction chimique	0	13	13
Autres	21	21	42

De la même manière que pour les méthodes de production physique, 42 nanomatériaux sont produits par voie chimique, laboratoires et établissements industriels confondus. Il apparaît que la majorité des nanomatériaux est produite par voie sèche ou liquide.

**Tableau 27 -Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, produits par méthode mécanique**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Méthodes de production mécaniques</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Mécanosynthèse et activation mécanique	6	4	10
Consolidation et densification	0	4	4
Forte déformation	0	2	2
Autres	24	17	41

4.2.4.10 Procédés de transformation ou d'intégration dans le produit final**Tableau 28 - Répartition des nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, selon le procédé de transformation ou d'intégration dans le produit final utilisé**

Nombre de nanomatériaux enregistrés			
<i>Procédés utilisés</i>	<i>Établissements industriels</i>	<i>Laboratoires de recherche</i>	<i>Total</i>
Traitement thermique	0	0	0
Voie sol-gel	5	0	5
Spin coating	3	0	3
Mélange sous vide	1	0	1
Broyage	7	10	17
Formulation, Synthèse, Fabrication ou Dispersion	3	7	10
Encapsulation, Incorporation dans résine,	3	9	12
Dépôt	1	1	2
Application, Etalement, Imprégnation, Infusion,	0	2	2
Autres	18	23	41
Inconnu	22	31	53
<b>Total</b>	<b>63</b>	<b>83</b>	<b>146</b>



#### 4.2.4.11 Flux

##### **Stock sur le site**

La quantité moyenne en stock sur le site a été précisée pour 54 nanomatériaux sur les 146 recensés.

Pour les 49 nanomatériaux signalés par les établissements industriels, la quantité indiquée varie entre 5 grammes et 5 500 tonnes.

25% des établissements ayant répondu ont un stock inférieur à 2,75 kg. 50% des établissements ont un stock inférieur à 70 kg et 75% ont un stock inférieur à 12,5 tonnes.

##### **Quantité moyenne livrée ou reçue par livraison**

La quantité moyenne livrée aux clients ou reçue d'un fournisseur par livraison a été précisée pour 47 nanomatériaux sur les 146 recensés. Pour huit des 47 nanomatériaux, aucune livraison n'a eu lieu, (ce qui laisse supposer une fabrication locale), pour les 39 restants, la quantité indiquée varie entre 0,5 gramme et 105 500 tonnes.

25% des établissements ayant répondu ont une quantité moyenne livrée inférieure à 10 g. 50% des établissements ont une quantité livrée inférieure à 100 kg et 75% ont une quantité livrée inférieure à 2,125 tonnes.

##### **Fréquence de livraison**

La fréquence de livraison a été précisée pour 46 nanomatériaux sur les 146 recensés. Une fréquence de livraison nulle a été indiquée par les établissements industriels pour 7 nanomatériaux, et pour les 39 restants la fréquence de livraison varie de 1 à 1000 fois par an.

25% des établissements ayant répondu ont une fréquence de livraison inférieure ou égale à 1 fois par an. 50 % des établissements industriels ont une fréquence de livraison inférieure à 4 fois par an et enfin 75% des établissements ont une fréquence inférieure ou égale à 12 fois par an.

#### **4.2.5 Interprétation des résultats de l'enquête : cas des entreprises**

27 industriels sur les 143 interrogés ont répondu à cette enquête, soit un taux de 19 %, dont 54% venant des industries manufacturières (13 réponses). Ce taux donne la limite de la représentativité de l'enquête.

Sur les 27 établissements ayant répondu, un établissement a été exclu de l'exploitation de l'enquête. Il s'agit d'un fabricant d'instrumentations de caractérisation pour les nanomatériaux qui n'a fourni aucune indication sur la mise en œuvre de nanomatériaux ou l'exposition potentielle de son personnel à des nanoparticules.

Ces 26 entreprises restantes ont rempli 63 fiches de déclaration de nanomatériaux « différents », classés en 15 catégories.

Tableau 29 - Nombre de fiches renseignées par type de nanomatériau

NANOMATERIAUX	Nombre de fois où les industriels et laboratoires ont rempli une fiche pour ce nanomatériau	Nombre de fois où les industriels ont rempli une fiche pour ce nanomatériau
Dioxyde de titane	32	30
Autre métal que cuivre, argent, zinc	25	3
Autre famille*	21	5
Nanotubes de carbone (MWNT +SWNT)	12	2
Oxyde de fer	12	1
Silice	9	4
Argile	8	1
Polymères	6	5
Quantum Dots	5	3
Nanopoudres de carbone	3	3
Matériaux composites	3	1
Zinc	3	2
Argent	2	1
Aluminium	2	2
Cuivre	1	1

\* : Produits non référencés tels que : association de plusieurs métaux, agents tensioactifs, carbonate de calcium, silice plus oxydes de terres rares, produits pharmaceutiques...

Il faut préciser que dans le cas de dioxyde de titane, un même producteur industriel a renseigné 22 fiches de nanomatériaux différentes correspondant à différentes formulations de ce matériau, parfois associé à un autre métal. De même, les 3 fiches concernant des quanta dots ont été renseignées par un seul et même laboratoire.

Dans ces conditions, il n'est pas toujours facile de faire une évaluation précise du nombre de personnes potentiellement exposées, une personne exposée à plusieurs nanomatériaux étant comptabilisée sur chacune des fiches. Néanmoins, nous avons tenté d'éviter ces comptages redondants par une analyse aussi précise que possible des activités de chaque établissement. Par ailleurs, il faut souligner que certains établissements, notamment le plus important fabricant de dioxyde de titane, n'ont pas fourni de données exploitables sur les effectifs potentiellement exposés. En conséquence, contrairement à ce qu'il en est pour les laboratoires de recherche, l'estimation de ces effectifs est probablement inférieure à la réalité.

#### 4.2.5.1 Typologie des entreprises, matériaux mis en œuvre et quantités

Pour 7 nanomatériaux déclarés, il n'y a pas d'indications sur les quantités mises en œuvre annuellement (année de référence : 2006)

27 nanomatériaux sont produits ou mis en œuvre à l'échelle industrielle (on se reportera à l'Annexe 8 pour les détails). Il s'agit principalement :

- de produits à base de dioxyde de titane : (plusieurs dizaines de milliers de tonnes/an). 19 produits sont déclarés, dont 3 dans l'industrie cosmétique, les autres concernant l'industrie des peintures, plastiques, catalyse, filtres solaires et autres applications non spécifiées,
- de silice : 2 produits déclarés dont 1 fabriqué à l'échelle industrielle (plusieurs centaines de tonnes/an) et destiné à des applications très diverses (industrie du caoutchouc, fabrication de dentifrices, alimentation animale), l'autre à raison de cinquante kg/an entrant dans la composition d'élastomères,
- d'alumine (1) utilisée dans les domaines des céramiques industrielles, cristaux, saphir, polissage, revêtements,
- de carbonate de calcium (1) : peinture, enduits, colles, mastics, plastiques, papier,
- de noir de carbone (1) dans l'industrie aéronautique,
- d'oxyde de cérium et de fer(1) : catalyse,
- de nanotubes de carbone (2) : nanotubes inclus dans des polymères

**8 produits sont mis en œuvre à l'échelle de pilotes industriels** : 6 à base de dioxyde de titane, bien que les productions annuelles puissent varier de 100 kg à 30 000 tonnes, 1 à base d'argiles et 1 à base de nanotubes de carbone (50 kg mis en œuvre par an).

**25 matériaux sont mis en œuvre à une échelle de laboratoire** : dioxyde de titane, nanohybrides, métaux et oxydes métalliques (cuivre, tungstène, or argent), nanotubes de carbone ; polymères, agents tensioactifs, quantum dots.

Deux établissements déclarent une mise en œuvre de nanotubes de carbone d'environ 50 kg par an, un autre une production de 500 kg par an de nanotubes de carbones inclus dans de la résine polymère.

Sans préjuger des quantités en jeu, 21 nanomatériaux sont déclarés être mis en œuvre dans le cadre de programmes de recherche et de développement. Il s'agit essentiellement de polymères (réalisation de filtres optiques : 3 nanomatériaux) ; de composés nanohybrides dans l'industrie pharmaceutique : 2 nanomatériaux) ; de dioxyde de titane (3 nanomatériaux) ; de métaux divers (argent, cuivre, zinc) dans l'industrie électrique ; d'oxyde de zinc dans l'industrie cosmétique ; de silice (2 fiches : panneaux isolants ; optique), ou autres (alumine, produits pharmaceutiques ; nanotubes de carbone dans l'industrie des pneumatiques).

Ces matériaux sont le plus souvent conditionnés sous forme de poudres (39) ou en suspension liquide (19), un nanomatériau se présentant sous forme de pâte, un autre étant inclus dans un matériau massif.

Tableau 30 - Principales productions de nanomatériaux

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en kg par an (2006)	Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en kg par an (2006)
Alumine	1100 tonnes	Dioxyde de titane	Plusieurs dizaines de milliers de tonnes
Carbonate de calcium	Une partie mal quantifiée de 300 000 tonnes	Argile	100 kg
Polymères avec nanotubes de carbone	600 kg	Oxyde de Zinc	15 kg
Silice	60 kg - 105 000 tonnes	Nanotubes de carbone	50 kg à 500 kg
Oxydes de cérium et fer	274 tonnes	Noir de carbone	Non précisé

#### 4.2.5.2 Procédures d'évaluation des dangers mises en place dans les établissements industriels.

##### 4.2.5.2.1 *Connaissance d'un danger*

A cette question, pour 45 nanomatériaux produits par 19 industriels, 14 d'entre eux déclarent avoir une connaissance d'un danger lié à ces produits, et, ils déclarent ne pas avoir connaissance d'un danger spécifique et pour 5 d'entre eux, la réponse n'est pas précisée.

Les réponses négatives à cette question sont d'interprétation délicate : s'agit-il de la connaissance d'une absence de danger ou de la non-connaissance d'un danger avéré ? C'est pourquoi il est utile de préciser le contexte de ces réponses négatives. Parmi les 14 nanomatériaux aux dangers déclarés non connus, 3 sont des nanoparticules de dioxyde de titane, 1 de l'alumine, 1 des argiles, 1 des nanoparticules de latex produites en quantités minimales (100 g/an), 1 des nanoparticules d'oxyde de zinc dans le cadre d'applications cosmétologiques faisant l'objet de procédures d'évaluations toxicologiques spécifiques. Dans un cas, il s'agit de carbonate de calcium, charge minérale naturelle réputée non toxique, et dans deux autres cas de silice amorphe. Les 5 réponses non précisées concernent toutes le dioxyde de titane et mentionnent, en observation complémentaire, la connaissance des fiches de données de sécurité voire un suivi des études toxicologiques publiées.

##### 4.2.5.2.2 *Connaissances des propriétés physico-chimiques du produit*

Pour la majorité des produits (55) les industriels estiment avoir une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des produits.

#### 4.2.5.2.3 Mise en place de procédures d'évaluation systématique des dangers

La grande majorité des nanomatériaux (59) fait l'objet d'une évaluation systématique des dangers.

Dans la plupart des cas (56), cette évaluation repose sur la FDS du produit, complétée parfois par les évaluations du CIRC, les lignes directrices de l'UE OCDE, une revue de la bibliographie (23 réponses), les données de fournisseurs, les avis du SCCP, des procédures internes de visa toxicologique ou l'avis de la médecine du travail. Certains industriels sont par ailleurs engagés dans des programmes de recherche nationaux et internationaux (INERIS, Nanosafe...) comportant des études toxicologiques des nanoparticules qu'ils fabriquent, ou font partie de consortium internationaux engagés dans la sécurité des nanomatériaux (exemple : ICON).

Pour 4 nanomatériaux, cette évaluation n'est pas réalisée. Dans un cas, cette décision repose sur le fait que la FDS mentionne une absence de danger du produit. Dans un autre cas, le nanomatériau reste inclus dans une matrice (couche mince). Ailleurs, il s'agit d'une application pharmaceutique soumise à d'autres méthodes d'évaluation toxicologique. Enfin, pour un cas, il s'agit d'un composé naturel mentionné sans toxicité connue (composé naturel de carbonate de calcium).

Pour 56 nanomatériaux, les industriels estiment avoir une connaissance de la toxicité des produits : les risques les plus signalés concernent le dioxyde de titane potentiellement sensibilisant et classé potentiellement cancérigène (groupe 2B du CIRC), les risques d'irritation et de sensibilisation cutanée, respiratoire et oculaire, ou certains risques très spécifiques à la nature chimique du nanomatériau (quantum dots), sans référence spécifique aux effets potentiels liés à la dimension nanométrique. Dans de nombreux cas, ces matériaux sont considérés comme peu toxiques, comme des poussières banales, ou bien mis en œuvre en quantités très faibles et dans des conditions ne présentant pas de danger pour les opérateurs.

#### 4.2.5.2.4 Cadre réglementaire d'évaluation des dangers et communication des résultats

Dans la majorité des cas, l'évaluation des dangers se fait dans le cadre de procédures internes (46 réponses) et lors du démarrage d'une activité de recherche (10 réponses). Dans 10 cas, cette évaluation est réalisée dans le cadre d'une demande d'autorisation de mise sur le marché, dont 5 cas dans les industries pharmaceutique et cosmétique (notamment dans le cadre de la directive européenne sur les cosmétiques).

Les résultats de cette évaluation sont communiqués à des instances extérieures à l'établissement dans 14 cas : OCDE ; MEDAD ; INRS dans le cadre de la déclaration de nouvelles substances, Communauté européenne via l'association européenne des cosmétiques (COLIPA) ; médecin du travail ; Caisse Régionale d'Assurance Maladie ; Service local de secours contre les incendies.

En interne, 8 produits ont fait l'objet d'une déclaration au CHSCT de l'entreprise.

#### 4.2.5.2.5 *Manque d'éléments concernant les procédures ou de moyens pour l'évaluation des dangers et risques*

Cette situation est évoquée pour 24 cas dont le dioxyde titane, l'argent, l'oxyde de zinc, le tungstène, la silice, le carbonate de calcium et les nanotubes de carbone.

Les principaux manques mentionnés sont :

- la définition d'une méthode de mesure fiable et standardisée de la granulométrie des particules de poudre en suspension dans l'air,
- la détermination des surfaces spécifiques, nombre, agglomération dans l'environnement de travail,
- le manque de banque de données toxicologiques,
- l'absence de procédures réglementaires de conditionnement et de manipulation,
- Les difficultés de mesure des aérosols dans les ambiances de travail et le besoin d'une expertise scientifique permettant de définir les dangers de ces matériaux notamment en rapport avec la granulométrie.

Au vu de ces réponses, on peut penser qu'une préoccupation première est l'évaluation de l'exposition des personnels selon des procédures normalisées, ainsi que des procédures claires pour la manipulation (exposition des travailleurs) et le transport (exposition de l'environnement) des nanomatériaux.

#### 4.2.5.3 Evaluation de l'exposition des travailleurs, effectifs concernés

##### 4.2.5.3.1 *Effectifs potentiellement concernés*

Il convient tout d'abord de préciser qu'une même entreprise peut avoir un ou plusieurs établissements, les effectifs déclarés pouvant se répartir sur plusieurs sites géographiques.

- **Trois entreprises ont des effectifs totaux supérieurs à mille (1 100 à 3 200)**, respectivement dans l'industrie utilisant du noir de carbone (effectif potentiellement exposé de 100), des cosmétiques (utilisation de TiO<sub>2</sub> et de ZnO ; effectif potentiellement exposé de 40) et des nanotubes de carbone (secteur R&D : effectif potentiellement exposé de 3).
- **Onze entreprises déclarent des effectifs totaux entre 100 et 350 personnes**, mettant en œuvre de la silice (1), le dioxyde de titane (4), l'alumine (2), les nanotubes de carbone (1) ou d'autres métaux et oxydes métalliques (2). Le pourcentage moyen de personnes potentiellement exposé est d'environ 80 % pour 3 entreprises qui produisent ou utilisent de la silice, du dioxyde de titane et de l'alumine. Une entreprise déclare un effectif potentiellement exposé de 20 % de l'effectif total, pour quatre autres d'environ 5%. Une entreprise produisant des quantités très importantes de dioxyde de titane ne déclare aucune personne potentiellement exposée sur un effectif global d'environ 300 personnes. Une entreprise mettant en œuvre une unité pilote de production de nanotubes de carbone déclare un effectif de 170 personnes dont une vingtaine potentiellement exposées.



- **Neuf entreprises déclarent des effectifs entre 10 et 100 personnes**  
Toutes présentent des effectifs potentiellement exposés inférieurs à 10. Il s'agit d'entreprises du secteur biopharmaceutique (2), ou de fabricants de matériaux divers (quantum, dots, dioxyde de titane, polymères, argiles).
- **Enfin, trois entreprises déclarent des effectifs inférieurs à 10 personnes.**

**Tableau 31 - Principales productions de nanomatériaux et effectifs concernés**

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Effectif total	Effectif potentiellement exposé	Forme du produit
Alumine	1100 tonnes	333	100	Poudres Suspensions liquides
Carbonate de calcium	Une partie mal quantifiée de 300 000 tonnes	44	0	Poudres
Silice	60 kg - 105 000 tonnes	236	243	Poudres Couches minces Matériau massif
Oxydes de cérium et fer	274 tonnes	292	10	Suspensions liquides
Oxyde de titane (hors cosmétique)	Plusieurs dizaines de milliers de tonnes	Voir observation 1900		Poudres Suspensions liquides
Oxyde de titane Industrie cosmétique	600 kg à 1100 tonnes	un établissement n'a pas mentionné ses effectifs totaux	351	Poudres Suspensions liquides
Oxyde de Zinc	15 kg	1380	138	Poudres Suspensions liquides
Autres métaux	70 kg	285	24	Poudres Couches minces
Argiles	100 kg	68	5	Non précisé
Nanopoudres de carbone	Non précisé	1100	100	Poudres Poudres
Nanotubes de carbone	50 kg à 500 kg	Sans objet	30	Parfois incluses dans polymère en suspension liquide
Polymères avec nanotubes de carbone	600 kg	74	6	Suspensions liquides
Autres polymères	Inférieur au kg	64	16	Suspensions liquides
Autres (composés pharmaceutiques et biomédicaux, quantum dots)	De l'ordre du Kg	97	34	Suspensions liquides

Pour la silice, les effectifs potentiellement exposés sont supérieurs aux effectifs globaux, car un industriel y a inclus le personnel des entreprises extérieures qui interviennent dans son établissement.

En ce qui concerne le dioxyde de titane hors industrie des cosmétiques, le principal établissement concerné qui a émis une quinzaine de fiches, ne fait pas mention des effectifs totaux ou exposés. Pour un autre établissement à l'origine de 5 fiches, l'effectif global se monte à 300, mais l'effectif potentiellement exposé est déclaré nul.

Il n'est pas fait mention des effectifs globaux pour les nanotubes de carbone, car les effectifs globaux concernent des très grandes entreprises dont une très petite minorité est potentiellement exposée.

On trouvera en annexe 8 un tableau complet des matériaux et quantités mise en œuvre et effectifs potentiellement exposés.

Compte tenu des réserves énoncées précédemment, on peut estimer le nombre de travailleurs potentiellement exposé à environ 920 personnes, cette estimation étant très probablement en dessous de la réalité.

Il faut noter que l'effectif potentiellement exposé n'est pas fonction des quantités mises en œuvre, les procédés industriels mettant en œuvre des quantités de nanomatériaux très importantes qui n'impliquent qu'un effectif relativement restreint, alors que des unités pilotes ou de R&D mettent en œuvre des quantités beaucoup plus petites avec des effectifs proportionnellement plus importants.

#### 4.2.5.3.2 Voies d'exposition

Quels que soient les contextes et les quantités mises en œuvre (laboratoires de recherche, activités de fabrication, de conditionnement, de stockage de maintenance ou autres) les voies d'exposition sont, en proportions globalement équivalentes, la voie respiratoire et la voie cutanée ; la voie digestive n'étant mentionnée que dans un cas.

Les opérations de transvasement manuel, qui peuvent présenter un risque important d'exposition, sont signalées pour 33 nanomatériaux, et déclarées absentes pour 21 nanomatériaux.

#### 4.2.5.3.3 Evaluation de l'exposition

Si pour 42 nanomatériaux, il est déclaré qu'une évaluation de l'exposition a été réalisée, seuls 18 nanomatériaux ont fait l'objet de mesure de caractérisation des ambiances de travail. Il faut signaler que les données renseignées sont d'interprétations difficiles car parfois contradictoires entre elles.

Ainsi, pour les 15 mesures d'ambiance réalisées par prélèvement de la fraction inhalable, seules 7 d'entre elles précisent que la masse est le paramètre mesuré, les autres cas restant sans indication. Dans d'autre cas, alors qu'il est mentionné la mesure de la fraction alvéolaire, les commentaires mis en observation indiquent que seule la mesure des poussières totale est réalisée.

Les fractions prélevées et les paramètres mesurés sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau 32 - Mesures dans les ambiances de travail**

Fractions ou paramètres mesurés	Nombre de nanomatériaux
Fraction inhalable	15
Fraction alvéolaire	14
Granulométrie	5
Mesure en nombre	1

12 des évaluations de la fraction inhalable dans les atmosphères de travail ont été réalisées par un même industriel, producteur de dioxyde de titane. Les trois autres concernent la production de carbonate de calcium, de noir de carbone et de silice amorphe. Dans tous les cas (sauf un) cette mesure est complétée par la mesure de la fraction alvéolaire. Dans le cas où la fraction alvéolaire n'a pas été mesurée (Silice), l'évaluation a été complétée par une mesure de granulométrie.

Par ailleurs, 5 autres nanomatériaux ont fait l'objet d'une mesure par granulométrie : un nanocomposite, des poudres de noir de carbone, des nanotubes de carbone, un produit pharmaceutique et un composé d'argile.

Le comptage en nombre total de particules n'est réalisé qu'une seule fois, pour le nanocomposite cité précédemment.

Pour 5 nanomatériaux, les mesures sont réalisées en continu et il s'agit alors de la mesure des fractions inhalable et alvéolaire. Dans les 5 cas, il s'agit d'unités de production de dioxyde de titane.

Pour 16 nanomatériaux, il est réalisé des **mesures d'ambiance de travail ponctuelles**, dans le cadre de plans annuels de prévention, en faisant souvent appel à la sous-traitance. Dans ces cas, le plus souvent les paramètres mesurés ne sont pas précisés.

Les prélèvements sont des prélèvements d'ambiance de travail dans 2 cas, et des prélèvements individuels dans 12 cas, dont 10 dans le secteur de la production de dioxyde de titane.

Concernant l'évaluation de l'exposition cutanée, aucune précision n'est indiquée sur la méthodologie retenue.

Aucun nanomatériau ne fait l'objet d'une évaluation de l'exposition par la mesure d'indicateurs biologiques de l'exposition. Pour 10 nanomatériaux, il est fait état de la connaissance d'une surveillance médicale spécifique : dioxyde de titane, métaux divers (argent, cuivre, zinc tungstène), oxyde de cérium et de fer, noir de carbone et nanotubes de carbone.

21 nanomatériaux ont fait l'objet de mesures d'évaluations spécifiques des risques liés à la dimension nanométrique, essentiellement lors de campagnes de mesures réalisées par l'INRS ou l'INERIS.

Aucune demande d'évaluation de risques professionnels spécifiques aux nanomatériaux n'a été faite par quelque autorité compétente que ce soit, excepté la médecine du travail pour 14 nanomatériaux.

18 nanomatériaux ont été pris en compte dans le document unique d'évaluation des risques de l'entreprise, et pour 20 nanomatériaux, il est envisagé de le faire dans un avenir proche.

9 nanomatériaux seulement ont fait l'objet d'un enregistrement dans une fiche d'exposition.

#### 4.2.5.3.4 Mesures spécifiques de protection des travailleurs contre des expositions

Seuls 15 nanomatériaux font l'objet de mesures spécifiques de protection des travailleurs, mais pour 16 nanomatériaux, le caractère spécifique ou non spécifique des mesures de protection n'est pas renseigné. Dans le cas de mesures de protections non spécifiques (31 nanomatériaux), il est précisé que les mesures non spécifiques adoptées sont de nature à réduire l'exposition des travailleurs.

En respectant les ordres de priorité de mise en œuvre des mesures de prévention du risque chimique, on décrira les dispositions de nature organisationnelle, les mesures de protection collective et les mesures de protection individuelle.

### Mesures organisationnelles

Aucun établissement ne déclare avoir fait une démarche de substitution sur la technologie ou sur les produits.

Les mesures organisationnelles concernent la diminution du nombre de personnes exposées (17 nanomatériaux), la réduction des temps d'exposition (14), l'utilisation de VME (29).

### Protections collectives

- Confinement : 11 nanomatériaux. Il s'agit d'une entreprise de l'industrie optique mettant en œuvre de petites quantités de nanomatériaux (8), d'une entreprise mettant en œuvre des nanopoudres de carbone, et d'une entreprise du secteur pharmaceutique.
- Processus en vase clos : 12 nanomatériaux : essentiellement lors de la mise en œuvre d'alumine, de quantum dots, d'oxyde de zinc, de polymères, de silice et d'argile.
- Aspiration à la source : 22 nanomatériaux : essentiellement lors de la production à l'échelle industrielle de dioxyde de titane, d'alumine, de carbonate de calcium et de silice.
- Encoffrement capotage : 13 nanomatériaux : il s'agit essentiellement de la production à l'échelle industrielle de dioxyde de titane, d'alumine, de carbonate de calcium et de silice. Ces mesures sont souvent associées à des dispositifs d'aspiration à la source.
- Ventilation générale : 9 nanomatériaux : essentiellement l'alumine, carbonate de calcium et dioxyde de titane en production à l'échelle industrielle et en complément d'autres mesures de protection (aspirations à la source, encoffrement) ; dioxyde de titane et oxyde de zinc dans l'industrie des cosmétiques.
- Recyclage de l'air : 3 nanomatériaux.
- Filtration de l'air pollué : 4 nanomatériaux, dont 2 dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique.

- Hottes : 27 nanomatériaux dont 5 sont produits à l'échelle industrielle et 21 à l'échelle du laboratoire.
- BAG : 9 nanomatériaux dont 5 déclarés par un même industriel mettant en œuvre divers métaux à l'échelle du laboratoire.
- Procédés techniques de limitation de la dispersion : 14 nanomatériaux, dont 7 déclarés par un même industriel producteur de dioxyde de titane.
- Locaux en dépression : 2 nanomatériaux.

Pour 6 unités pilotes, il n'est fait état d'aucune mesure de prévention collective. Il s'agit de 6 unités appartenant à la même entreprise de production de dioxyde de titane.

**Tableau 33 - Nombre de matériaux signalés par les établissements industriels selon l'échelle de quantités mises en œuvre**

Mesures de protection collectives	Nombre de nanomatériaux enregistrés		
	Echelle industrielle Total 27	Unité pilote Total 7	Echelle du laboratoire Total 25
Confinement de l'installation	1	1	8
Processus en vase clos	2	2	8
Système d'aspiration à la source	13	1	8
Encoffrement / Capotage	10	1	2
Ventilation générale (*)	5	1	3
Système de filtration de l'air pollué	2	1	1
Hotte d'aspiration	5	1	21
Boîtes à gants	2	1	6
Équipement de nettoyage par aspiration	5	1	3
Procédés techniques limitant la dispersion atmosphérique	11	0	3
Atmosphère dépressurisée	1	0	1
Autres	0	0	0

## Port d'équipements de protection individuelle et mesures individuelles

**Tableau 34 - Nombre de nanomatériaux signalés par les établissements industriels et les laboratoires de recherche, par mesure possible de protection individuelle**

Nature des mesures individuelles	Nombre de nanomatériaux enregistrés		
	Echelle industrielle Total : 27	Unité pilote Total : 8	Echelle du laboratoire Total : 25
Port d'équipement de protection individuelle	25	8	22
Combinaison de protection	8	2	12
Gants de protection	26	8	22
Lunettes de protection	24	8	19
Protection respiratoire	20	6	13
<i>Appareil filtrant – Classe 1</i>	1	0	1
<i>– Classe 2</i>	10	4	0
<i>– Classe 3</i>	9	0	7
<i>Appareil respiratoire isolant – Non autonome</i>	0	1	4
<i>– Autonome</i>	5	0	2
Consignes de sécurité	14	1	19
Formations sur les risques et les mesures de protection	10	1	17
Formations sur les bonnes pratiques	13	1	19
Guide d'information	5	1	15
Formation au poste de travail	14	1	21
Autres	1	0	1

Dans la grande majorité des cas, les établissements mettent en œuvre des équipements de protection individuelle, blouses, et surtout gants, lunettes et des appareils de protection respiratoire.

Les informations concernant la nature des blouses sont renseignées de façon imprécise et ne fournissent pas d'indications permettant de penser qu'elles ont été choisies spécifiquement pour protéger contre des nanomatériaux.

Les gants de protection, dont le port est mentionné pour la quasi-totalité des nanomatériaux, sont de natures diverses (cuir pour 17 nanomatériaux chez un fabricant de dioxyde de titane, gants anti acides, latex, vinyle, PVC) sans relation établie avec le caractère nanométrique des matériaux mis en œuvre.

Les appareils de protection respiratoire sont, en très grande majorité, de classes 2 ou 3, voire des appareils respiratoires isolants.

Il faut noter que pour 32 des 33 nanomatériaux qui font l'objet d'opérations de transvasement, il est mentionné le port de protections individuelles, dont 28 équipements de protection respiratoire.

Enfin, les formations à la sécurité et aux bonnes pratiques, sous quelle que forme que ce soit, sont globalement très pratiquées, et plus particulièrement dans les unités de recherche et développement.

Globalement, les mesures de prévention sont considérées comme suffisantes : 42 réponses positives ; seuls 2 industriels et un laboratoire ayant donné une réponse négative. Cependant, pour 25 nanomatériaux, il envisagé des mesures complémentaires à court terme : équipements de nettoyage pour balayage ou aspiration ; boîte à gants avec filtre HEPA ; installation d'une hotte chimique ; mettre les procédés en vase clos ; recherche de masques respiratoires plus performants que les masques P3 ; étiquetage renforcé.

#### 4.2.5.3.5 Mesures spécifiques pour limiter les risques d'explosion

Seuls 3 établissements déclarent mettre en œuvre des mesures spécifiques de prévention des risques d'explosion (mise à la masse des équipements ; ventilation des locaux). Ces mesures sont prises au titre d'un arrêté préfectoral (1), du code du travail (1), ou dans le cadre d'un autocontrôle (1).

Dans un cas, il est signalé que le risque d'explosion est considérablement diminué en raison du degré important d'hydratation des poudres.

#### 4.2.5.4 Protection de l'environnement

Il faut tout d'abord noter qu'à la question de savoir si les entreprises ont développé des études de danger ou d'impact sur l'environnement, la réponse est négative ou non renseignée pour la totalité des nanomatériaux. Dans quelques cas de composés à base de dioxyde de titane, à l'appui de cette réponse, il est précisé que ce matériau ne fait l'objet d'aucune valeur toxicologique de référence. Dans le cas d'un matériau à base de silice, une étude de dispersion dans l'atmosphère est réalisée de façon similaire à ce qui se pratique pour les poussières conventionnelles.

Le rejet hors de l'établissement, en situation normale et en situation accidentelle, n'est considéré comme possible que pour 3 nanomatériaux : l'alumine et des particules de cérium - fer produits à l'échelle industrielle, et pour 1 produit pharmaceutique fabriqué à l'échelle du laboratoire.

La diffusion du nanomatériau dans l'environnement, que ce soit lors de l'utilisation des produits commercialisés ou tout au long du cycle de vie, n'est envisagée que pour un nanomatériau à base de cérium-fer.

Les établissements prennent cependant un certain nombre de mesures visant à protéger l'environnement de rejets de nanomatériaux : confinement en dépression, filtration de l'air, traitement des effluents gazeux et aqueux, traitement des déchets :

- seul un laboratoire pharmaceutique maintient ses installations en dépression,
- la filtration de l'air pollué est signalée pour 19 nanomatériaux : il s'agit de matériaux produits à une échelle industrielle, à base de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, de poudres de carbone et de silice,
- le traitement des effluents atmosphériques est mentionné pour 15 nanomatériaux ; dioxyde de titane, alumine et silice, tous produits à une échelle industrielle. Les dispositifs mis en œuvre comprennent essentiellement des filtres, des dispositifs venturi ou des filtres électrostatiques,



- pour 27 nanomatériaux, il est mentionné un traitement des effluents aqueux : dioxyde de titane, carbonate de calcium, nano hybrides, alumine et composés cérium fer. Les techniques utilisées comprennent : la rétention, la floculation, la décantation, l'évacuation et le traitement par station d'épuration et l'incinération,
- 35 nanomatériaux font l'objet d'un traitement spécifique des déchets, dont 21 matériaux à base de dioxyde de titane, 1 composé d'alumine et des composés cérium - fer : Il s'agit le plus souvent d'une élimination par des sociétés spécialisées, comme déchets industriels spéciaux ou banals. 1 nanomatériau est traité par la filière des déchets biologiques. 2 autres par incinération en interne ou par une société agréée,
- 24 nanomatériaux, font l'objet d'un recyclage : 21 matériaux à base de dioxyde de titane, carbonate de calcium, silice et alumine, produits à base de dioxyde de titane font l'objet de mesure des rejets émis.

Les mesures de protection de l'environnement sont considérées comme satisfaisantes pour 26 nanomatériaux, et non satisfaisantes pour 10 d'entre eux. 3 établissements indiquent prévoir des mesures complémentaires dans un avenir proche, sans fournir d'indications sur le type de mesures envisagées.

## Bilan

Il faut tout d'abord rappeler le petit effectif d'entreprises ayant répondu à cette enquête. Le secteur des nanomatériaux est sans aucun doute plus étendu et les effectifs de travailleurs concernés plus importants que ce qui a pu être enregistré ici.

Contrairement à ce qui est observé dans les laboratoires de recherche, les productions par établissements industriels sont peu diversifiées mais les quantités produites peuvent être très importantes. Lorsqu'un établissement industriel met en œuvre plusieurs nanomatériaux, c'est le plus souvent à l'échelle d'un laboratoire dans une activité de recherche et développement.

Parmi les matériaux massivement produits (et encore une fois pour les entreprises ayant répondu), on trouve essentiellement le dioxyde de titane, l'alumine, la silice, les composés Cérium-fer, et le carbonate de calcium.

D'une manière générale, les industriels sont vigilants quant à la toxicité des matériaux mis en œuvre et utilisent les sources de données disponibles pour actualiser leurs dossiers toxicologiques (FDS, bibliographie). Certains sont engagés dans des programmes de recherche nationaux ou internationaux sur la maîtrise des risques liés aux nanomatériaux.

Outre les incertitudes sur la toxicité spécifique liée à la dimension nanométrique, une préoccupation concerne la difficulté de réaliser des évaluations pertinentes de l'exposition du personnel. Lorsqu'elles font la démarche de métrologie, les entreprises s'en remettent le plus souvent aux protocoles existants, même si ceux-ci ne sont pas spécifiquement adaptés aux nanoparticules. Certains établissements ont mis en œuvre des mesures spécifiques dans le cadre de collaborations avec l'INRS et l'INERIS.

Les incertitudes sur la toxicité des nanomatériaux ne retardent pas la mise en œuvre des moyens de prévention, qu'elle soit organisationnelle, collective ou individuelle. La formation des personnels est aussi largement mise en œuvre.

#### 4.2.6 Interprétation des résultats de l'enquête : cas des laboratoires

Les questionnaires retournés concernaient 53 établissements parmi lesquels 25 établissements de recherche. Parmi ces derniers, la majorité vient de deux grands instituts de recherche publique (CEA : 4 établissements regroupés géographiquement, CNRS 11 établissements). Notons aussi que les laboratoires CNRS ont répondu à un questionnaire modifié ne permettant pas l'accès à toutes les réponses. La faiblesse des effectifs qui ont pu être considérés implique donc la prudence dans les conclusions à tirer de cette étude.

A partir de l'ensemble des questionnaires, les nanomatériaux (84 produits cités par les laboratoires) ont été regroupés en 15 familles différentes (Tableau 36). Chaque établissement devait remplir une fiche par matériau, ceci conduit donc à un nombre de fiches total supérieur au nombre d'établissements. En nature de matériau, les laboratoires de recherche ont une activité diversifiée. La principale différence entre les laboratoires et les industriels concerne le dioxyde de titane, peu cité par les laboratoires, alors qu'il s'agit du produit le plus cité par les industriels.

En ce qui concerne les quantités (Tableau 36), l'échelle de travail des laboratoires se situe (lorsque les établissements la connaissent) dans le domaine de quelques milligrammes à quelques dizaines de kilogrammes annuels, avec une exception notable concernant la silice amorphe. Tous les produits utilisés à des quantités de l'ordre de plusieurs dizaines de kilogrammes correspondent essentiellement à du travail défini par les utilisateurs comme se déroulant en suspension, à l'exception des nanotubes de carbone. On peut voir que les nanotubes de carbone, très cités par les laboratoires de recherche, correspondent actuellement à des quantités extrêmement faibles sauf un laboratoire qui manipule 50 kg de nanotubes annuellement.

**Tableau 35 - Familles de nanomatériaux**

NANOMATERIAUX	Nombre de fois où les industriels et laboratoires ont rempli une fiche pour ce nanomatériau	Nombre de fois où les laboratoires ont rempli une fiche pour ce nanomatériau
Dioxyde de titane	32	4
Autre métal que Cu, Ag, Zn	25	20
Autre famille*	21	15
Nanotubes de carbone (MWNT +SWNT)	12	10
Oxyde métallique	12	11
Silice	9	5
Argile	8	7
Polymère	6	1
Quantum Dots	5	2
Nanopoudres de carbone	3	2
Matériaux composites	3	3
Zinc	3	1
Argent	2	1
Aluminium	2	0
Cuivre	1	0

\* : Produits non référencés tels que : nanoparticules, hybrides, produits pharmaceutiques....

Tableau 36 - Quantités de nanomatériaux mises en jeu

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)
Silice	1110	Oxyde de titane	11
Autre oxyde métallique	100	Autre métal	7
Argiles	50	Argiles	4
Autre oxyde métallique	50	Matériaux composites	3
Nanotubes de carbone - MWCNT	50	Nanopoudre de carbone	0,5
Autre famille de produits	25	Autre oxyde métallique	0,35
Autre oxyde métallique	21,5	Nanotubes de carbone - MWCNT	
		Quantum Dots	0,1

#### 4.2.6.1 Description des procédures d'évaluation des dangers mises en place dans les laboratoires de recherche

Globalement, la majorité des laboratoires ayant répondu à cette question (66 réponses pour les 84 produits) a connaissance de l'existence d'un danger lié à ces produits (43 produits).

Parmi les laboratoires ayant connaissance de l'existence d'un danger lié à ces produits, une procédure d'évaluation systématique des dangers a été mise en place pour 38 produits, notons que tous les produits manipulés en quantité supérieure à 10 kg dans un laboratoire font l'objet d'une telle procédure. Au total, une telle procédure a été mise en place pour 51 produits. Les procédures les plus citées sont les fiches d'évaluation des risques professionnels ou l'avis d'une commission de sécurité (24 fois) et les FDS (16 fois).

La majorité des laboratoires estime avoir connaissance des propriétés physico-chimiques des produits (47 produits) soit par des mesures (BET, granulométrie, microscopie,...) (15 fois), soit par les fiches FDS (16 fois), les fiches INRS (1 fois), la bibliographie (2 fois) ou les données des fournisseurs (6 fois).

La moitié des laboratoires estime avoir des informations sur la toxicité des nanomatériaux pour l'homme et les données de référence sont très diverses, les plus citées sont les fiches FDS (20 fois), avec cependant des commentaires indiquant que les FDS ne sont pas spécifiques à l'échelle nanométrique. Les autres données de référence utilisées sont les données de fournisseurs, l'expertise interne, les données toxicologiques obtenues grâce aux lignes directrices EU-OCDE. Un seul laboratoire réalise lui-même des tests de toxicité (tests normalisés OCDE) ; ce laboratoire déclare travailler selon les bonnes pratiques de laboratoire mais émet des réserves sur la validité de tels tests pour l'échelle nanométrique.

L'aspect concernant les résultats des études a été peu renseigné ; on peut cependant noter que le laboratoire s'appuyant sur une expertise interne estime que ses matériaux sont non toxiques et que plusieurs laboratoires utilisant un même produit ont tiré des conclusions différentes de leurs études de toxicité (non toxique, très toxique, controversé-cancérogène

possible). Un laboratoire signale le programme Européen Nanosafe2 au sein duquel est effectué ce type d'études.

L'aspect manque de procédure ou moyens pour permettre l'évaluation des dangers a été renseigné pour 44 produits, dans 18 cas sur 44 les laboratoires estiment manquer de moyens ou procédures. Un souci signalé est la métrologie : les laboratoires notent le manque de moyens de mesure des nanoparticules dans l'air (10 produits) et notamment le manque de standards. Sont aussi mentionnés : le manque de retour d'expérience (2 fois), la nécessité de tests spécifiques aux nanomatériaux ; l'étude des effets à long terme ; le manque de normalisation des moyens de mesure de l'impact sur l'homme et l'environnement ; la définition d'équipements de protection collectifs et individuels normalisés.

#### 4.2.6.2 Evaluation des expositions des travailleurs

Dans de nombreux cas, il n'est pas possible, à partir de la réponse indiquée, de savoir si le laboratoire a une activité de fabrication ou de transformation des nanomatériaux. Parmi les 14 laboratoires de recherche ayant fourni une réponse exploitable, 4 seulement indiquent clairement avoir des activités de synthèse de nanomatériaux ; les travailleurs de ces laboratoires semblent donc exposés à une grande variété de substances avec des quantités faibles (production inférieure au kilogramme annuel). Dans tous les autres cas, il s'agit d'une utilisation de nanomatériaux pour de la mise en forme (phase solide) ou de la dispersion liquide. Ceci est vrai en particulier pour tous les produits indiqués avec des quantités à partir de la dizaine de kilogrammes dans le Tableau 37 sauf les nanotubes qui restent en phase sèche. Pour le cas particulier de la silice, l'utilisateur réceptionne des poudres sèches et les manipule en phase liquide dans tout son procédé. De plus, il considère que la poudre initiale ne relève pas de la définition nano au sens strict du terme. Chez les transformateurs, la manipulation semble concerner souvent un nombre plus restreint de substances que dans les laboratoires de synthèse, cependant les laboratoires avec une activité synthèse n'ont pu être identifiés qu'à partir des commentaires libres du questionnaire.

Lorsque l'information a été renseignée, le nombre de travailleurs exposés varie de 1 à 20 personnes par matériau dans un établissement. En sommant le nombre de travailleurs exposés dans les laboratoires pour chaque matériau, on arrive à un total de 554, sachant que dans ce cas un travailleur exposé à plusieurs substances dans son établissement sera compté autant de fois que son établissement a indiqué de matériaux, ce qui conduit à une surestimation de la population exposée. Si l'on compte uniquement les travailleurs présents dans les laboratoires indiquant manipuler une quantité supérieure à 500 g, on passe à 183 individus. On voit donc que l'essentiel de la population des travailleurs des laboratoires est exposée à des quantités faibles.

Si l'on s'intéresse plus spécifiquement aux produits manipulés en quantités supérieures au kilogramme, la population est inférieure à 100 personnes dont une quinzaine dans le laboratoire manipulant une tonne de silice. Parmi les nanoparticules suscitant le plus d'interrogations à l'heure actuelle et très citées comme objet de recherche, on trouve les nanotubes de carbone : environ 40 travailleurs y sont potentiellement exposés.

Notons qu'un établissement qui indique ne pas connaître la quantité de nanoparticules manipulées peut en même temps indiquer un nombre de travailleurs potentiellement exposés très significatif (par exemple 20 personnes sur un effectif total de 2 500). Le pourcentage de travailleurs supposés exposés par rapport à l'effectif total de l'établissement est en moyenne inférieur à 10%.

La durée d'exposition potentielle a été estimée entre 1 et 1 000 heures d'exposition annuelle par travailleur. Deux laboratoires déclarent que les travailleurs ne sont jamais exposés aux nanomatériaux. Le tableau 37 présente les différentes familles de nanomatériaux

produits/transformés par un procédé fonctionnant plus de 100 heures par an. Parmi les produits cités ci-dessus avec des productions significatives (supérieures au kilogramme), certains n'apparaissent pas car la durée de fonctionnement n'a pas été renseignée. On ne voit pas de corrélation directe entre la durée de fonctionnement du procédé de fabrication/transformation et la quantité de matériau. Dans la très grande majorité des cas, les procédés fonctionnent trois mois ou moins par année.

Le type d'exposition des travailleurs supposé par les employeurs est l'inhalation ou le contact cutané. Il est à noter que les employeurs déclarant la manipulation de nanopoudres considèrent systématiquement le risque d'inhalation. Au contraire, les employeurs déclarant la manipulation de nanomatériaux sous forme liquide ne prennent en compte que l'exposition potentielle par contact cutané dans la gestion du risque.

**Tableau 37 : Durée moyenne de fonctionnement du processus de production des nanomatériaux dans les laboratoires de recherche en fonction de la quantité manipulée**

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Durée moyenne de fonctionnement du processus de production (heures/an)	Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Durée moyenne de fonctionnement du processus de production (heures/an)
Autre oxyde métallique	4	4000	Autre oxyde métallique	0,15	500
Autre famille de produits	5	1400	Autre famille de produits	0,1	500
Autre métal	5	1400	Quantum Dots	0,05	500
Autre famille de produits	2,5	1000	Autre métal	0,05	400
Nanotubes de carbone - MWNT	0,03	1000	Silice	2	210
Argiles	50	800	Argiles	2	210
Silice	0,1	600	Autre oxyde métallique	10	200
Silice	1100	500	Autre oxyde métallique	2,5	200
Oxyde de titane	0,3	500	Autre famille de produits	0,5	200
Nanotubes de carbone - MWCNT	0,3	500	Autre famille de produits	1,005	100
Autre métal	0,2	500	Matériaux composites	0	100

L'exposition des travailleurs aux postes de travail n'est évaluée que dans 4 cas. Dans 3 cas sur 4, l'évaluation est réalisée sous forme de prestations externes par sous-traitance : il s'agit de

mesures d'ambiance réalisées dans l'atmosphère de travail, ponctuellement ou en continu. Les deux paramètres mesurés sont la masse et le nombre de particules. Un laboratoire réalise des mesures de masse et de granulométrie des particules présentes dans l'atmosphère de travail (fraction inhalable), de façon ponctuelle et en interne. Enfin, un laboratoire combine les mesures en interne aux contrôles extérieurs par sous-traitance.

Dans 3 des 4 laboratoires ayant procédé à une évaluation de l'exposition, un suivi médical spécifique au risque lié à l'utilisation des nanomatériaux est mis en place.

#### 4.2.6.3 Synthèse des évaluations de risque dans les laboratoires

84 fiches « produits » ont été retournées. Parmi les réponses, dans 25 cas est indiquée l'utilisation d'une méthodologie spécifique d'évaluation des risques professionnels liés aux nanomatériaux. Dans les commentaires, un des laboratoires n'ayant pas mis en place de méthodologie spécifique indique mettre en œuvre des suspensions et considère donc qu'il n'y a pas lieu de faire une autre évaluation que celle correspondant au risque chimique.

**Tableau 38 : Mise en place d'une surveillance médicale**

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Surveillance médicale	Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Surveillance médicale
Silice	1100	Oui	Autre oxyde métallique	4	Oui
Silice	5	Non	Autre oxyde métallique	2,5	Oui
Silice	5	Non	Autre métal	5	Oui
Silice	2	Inconnu	Autre métal	1	Non
Oxyde de titane	10	Non	Autre métal	0,5	Non
Nanotubes de carbone - MWCNT	50	Oui	Autre famille de produits	5	Oui
Nanopoudre de carbone	0,5	Non	Autre famille de produits	2,5	Oui
Matériaux composites	2,8	Non	Autre famille de produits	0,5	Inconnu
Autre oxyde métallique	100	Non	Autre famille de produits	0,5	Oui
Autre oxyde métallique	50	Non	Argiles	50	Oui
Autre oxyde métallique	10	Non	Argiles	1	Non
Autre oxyde métallique	5	Non	Argiles	0,5	Inconnu

Plusieurs autres laboratoires (2 ayant indiqué une procédure spécifique et 2 n'en ayant pas indiqué) traitent aussi en première approche les nanomatériaux comme des substances chimiques et réfléchissent à une évolution de la méthode adaptée à la dimension

nanométrique. Les laboratoires ayant indiqué avoir mis en œuvre une procédure spécifique explicitent soit que la procédure est en cours d'établissement, soit que des études sur la caractérisation granulométrique des agrégats sont en cours, soit qu'une évaluation des postes par le médecin du travail est réalisée et qu'une méthode préventive validée par l'INRS avec un suivi spécifique du personnel est mise en œuvre.

Le tableau 39 montre la présence ou non d'une procédure de suivi médical spécifique pour toutes les familles de produits manipulés en quantités supérieures à 500g. Cette surveillance spécifique ne paraît pas strictement liée à la nature des matériaux ni aux quantités manipulées.

#### 4.2.6.4 Moyens mis en œuvre pour garantir la sécurité des travailleurs dans les laboratoires de recherche

Les mesures de protection mises en œuvre sont de trois types : organisationnelles, collectives et individuelles. Sur 84 réponses (fiches matériaux), 56 indiquent des mesures de type organisationnel.

La mesure organisationnelle la plus fréquemment citée est la diminution du nombre de travailleurs potentiellement exposés (citée 48 fois), puis la diminution du temps d'exposition des travailleurs (34 fois). Enfin, la recherche de produits de substitution a été citée 3 fois et la recherche de technologies de substitution 1 fois.

Le tableau 40 présente les réponses des laboratoires manipulant plus de 500g annuels et ayant pris des mesures de type organisationnel. Une fois encore, il ne semble pas vraiment y avoir de corrélation entre la nature des précautions prises et la quantité ou la nature des nanomatériaux. L'observation principale est que la majorité des laboratoires s'efforce de réduire le nombre de travailleurs exposés, ce qui semble indiquer une bonne prise de conscience d'un éventuel risque nano.



**Tableau 39 : Mesures de protection organisationnelles pour garantir la sécurité des travailleurs dans les laboratoires**

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Substitution sur la technologie employée	Recherche de substitution des substances utilisées	Diminution du temps d'exposition	Réduction du nombre de personnes exposées	Utilisation de VME
Silice	1100	-	-	-	-	+
Argiles	50	-	+	+	+	-
Nanotubes de carbone - MWCNT	50	-	-	+	-	-
Autre oxyde métallique	10	-	-	-	+	-
Autre métal	5	-	-	+	+	-
Autre famille de produits	5	-	-	+	+	-
Matériaux composites	2,8	-	-	-	+	-
Autre oxyde métallique	2,5	+	+	+	+	+
Autre famille de produits	2,5	-	-	-	+	-
Autre famille de produits	1,005	-	-	+	+	-
Autre métal	1	-	-	+	+	-
Autre famille de produits	0,5	-	+	-	+	-
Nanopoudre de carbone	0,5	-	-	-	+	-

Concernant les mesures de protection collective, 84 fiches matériaux ont été remplies et 65 fiches indiquent avoir pris des mesures de protection collective, ce qui est sensiblement plus élevé que le nombre de réponses indiquant avoir pris des mesures organisationnelles. La plupart des fiches n'indiquant pas la prise de mesures de protection collective correspondent à des quantités manipulées de l'ordre de la centaine de milligrammes annuels. L'utilisation d'une hotte aspirante (32 réponses), d'un système d'aspiration à la source (29 réponses), ou le confinement de l'installation (23 réponses) sont les moyens les plus fréquemment cités. Le tableau 41 présente les réponses des laboratoires manipulant plus de 500 grammes annuels. C'est dans ces laboratoires manipulant les plus grandes quantités que se trouve le plus fréquemment un système de ventilation générale.

**Tableau 40 : Mesures de protection collectives pour garantir la sécurité des travailleurs dans les laboratoires**

Famille du produit	Quantité produite, utilisée ou transformée en Kg par an (2006)	Confinement de l'installation	Process en vase clos	Système d'aspiration à la source	Mesures collectives Encoffrement capotage	Ventilation générale	Hotte d'aspiration
Silice	1100	+	-	-	-	+	+
Autre oxyde métallique	100	-	-	+	+	+	+
Nanotubes de carbone - MWCNT	50	+	-	+	+	-	+
Autre oxyde métallique	50	-	-	+	-	+	+
Argiles	50	-	-	-	-	+	+
Autre oxyde métallique	10	+	-	-	-	+	+
Autre métal	5	-	-	+	-	-	-
Autre famille de produits	5	-	-	+	-	-	-
Autre oxyde métallique	4	+	-	-	-	+	+
Matériaux composites	2,8	-	-	-	-	-	-
Autre oxyde métallique	2,5	+	+	+	+	-	+
Silice	2	-	-		-	-	-
Argiles	2	-	-	+	-	-	-
Autre famille de produits	1,005	-	-	-	-	-	-
Autre métal	1	+	-	+	+	+	+
Argiles	1	-	-	+	-	+	-
Nanopoudre de carbone	0,5	-	+	-	-	+	-
Autre famille de produits	0,5	+	-	-	-	-	-
Autre famille de produits	0,5	+	-	-	-	-	-
Argiles	0,5	-	+	+	-	+	+

Pour ce qui concerne la mise en place de protections individuelles, sur les 84 fiches matériaux qui ont été remplies, 71 indiquent avoir pris des mesures de protection individuelle. La plupart des fiches qui n'en indiquent pas correspondent à la manipulation quantités extrêmement faibles (de l'ordre du milligramme). Sur les fiches indiquant l'emploi d'équipements de protection individuel, l'usage des gants est systématique (71 réponses), l'usage des lunettes presque systématique (68 réponses). Ainsi, les mesures les plus courantes correspondant au risque chimique sont appliquées. Dans 51 cas, l'usage d'un masque filtrant est noté : lorsque la classe est indiquée, celui ci est le plus souvent de classe III (36 réponses) ; les classes II (7 fois) ou I (1 fois) sont moins fréquemment citées. Le port d'un vêtement de travail spécifique est noté 24 fois et le port d'un appareil respiratoire autonome 9 fois.

Dans 55 cas, une formation au poste de travail est soulignée. Dans 54 cas, il y a une formation aux consignes de sécurité et sur les bonnes pratiques de laboratoire. Dans 38 cas, une formation sur les risques et les mesures de protection est donnée, avec dans 9 cas la fourniture d'un guide d'information. Dans les autres mesures de protection individuelle, plusieurs fiches notent aussi la restriction d'accès aux zones où sont manipulés les nanomatériaux.

Si l'on sélectionne les laboratoires manipulant plus de 500g, le port des gants, lunettes est systématique ; le port d'un vêtement et d'un appareil filtrant ainsi que les consignes de sécurité, la formation sur les risques et la formation au poste de travail le sont également. Le port d'un appareil de respiration autonome correspond dans deux cas sur trois à la manipulation de nanotubes.

Onze laboratoires sur les 14 ayant donné une réponse sur cet aspect pensent que les mesures de prévention actuellement prises au sein de leur établissement sont suffisantes pour garantir la protection des travailleurs et 8 laboratoires n'ont pas prévu de mettre en place des mesures de prévention complémentaires dans les prochains mois.

## Bilan

Rappelons avant tout la faiblesse des effectifs considérés dans cette étude et donc restons prudents quant à sa représentativité par rapport à l'activité de recherche sur les nanomatériaux en France.

On trouve un nombre significatif de produits et de travailleurs mais pour l'essentiel les quantités manipulées sont très faibles. Les laboratoires sont conscients de l'existence de risques spécifiques à l'échelle nanométrique et certains estiment manquer de moyens ou procédures pour une évaluation des dangers. La toxicité semble connue essentiellement par la bibliographie.

En ce qui concerne les mesures de sécurité, il semble que les mesures d'ordre organisationnel soient les moins répandues puis on trouve les mesures de protection collective puis les mesures de protection individuelles qui sont quasi systématiques. Ainsi, les mesures les plus simples à établir (port d'EPI) sont privilégiées par les laboratoires. Notons que les mesures de sécurité dans les laboratoires ne semblent fortement corrélées ni à la nature ni à la quantité des nanomatériaux manipulés.

## 5 Protection des travailleurs exposés

### 5.1 Synthèse des guides de bonnes pratiques

On peut trouver sur internet un nombre significatif de « guides de bonnes pratiques » qui énoncent de façon plus ou moins détaillée les grands principes ou des recommandations plus précises de prévention dans la mise en œuvre des nanomatériaux. Deux rapports paraissent devoir être évoqués plus particulièrement, l'un parce qu'il reflète l'approche proposée par l'industrie chimique allemande (démarche d'industriels) l'autre, le plus récent, édité en décembre 2007 par le Bureau Britannique de Standardisation, qui présente une synthèse assez complète et actualisée de ce qui peut se lire sur la question

#### 5.1.1 *Le guide du BAUA-VCI allemand*

Au début de l'année 2006, l'Institut fédéral de santé au travail (BAUA) et l'union allemande des industries chimiques (VCI) ont mené une enquête sur les pratiques en matière de prévention hygiène sécurité environnement lors de la manipulation et de l'utilisation des nanomatériaux. L'objectif était tout d'abord d'établir un panorama des pratiques déjà en usage dans les industries mettant en œuvre des nanomatériaux, puis dans un deuxième temps d'élaborer un guide de bonnes pratiques.

Ce rapport pose tout d'abord les définitions des nano-objets concernés, en soulignant d'emblée que les produits actuellement fabriqués à l'échelle industrielle se présentent le plus souvent sous forme d'agrégats et d'agglomérats, plutôt que sous forme de particules isolées. Dans quelques cas, les nanoparticules suivent un processus de fabrication au cours duquel elles sont mises sous forme de granules, de formulations ou de suspensions ou bien intégrées dans des matrices, ce qui le plus souvent, supprime le risque d'émission de particules isolées.

Une revue détaille ensuite les risques d'émission de nanoparticules dans les atmosphères de travail selon différents procédés de fabrication

Il est ensuite rappelé que la mise en œuvre des nanomatériaux doit obéir aux dispositions réglementaires sur la prévention du risque chimique.

#### **La stratégie générale de prévention peut s'organiser en 5 grandes étapes**

- 1) Recueil de la documentation la plus actuelle sur les sources de danger (quantités, propriétés physico-chimiques, toxicité), les moyens de protection et leur efficacité, la surveillance médicale et toutes autres données utiles dans le domaine de l'hygiène et de la sécurité.
- 2) Evaluation des risques.
- 3) Mise en œuvre des moyens de protection (substitution, confinement, protections collectives, mesures organisationnelles, moyens de protection individuelle, suivi médical).
- 4) Vérification de l'efficacité des moyens de protection.
- 5) Traçabilité des évaluations de risque : il s'agit d'une obligation réglementaire qui prend une importance particulière du fait de l'absence de valeurs limites d'expositions professionnelles. Il est en effet important de recueillir et de conserver toutes les informations pertinentes pour l'évaluation de l'exposition potentielle des travailleurs, produits et quantités manipulés, moyens de prévention mis en œuvre, organisation du travail, mesures d'ambiance. Ces informations devraient permettre, avec le progrès

des connaissances, de faire ultérieurement une véritable évaluation quantitative du risque.

Les mesures de prévention doivent être déterminées et proportionnées en fonction des résultats de l'évaluation préalable des risques. Les auteurs soulignent que les valeurs limites d'exposition établies pour les poussières de dimension micrométriques ne sont probablement pas adaptées aux poussières nanométriques. En attendant que des normes spécifiques aux poussières nanométriques soient établies, l'objectif doit donc être de minimiser l'exposition autant que possible.

**Les moyens de prévention mis en œuvre suivent l'ordre de priorité classiquement décrit pour la prévention des risques chimiques en général :**

- substitution (privilégier les nanoparticules en phase liquide, liées à des substrats ou incorporées à des matrices plutôt que sous forme de poudres sèches),
- mesures de protection techniques, confinement, captation des polluants à la source, filtration de l'air extrait, maintenance correcte des dispositifs d'extraction et de filtration ; utilisation de filtres à très haute efficacité ; nettoyage des locaux,
- mesures organisationnelles (limitation des personnes exposées et des durées d'exposition),
- équipements de protection individuels,
- prise en compte du risque d'explosivité,
- prévention contre les risques associés (solvants, autres produits dangereux)
- formation spécifique du personnel au risque nano....

**Enfin, un chapitre traite des moyens de mesure des nanoparticules dans les ambiances de travail.** L'accent est mis sur l'intérêt de mesurer des concentrations en nombre ou en surface plutôt que des concentrations en masse. Certains appareils de mesures et de caractérisation, en temps réel ou en temps différé, sont présentés avec leurs caractéristiques et limites respectives : compteurs à noyau de condensation, SMPS ; spectrométrie de masse en ligne, microscopie électronique en transmission... En l'absence de protocoles de mesures standardisés, les résultats obtenus à différents moments ou postes de travail sont difficilement comparables entre eux. Le SMPS est présenté comme l'appareil le mieux à même de donner des résultats pertinents sur les niveaux d'exposition aux postes de travail.

### **5.1.2 Guide de bonne pratique du BSI (Institut britannique de standardisation)**

Ce document édité en décembre 2007, est structuré en deux parties.

**La première partie, plutôt orientée « qualité »** définit les différents types de nanoparticules, en précisant pour chacune, les caractéristiques qui peuvent avoir une influence sur la qualité du produit ou des procédés ultérieurs. Elle présente ensuite les différentes techniques de mesure et de caractérisation des nanomatériaux, dans une optique de contrôle de la qualité et de la conformité aux spécifications techniques. Elle examine ensuite les conséquences sur la qualité des produits d'une possible contamination par l'environnement. Pour finir, cette partie aborde les questions de l'étiquetage et du transport.

**La deuxième partie traite des questions d'hygiène, de sécurité** et de gestion des déchets des nanomatériaux. D'emblée, il est précisé que les connaissances sur la toxicité de ces matériaux sont beaucoup trop lacunaire pour qu'une véritable évaluation quantitative des risques puisse être menée à son terme, notamment par la fixation de valeurs limites

d'exposition garantissant un risque minime d'effets néfastes sur la santé des travailleurs. C'est donc une stratégie de prudence qui est recommandée lors de la manipulation de ces matériaux.

Après une revue des principaux types de matériaux concernés et de leurs applications, un chapitre traite des risques potentiels des nanoparticules mis en perspective avec les pathologies bien décrites liées aux poussières de taille micrométrique (silicose, asbestose, pneumoconioses en général) ou à la pollution environnementale. Les auteurs soulignent que les nanoparticules sont présentes depuis toujours dans l'environnement ou depuis de nombreuses années dans le monde du travail, exposant des millions de personnes sans qu'elles présentent des effets néfastes apparents sur la santé. Une brève synthèse fait l'état des connaissances actuelles sur les mécanismes invoqués pour expliquer une éventuelle toxicité des nanoparticules manufacturées, soulignant d'une part l'importance de la dose et notamment de la dose surfacique, et d'autre part les mécanismes spécifiques possibles pour des particules ayant la forme de fibres (analogie avec l'amiante). Le peu de connaissance sur la toxicité des nanoparticules conduit les auteurs à conclure que la **maîtrise du risque repose sur la maîtrise de l'exposition**.

Le rapport préconise d'examiner en premier lieu si les nanoparticules auxquelles sont exposés les travailleurs sont constituées de matériaux déjà classés comme substances dangereuses, et dans ce cas, d'appliquer les mesures réglementaires existantes. Dans le cas contraire, le document décline ce que doivent être les étapes de l'évaluation et de la maîtrise du risque, selon un schéma identique à celui présenté dans le rapport du BAUA-VC1.

**Il faut remarquer que, pour quatre types de nanoparticules, le guide propose des valeurs limites d'exposition** qui s'inspirent des valeurs établies actuellement pour les particules plus grosses. Dans certains cas, le guide propose que les valeurs limites d'exposition soient fixées à un niveau plus faible, du fait qu'un matériau sous forme nanométrique peut être plus dangereux que sous une forme micrométrique.

- 1) **Matériaux fibreux** : le guide suggère d'adopter les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) déjà en vigueur pour les fibres (longueur supérieure à 5µ, rapport longueur/largeur > 3. En Grande Bretagne, cette VLEP est fixée à 0,01 fibre/ml, et les comptages sont réalisés en microscopie électronique à balayage ou en transmission.
- 2) **Nanomatériaux CMR** (cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction). Considérant que, sous forme nanométrique, ces matériaux peuvent avoir une solubilité et donc une biodisponibilité accrue, le guide suggère d'adopter des **VLEP dix fois inférieures** à celles en vigueur actuellement.
- 3) **Nanomatériaux insolubles** : le guide reprend à son compte les travaux et les propositions de recommandations (il ne s'agit pour le moment que d'un document de travail) du NIOSH pour le dioxyde de titane : 1,5 mg/m<sup>3</sup> pour les particules fines et 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour les particules ultrafines. Il s'agit de concentrations exprimées en masse, en attendant que d'autres méthodes de mesure soient validées. En l'absence d'autres études publiées, le BSI propose qu'une démarche similaire s'applique à d'autres nanomatériaux insolubles, en pondérant les **VLEP existantes par un facteur 0,066**. Une autre proposition de valeur limite fondée sur les mesures de concentrations en nombre s'appuie sur le fait que la pollution urbaine en Grande Bretagne atteint couramment des valeurs entre 20000 et 50000 particules par millilitre. La limite inférieure de 20000 particules par millilitres (en les distinguant des particules de la pollution ambiante) pourrait être une valeur de référence appropriée pour les nanoparticules insolubles.
- 4) **Nanoparticules solubles** : pour les matériaux très solubles quelles que soient leur forme, il est peu probable que les particules nanométriques présentent une biodisponibilité supérieure à celles de particules plus grosses. De même, il est peu

probable qu'elles induisent le type d'effets associés aux nanoparticules insolubles. Dès lors, il est proposé d'appliquer aux VLEP **un facteur de sécurité de 0,5**.

Un tableau présente ensuite les mesures de protection à mettre en place pour certains types de tâches.

***Aérosolisations intentionnelles, par exemple lors de la fabrication ou de traitements de surface à l'aide d'aérosols***

Matériaux fibreux et CMR	Le procédé devrait être confiné ou isolé des opérateurs
Matériaux solubles ou insolubles	En priorité, le procédé devrait être confiné ou isolé des opérateurs, bien que dans certains cas, des dispositifs de confinement dynamique tels que des extractions, des hottes ou des sorbonnes ventilées puissent être suffisants

***Transferts, mélanges, remplissages et autres manipulations de matériaux sous forme de poudres sèches***

Matériaux fibreux et CMR	Le procédé devrait être confiné ou isolé des opérateurs
Matériaux solubles ou insolubles	En priorité, le procédé devrait être confiné ou isolé des opérateurs, bien que dans certains cas, des dispositifs de confinement dynamique tels que des extractions des hottes ou des sorbonnes ventilées puissent être suffisants. Si les manipulations ne portent que de petites quantités de matériaux, des mesures d'organisation du travail ou le port d'équipements de protection individuelle peuvent être suffisants.

***Transferts, mélanges remplissages de matériaux en suspension***

Matériaux fibreux et CMR	Le procédé devrait être confiné ou isolé des opérateurs
Matériaux solubles ou insolubles	En priorité, le procédé devrait être confiné ou isolé des opérateurs. Cependant, le plus souvent, des dispositifs de ventilation - extraction devraient être suffisants. Si les manipulations ne portent que sur de petites quantités de matériaux, des mesures d'organisation du travail ou le port d'équipements de protection individuelle peuvent être suffisants.



**Maintenance et nettoyage**

Matériaux fibreux et CMR	Dans la mesure du possible, ces opérations devraient se faire en vase clos. Toutefois, en pratique, le port d'équipements de protection individuelle appropriés devrait être efficace. Les procédés de nettoyage ne doivent pas provoquer de mise en suspension de nanoparticules.
Matériaux solubles ou insolubles	Dans la majorité des cas, le port d'équipements de protection individuelle appropriés devrait être efficace. Les procédés de nettoyage ne doivent pas provoquer de mise en suspension de nanoparticules.

**Le rapport conclut sur les conduites à tenir lors de renversements ou de dégagements accidentels et sur la gestion des déchets.**

Les auteurs soulignent l'importance de la prévision des procédures d'intervention pour les cas de dispersion accidentelle de nanoparticules :

- contrôle de l'accès des locaux,
- procédures de nettoyage (par voie humide ou par aspiration avec aspirateurs munis de filtres à très haute efficacité),
- pose de tapis adhésifs près des voies d'accès pour limiter la propagation des particules hors des locaux,
- définition de scénarii d'accidents et des périmètres potentiellement concernés (tout ou partie du site, extérieur du site),
- procédures d'alerte des services de secours et autorités sanitaires.

La gestion des déchets doit également faire l'objet de procédures bien établies, prenant en compte les obligations réglementaires, les quantités et la dangerosité des nanomatériaux. Une attitude prudente consiste à considérer, à conditionner et à évacuer ces matériaux comme des substances dangereuses, dans des conteneurs étanches, des sacs en plastique avec double enveloppe, et étiquetage mentionnant la présence de nanomatériaux et les risques potentiels associés.

## 5.2 Performances des moyens de protection

Dans l'industrie conventionnelle, l'exposition des salariés aux particules toxiques (peintures, fumées, poussières, ...) est réduite grâce à l'utilisation de filtres placés dans le conditionnement global de l'atmosphère des locaux, puis au niveau des postes de travail, et enfin au plus près des individus par des équipements de protection individuelle. Cette dernière barrière est constituée par le port de masques, de tenues de travail et de gants.

Ces divers équipements utilisés dans la protection des travailleurs ont été mis au point et qualifiés pour des particules de tailles plutôt micrométriques. La question est de savoir dans quelle mesure ces mêmes équipements sont efficaces pour arrêter des particules plus petites,

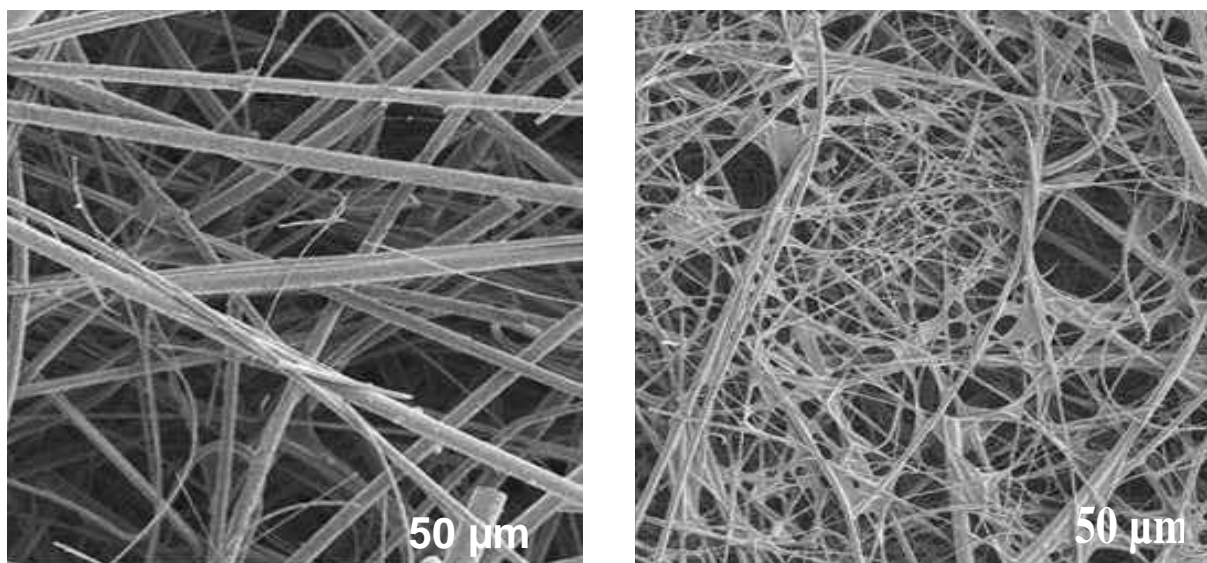
jusqu'à quelques nanomètres. Ce chapitre se propose donc de faire le point des connaissances actuelles dans ce domaine.

### 5.2.1 Performances des média de filtration fibreux

Les médias fibreux de filtration, appelés plus simplement filtres papier, sont de loin les plus utilisés pour la protection des salariés car ils présentent beaucoup d'avantages : grande efficacité de filtration, faibles pertes de charges et faibles coûts. Ils sont utilisés à la fois dans les unités de conditionnement de l'air des ateliers et dans un grand nombre de cartouches filtrantes de masques ou pour réaliser les demi-masques.

Il est important de bien comprendre les différents mécanismes de filtration qui interviennent dans un filtre papier pour éliminer définitivement de notre imaginaire, la vision "écumoire" du filtre papier ; c'est à dire une membrane qui arrêterait uniquement les particules plus grosses que les trous. En effet, cette vision est inexacte dans le cas des filtres papier et conduit parfois à des conclusions opposées à la réalité. Le textile tissé d'une tenue de protection peut également suivre les principes généraux de la filtration dans les médias fibreux.

Ainsi, une simple observation au microscope électronique à balayage de tels médias filtrants (Figure 17) permet de constater qu'ils sont constitués d'un enchevêtrement de fibres (souvent fibres de verre ou de cellulose), parfois maintenues par des liants organiques de quelques  $\mu\text{m}$ . Les interstices entre 2 fibres mesurent parfois plusieurs dizaines de microns, ... et pourtant ces structures piègent efficacement des particules beaucoup plus petites, dans leur épaisseur.

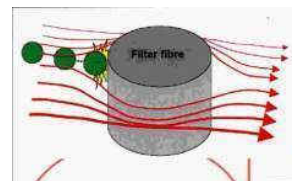


**Figure 17 - Observations de 2 types de filtres fibreux au microscope électronique à balayage.**

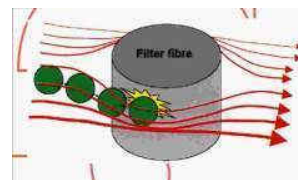
**A cette échelle, une particule de 10 nm mesure environ 1 millième de millimètre**

Ces filtres interceptent les particules dans leur épaisseur selon trois mécanismes distincts, une fois sur la fibre les forces de Van Der Waals, largement prépondérantes par rapport aux autres forces à cette échelle, les piègent en général de façon irréversible.

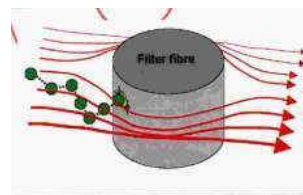
- **Dépôt par inertie** : Les filets d'air contournent les fibres du filtre alors que les particules, en général plus denses que l'air, n'arrivent pas à suivre la déformation de la veine fluide, dû à leur inertie et s'impactent donc sur la fibre. L'efficacité de ce mode de dépôt est favorisée par une grande vitesse d'entraînement et par une grande taille des particules.



- **Dépôt par interception** : Les particules dont la trajectoire rencontre une fibre, se déposent sur celle-ci. L'efficacité de ce mécanisme ne dépend pas de la vitesse du flux gazeux, il est favorisé par une taille importante des particules.



- **Dépôt par diffusion** : Les plus petites particules sont soumises, en plus du mouvement d'entraînement du gaz, à des déplacements aléatoires dus au mouvement Brownien. Ces déplacements supplémentaires augmentent la probabilité de collision des particules avec les fibres. L'efficacité de capture par diffusion croît avec la petitesse des particules, la température et le ralentissement du flux d'entraînement.



Afin d'augmenter l'efficacité de filtration, des charges électrostatiques peuvent être ajoutées sur les fibres. Les particules chargées sont ainsi attirées puis capturées par les fibres présentant des charges de signe opposé. Ce type de filtre permet par exemple de réduire la perte de charge de certains masques tout en conservant une efficacité comparable. Ainsi la sensation de gêne lors de la respiration est réduite.

L'efficacité totale d'un filtre est la somme des efficacités dues aux différents mécanismes de capture élémentaires. La Figure 18 donne un exemple d'efficacité d'un filtre à fibres en fonction de la taille des particules. Pour les grosses particules > 1000 nm, l'efficacité globale d'un filtre à fibres est importante grâce aux phénomènes de capture par interception et par inertie. Pour des tailles de particules plus petites que 50 nm l'efficacité d'un filtre à fibres est également importante grâce au dépôt des particules par diffusion. Ce sont pour les fractions particulaires intermédiaires que les filtres connaissent un minimum d'efficacité, la fraction la plus pénétrante étant considérée vers 150 ou 300 nm (MPPS) pour des filtres papier standards.

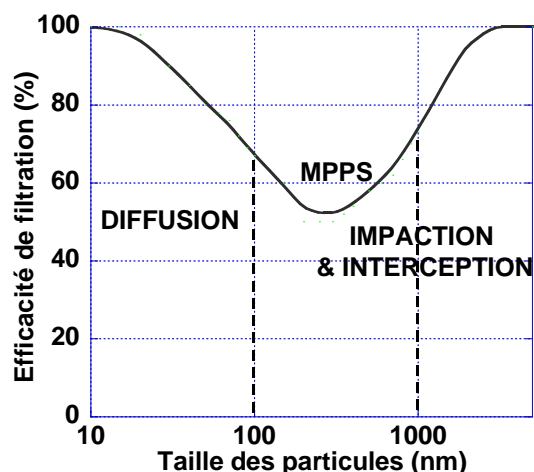
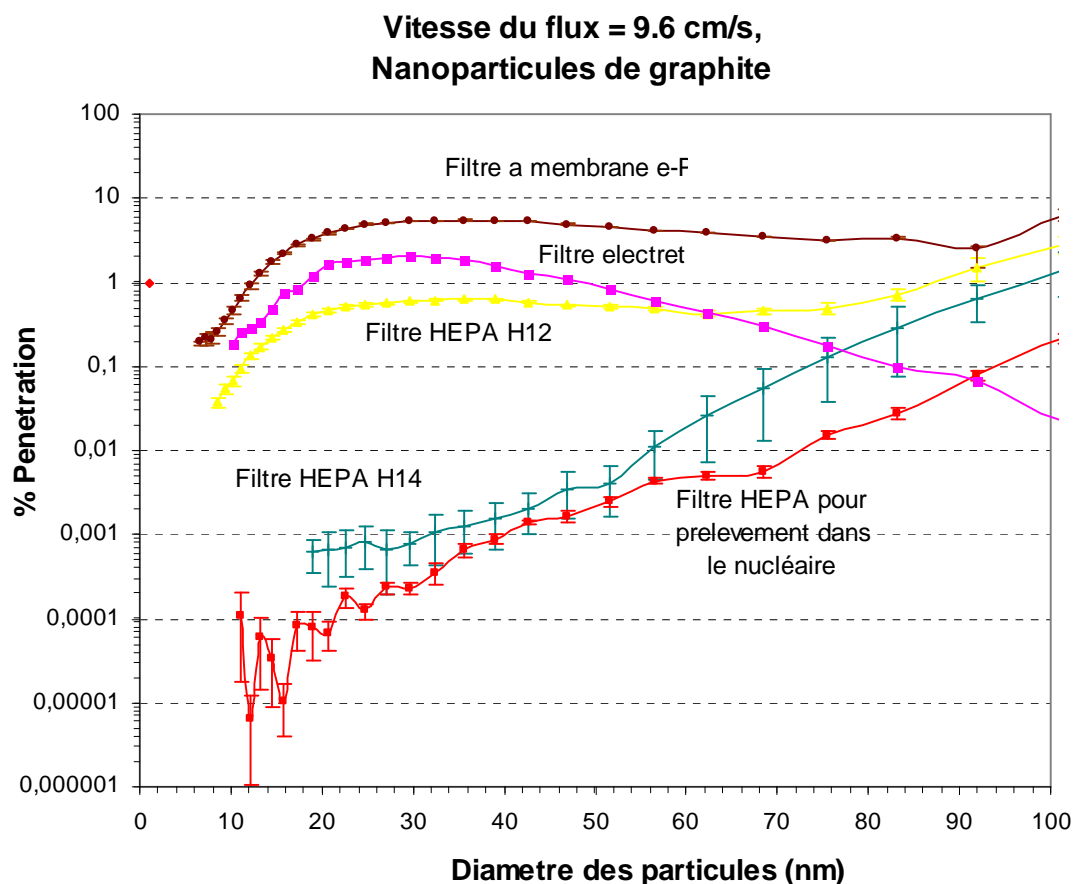


Figure 18 - Exemple d'évolution de l'efficacité de filtration d'un filtre à fibres en fonction de la taille des particules.

Néanmoins, une étude théorique réalisée en 1991 par Wang et Kasper, prédit pour des particules de tailles inférieures à 10 nm, une énergie d'adhérence (qui décroît suivant le rayon des particules) qui peut être inférieure à leur énergie cinétique due à l'agitation thermique (énergie constante quelle que soit la taille des particules, dans un milieu donné). Ce phénomène appelé rebond thermique qui dépend d'un grand nombre de paramètres (taille des particules, affinité particule/fibre, aptitude à la déformation, température, etc.) n'a été observé que dans un nombre très restreint de publications (prêtant d'ailleurs parfois à la controverse). Pour la majorité des travaux réalisés jusqu'à ce jour, aucun écart à la théorie classique de filtration n'a été détecté pour des particules de Ag, de NaCl, de graphite jusqu'à 2-10 nm (Ichitsubo 1996, Alonso 1997, Heim 2005, Kim 2007, Golanski 2008).

**Donc dans la pratique, l'efficacité des filtres fibreux augmente dans le domaine des nanoparticules : de 100 nm (formellement en dessous de la MPPS) jusqu'à au moins quelques nm. Le modèle du filtre "écumoire" est faux pour les filtres papiers.**

La Figure 19 donne un exemple des performances de différents filtres vis-à-vis de particules de graphite en dessous de 100 nm (exprimée en fraction de particules pénétrantes = 1- rendement de filtration).



**Figure 19 -Performances de différents média filtrants du commerce vis-à-vis de nanoparticules de graphite**

(source : Nanosafe 2 - CEA).

### 5.2.2 Efficacité des filtres de conditionnement de l'air, cartouches de filtration des masques, demi-masques vis-à-vis des nanoaérosols

Les filtres composés de médias de filtration papiers tels les filtres de traitement de l'air, certaines cartouches de filtration de masques et les demi-masques présentent les mêmes bonnes performances vis-à-vis des nanoparticules que le média fibreux.

Des essais réalisés au CEA montrent que les plis du média filtrant, la mise en œuvre de l'étanchéité filtre-cadre n'altèrent pas ou peu dans la pratique les bonnes performances des cadres de filtration et les cartouches de masque y compris pour les nanoparticules.

Des essais réalisés sur des médias filtrants électrostatiques utilisés pour la confection de certains demi-masques<sup>8</sup> montrent que la fraction la plus pénétrante se situe dans le domaine des nanoparticules, vers 30 nm. La Figure 20 donne des résultats obtenus avec un média électrostatique d'une grande marque de masque. La pénétration des nanoparticules diminue avec le temps en condition de laboratoire (essais dit "synthétiques"). Par contre, en condition d'utilisation réelle (humidité apportée par la respiration), la pénétration des nanoparticules à travers le média électrostatique augmente, sans toutefois excéder dans le cas testé la valeur seuil définie pour les masques de type FFP3 (NF EN149) jusqu'à 2h d'utilisation. Cet effet spécifique des médias filtrants électrostatiques est déjà connu pour les particules de taille micrométrique. Il se vérifie donc également pour les particules nanométriques. La fraction la plus pénétrante se situant dans le domaine des nanoparticules, il est important de vérifier pour cette taille, les performances des masques à média électrostatique en utilisation réelle.

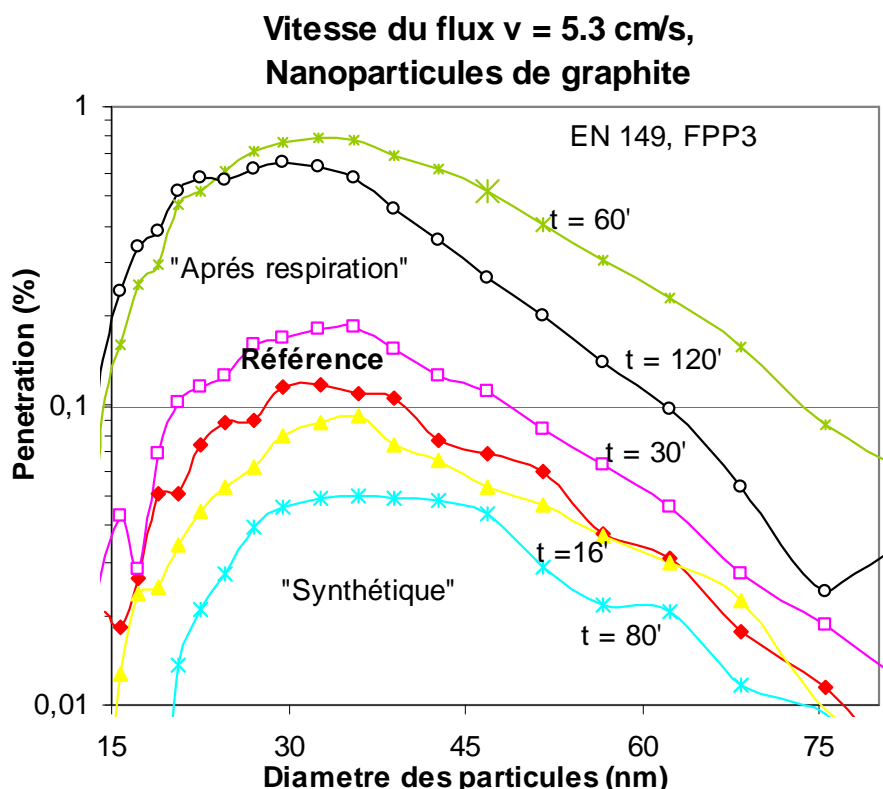


Figure 20 - Performances d'un média filtrant électrostatique d'une grande marque à différents temps de test, vis-à-vis de nanoparticules de graphite Tests réalisés en mode "Synthétique" et en mode réel : "Respirant" (source : CEA).

<sup>8</sup> On se réfère au document IRSN traitant des Appareils de Protection Respiratoire (APR) : [www.irsn.org](http://www.irsn.org) et à l'ouvrage "Les nanoparticules un enjeu majeur pour la santé au travail", B. Hervé-Bazin, EDP Sciences 2007, ISBN 978-2-86883-995-4

Pour les masques, le premier risque vient clairement, comme pour les particules plus grosses, de l'étanchéité entre le masque et le visage. Ces résultats doivent donc être complétés par des évaluations en situation, c'est-à-dire sur les opérateurs eux-mêmes. Ces études permettront de juger de l'efficacité réelle par l'apport de critères tels que la physiologie des individus ou l'ergonomie de l'équipement de protection.

### 5.2.3 Efficacité des vêtements de protection vis-à-vis des nanoaérosols

Des tests réalisés (Figure 21) par Huang S. et al. sur 3 décades de tailles de particules de NaCl, sur différents tissus utilisés pour confectionner des vêtements de protection, montrent que les fibres des textiles se comportent comme celles d'un filtre papier fibreux : présence d'une fraction la plus pénétrante (MPPS) comprise entre 100 et 500 nm et l'efficacité croît lorsque la taille des particules décroît vers les nanoparticules, au moins jusqu'au niveau 40 nm. Ce test a été réalisé en imposant un flux d'air à travers les tissus, comme pour un test de filtres.

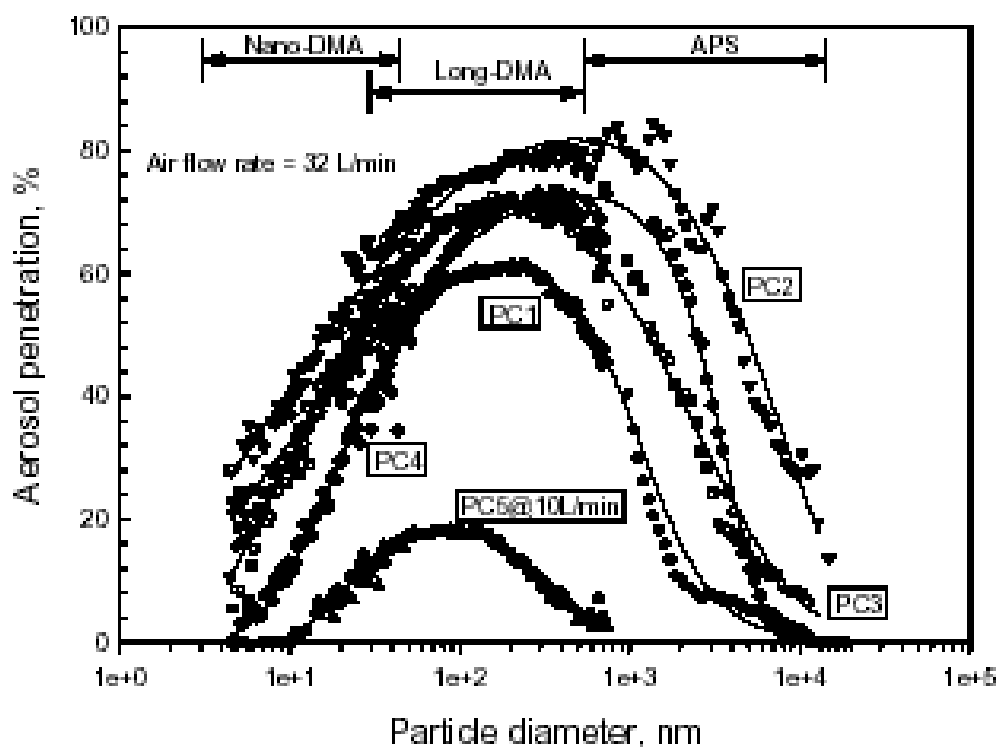


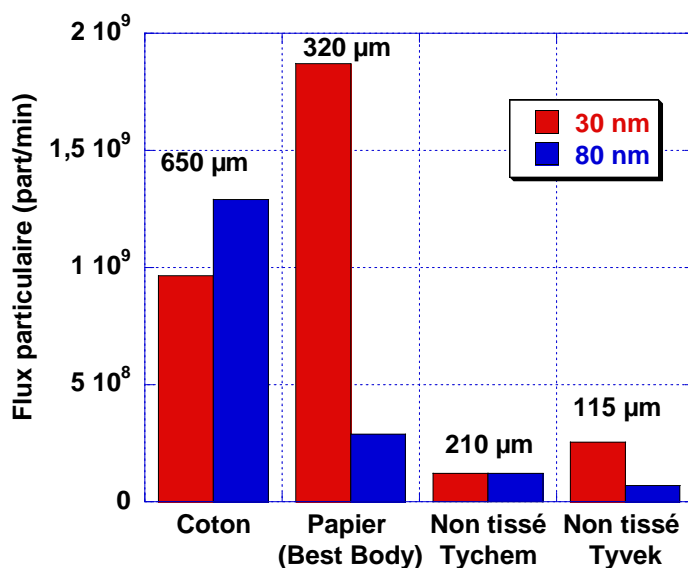
Figure 21 -Efficacités de différents tissus vis-à-vis d'aérosols de NaCl, d'après Huang et al.

Des résultats similaires ont été obtenus au CEA dans le cadre du projet Nanosafe2 avec ou sans flux d'air afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des vêtements de protection. La Figure 21, montre les résultats obtenus sans flux d'air, dans une cellule de diffusion dont la cavité amont est soumise à une concentration constante de nanoparticules. Le flux de particules qui diffuse dans la cellule aval permet de constater que les meilleurs résultats sont obtenus avec les matériaux non tissés, malgré leur faible épaisseur.

Les résultats obtenus avec un flux d'air à travers les tissus confirment également les bonnes performances des matériaux non tissés.

**Pour les nanoparticules, les combinaisons en matériau relativement étanches à l'air type Tyvec® présentent les meilleures performances de protection. Malheureusement ce type de matériaux est moins agréable à porter que le coton ou le nylon.**





**Figure 22 -Performances de différents types de tissus vis-à-vis de la diffusion de nanoparticules de graphite centrées à 30 et 80 nm.**

La concentration dans la cavité aval de diffusion est d'environ  $10^7$  part/ml et la surface d'échantillon est d'environ  $100 \text{ cm}^2$ . Les marques commerciales indiquées sont données à titre indicatif et ne constituent en aucun cas une recommandation de la part de l'Afsset.

#### 5.2.4 Efficacité des gants vis-à-vis des nanoaérosols (milieu non liquide)

Différents échantillons prélevés sur des gants ont été testés au CEA avec la méthode de diffusion (sans flux d'air) avec des nanoparticules de graphite centrées sur 30 ou 80 nm : gants en nitrile, latex, néoprène et vinyle. Même en appliquant des différences de pression de part et d'autre des gants pour simuler des pressions des doigts sur un plan de travail souillé avec des nanoparticules, les niveaux de nanoparticules qui traversent restent très faibles.

#### En conclusion

En accord avec la théorie conventionnelle de filtration dans les matériaux fibreux, les filtres dits papiers utilisés pour la filtration de l'air des locaux, les cartouches de masque généralement qualifiés vers 150 nm (correspondant à la fraction la plus pénétrante), sont encore plus efficaces pour les nanoparticules au moins jusqu'au niveau 2 nm. Pour les demi-masques confectionnés avec du média filtrant électrostatique, la fraction la plus pénétrante se situant dans le domaine des nanoparticules (30 nm), il est donc nécessaire de les requalifier pour cette taille de particules et en condition d'utilisation réelle (humidité apportée par la respiration).

Comme pour les particules plus grosses, l'efficacité des masques vis-à-vis des nanoparticules est également tributaire de l'étanchéité masque-visage. Un équipement de protection respiratoire efficace pour se protéger des nanoparticules est l'appareil filtrant à ventilation assisté avec masque complet disposant d'un filtre de type P3 selon la norme NF EN 12942.

Pour les vêtements de protection, de grandes différences d'efficacité envers les nanoparticules ont été mesurées. Les vêtements en coton sont à proscrire alors que les matériaux non tissés, étanches à l'air semblent donner des meilleurs résultats.

Les quantités de nanoparticules qui traversent les gants restent très faibles.



## 6 Aspects réglementaires et recommandations de bonnes pratiques

### 6.1 Aspects réglementaires et juridiques

*(Nous reprenons ici les principaux éléments décrits plus explicitement en Annexe : Aspects réglementaires et juridiques).*

Il n'existe pas de dispositif réglementaire spécifique relatif à la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés aux nanomatériaux, aux nanoparticules en particulier. Cependant, cette absence ne signifie pas une absence totale d'obligations lors de l'utilisation de ces produits et/ou composants. Les nanoparticules et les nanomatériaux plus globalement, doivent satisfaire aux dispositifs réglementaires s'appliquant aux substances chimiques en général.

Les préoccupations en matière de sécurité des produits utilisés dans un environnement de travail, sont prises en compte selon deux axes distincts, qui génèrent des obligations pesant tantôt sur les fabricants ou importateurs de ces produits, tantôt sur les employeurs dans les entreprises qui les mettent en œuvre. Les nanoparticules ou nanomatériaux s'inscrivent dans cette logique d'approche réglementaire.

Rappelons en particulier quelques points du **règlement REACH (*Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*)**, pouvant avoir un impact direct à l'égard de la santé et de la sécurité des travailleurs. Une analyse plus approfondie peut être trouvée en annexe.

Ce règlement vise à améliorer les connaissances disponibles sur les substances chimiques et impose la remise à l'utilisateur d'une substance ou d'une préparation, par le fournisseur, d'une Fiche de Données de Sécurité (FDS) permettant de disposer des informations utiles à la prévention des risques pour la santé ou l'environnement lors de la mise en œuvre du produit.

Il renforce également **la responsabilité pénale et civile** des employeurs qui doivent mettre en œuvre les mesures destinées à garantir la santé et la sécurité des salariés au travail. Des directives « particulières » déclinent ces principes pour les appliquer à la prévention de risques spécifiques (risque chimique, risque biologique, risques liés aux manutentions manuelles, à l'utilisation des équipements de travail, ...). Ainsi, cette nouvelle approche invite le chef d'établissement (ou son délégué) à édicter - le cas échéant en complément des exigences réglementaires minimales prévues par le Code du travail - ses propres consignes, fondées sur son évaluation des risques, sa connaissance de son entreprise ainsi que sur l'état des techniques et connaissances scientifiques disponibles.

Le règlement REACH indique aussi que dans toute la mesure du possible, les risques doivent être évités. Pour ceux qui subsistent, **l'évaluation des risques** constitue la clé de voûte de la démarche de prévention que doit mettre en œuvre l'employeur afin d'atteindre l'objectif que la loi lui a fixé : garantir la santé et la sécurité des salariés. Appliquée aux nanomatériaux et aux nanoparticules, cette obligation d'évaluation des risques supposera une prise en compte, par l'employeur, des connaissances disponibles en fonction des produits qu'il mettra en œuvre.

Il conviendra ainsi :

- 1) de réduire le risque au minimum lorsqu'il est impossible de le supprimer. Sur ce point, au moins pour ce qui concerne les nanomatériaux ou nanoparticules, les fabricants apporteront aux employeurs des éléments quant aux solutions de substitution envisageables en fonction des utilisations. Lorsque la substitution n'est pas possible, d'autres mesures, consistant à réduire l'exposition des salariés aux risques, devront être étudiées (réduction de la durée d'exposition, réduction du nombre de travailleurs exposés ;

- 2) de mettre en œuvre des mesures de protection collective appropriée, en priorité sur des mesures de protection individuelle. Les mesures ainsi définies seront à la fois organisationnelles et techniques ;
- 3) de mettre en œuvre, le cas échéant, des moyens de protection individuelle. En complément des mesures de protection collective, et en fonction du risque résiduel existant, l'employeur mettra à disposition des salariés des équipements de protection individuelle (EPI) appropriés et veillera à leur entretien ;
- 4) d'assurer l'information et la formation des salariés exposés. Les salariés devront recevoir une formation à la sécurité appropriée au poste qu'ils occupent et une information adaptée sur les précautions à prendre pour leur sécurité, les prescriptions d'utilisation des EPI éventuels et les consignes à respecter.

## 6.2 Principes de prévention du risque et analyse de risques (NanoSécurité)

La prévention du risque doit se comprendre comme s'appliquant aux personnes, aux biens et à l'environnement. Les risques identifiés à ce jour sont les suivants : explosion et dispersion dans l'environnement, d'inhalation, d'ingestion ou de pénétration cutanée.

Cette analyse du risque s'intègre dans la notion classique d'analyse du risque chimique, tout en prenant en compte la spécificité du risque « nano » : aérosolisation, dispersabilité, etc. L'analyse du risque nano doit être prise en compte dans l'analyse du risque industriel en général.

Il n'existe pas de dispositif réglementaire spécifique relatif à la protection des travailleurs exposés aux nanoparticules ou nanomatériaux. Cependant, cette absence ne signifie pas une absence totale d'obligations lors de l'utilisation de ces produits.

De façon générale, les préoccupations en matière de sécurité des produits, utilisés dans un environnement de travail, sont prises en compte selon deux axes distincts, qui génèrent des obligations pesant tantôt sur les fabricants ou importateurs de ces produits, tantôt sur les employeurs dans les entreprises qui les mettent en œuvre.

Les nanoparticules ou nanomatériaux s'inscrivent dans cette logique d'approche.

### 6.2.1 Principes de prévention du risque

Les mesures de sécurité suivantes sont valables pour tous les types d'activité :

- le respect du programme de sécurité de l'entreprise et des directives et règles de conduite relatives,
- l'engagement d'au moins un personnel permanent pour la sécurité en matière des nanoparticules ; cette personne doit posséder des connaissances suffisantes, tant dans le domaine spécifique qu'en matière de sécurité, pour remplir sa mission,
- l'engagement de suffisamment de personnel qualifié en matière de sécurité,
- le contrôle approprié des mesures de surveillance et de l'entretien de l'équipement,
- les tests de vérification, le cas échéant, de la présence de nanoparticules en dehors des barrières physiques primaires,

- la préparation de moyens et de méthodes de nettoyage efficaces en cas de dissémination accidentelle des nanoparticules.

Les éléments contribuant à la prévention du « risque nano » doivent s'appuyer sur les principes de base suivants :

#### 6.2.1.1 Eléments du code du travail

*(Nous reprenons ici les principaux éléments décrits plus explicitement en Annexe : Aspects réglementaires et juridiques).*

- Evaluer les dangers et les risques,
- Eviter les risques et les combattre à la source,
- Evaluer l'intensité des risques qui ne peuvent pas être évités,
- Adapter le travail à l'homme, en particulier en ce qui concerne la conception des postes de travail ainsi que le choix des équipements de travail et des méthodes de travail,
- Tenir compte de l'état d'évolution de la technique,
- Remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux,
- Planifier la prévention en y intégrant, dans un ensemble cohérent, la technique, l'organisation du travail, les conditions de travail,
- Prendre des mesures de protection collective en leur donnant la priorité sur les mesures de protection individuelle,
- Informer et former le personnel aux risques spécifiques des nanomatériaux.

#### 6.2.1.2 Eléments de la prévention du risque chimique

- Justification du produit,
- Suppression du risque quand cela est raisonnablement possible,
- Diminution du risque par substitution des sources de dangers et/ou des procédés déployés,
- Limitation du risque par conception des procédés et matériels, mise en place des protections collectives de façon prioritaire par rapport aux dispositifs de protection individuels à chaque fois que cela est raisonnablement possible.

#### 6.2.1.3 Eléments de la prévention des risques professionnels

- Mise en place de barrières successives de confinement de la source de danger,
- Mise en place d'extraction à la source,
- Fourniture d'équipements de protection individuelle, notamment lors des phases de maintenance où les barrières de confinement ne peuvent pas être conservées en l'état,
- Limitation d'accès aux zones dangereuses,
- Limitation du nombre d'opérateurs exposés,

- Formation au poste de travail des salariés,
- Suivi médical adapté des salariés.

#### 6.2.1.4 Éléments des rapports français (Afsset et CPP)

**En l'absence d'information sur les dangers et de moyens fiables de contrôle des expositions, considérer les nanomatériaux comme des substances dangereuses.**

- Obligation de confinement dans des systèmes clos, chaque fois que cela est possible,
- Evaluation et Limitation des expositions,
- Exclusion des postes de travail aux femmes enceintes ou allaitant,
- Filtration avant rejet de l'air des ateliers utilisant des nanoparticules,
- Mise en œuvre du principe ALARA (*as low as reasonably achievable* – aussi bas qu'il est raisonnablement possible d'obtenir),
- Mettre en œuvre les moyens de prévention des expositions les plus efficaces pour éviter les expositions ou les limiter les expositions à un niveau le plus bas possible.

#### 6.2.1.5 Éléments des rapports étrangers (BAUA, NIOSH, SUVA, BSI)

A ce jour un certain nombre de rapports étrangers (Allemagne, USA, Suisse, Royaume Uni) sont accessibles et nous permettent, si besoin était, de consolider les éléments d'appréciation repris ci-dessus, ainsi que les éléments d'analyse de risque développés ci-dessous.

### 6.2.2 **Analyse de risques**

Dans le cas d'une nouvelle installation et/ou nouveau projet, un dossier de sécurité devrait être établi et contenir au minimum les informations suivantes :

- 1) Caractéristiques physico – chimiques et quantités de nano – objets**  
Forme et taille  
Nature chimique, pureté  
Volume, masse mise en jeu  
Etc.
- 2) Caractéristiques physico – chimiques des substances constituant les nano – objets (ou ayant servi à leur fabrication et/ou synthèse)**  
Gaz, liquide, solide : comburant, combustible, toxique  
Cancérogène, mutagène, toxique pour la reproduction  
Etc.
- 3) Nature et fréquence des méthodes mises en œuvre**  
Broyage de matériaux solides  
Synthèse de nano – objets par pyrolyse laser, par plasma  
Examens destructifs et non destructifs  
Croissance et/ou mise en solution de nanotubes, de nanofils  
Etc.
- 4) Nature des matériels et équipements de travail**  
Vase clos, enceinte sous vide, four  
Hotte ventilée, boîte à gants  
Efficacité du confinement, etc.

### 5) Nature d'opérations connexes

Ouverture d'enceintes sous vide, four, etc....  
Manipulation de pots décanteurs  
Maintenance et opération de nettoyage des dispositifs  
Etc.

### 6) Nature des déchets et rebuts

Nature (combustible, non combustible)  
Quantités (volume, poids)  
Forme (dispersion liquide, solide)  
Moyens d'inertation ou de traitement  
Etc.

Il conviendrait lors de la rédaction de ce dossier de sécurité de ne pas oublier les autres risques, notamment les risques chimiques, explosifs, spécifiques des matériaux mis en œuvre.

Afin d'assurer une traçabilité des opérations et d'établir un inventaire des produits, il conviendrait de renseigner une fiche « procédé nanomatériaux ».

Pour les installations existantes et/ou projet antérieur à la mise en place de ces recommandations, il conviendra d'effectuer une analyse de risque du poste de travail (et de son environnement) évaluant ce dernier en prenant en compte les éléments mentionnés ci-dessus et considérant les voies d'exposition potentielles (inhalation, ingestion et contact cutané).

## 6.3 Nano-Sécurité

### 6.3.1 Principe STOP (appliquer les stratégies de contrôles hiérarchiques)

Les mesures de protection doivent être définies et si nécessaire adaptées aux résultats de l'évaluation des risques. La stratégie de contrôle des mesures doit suivre le principe "**STOP**" (Substitution, Technologies, Organisation, Protection individuelle).

**STOP** indique l'ordre de priorité pour ces quatre axes de contrôle. Le premier choix est la **substitution**, suivie par les mesures **technologiques** et **organisationnelles**. La nécessité d'une **protection** individuelle doit être évitée autant que possible. Elle s'applique uniquement comme mesure complémentaire aux trois autres stratégies pour réduire le risque.

#### 6.3.1.1 Substitution

La substitution (ou élimination) est l'approche préférée, car très efficace, pour réduire les risques professionnels. Il s'agit de remplacer les substances, phases ou quantités dangereuses par quelque chose qui permet d'atteindre le but (par exemple une propriété désirée d'un produit) avec un risque plus faible. Les approches suivantes doivent être évaluées :

- remplacer les substances toxiques (matériau de base ainsi que particule) par des substances moins toxiques. Dans le cas des nanomatériaux, utilisés du fait des propriétés nouvelles qu'ils développent dans les matériaux où ils sont incorporés, la substitution est très souvent réalisée pour le même composé chimique initial (ex alumine ou nanoargile pour les propriétés anti-feux). Il est par conséquent très important de considérer la substitution au travers d'une échelle de toxicité des matériaux (de l'échelle micro à l'échelle nano) entre eux ;

- changer la nature physique du matériel. Par exemple ; remplacer une poudre par une dispersion, une pâte ou des granulés. Cette opération doit être envisagée le plus en amont possible chez le producteur, afin de minimiser les risques de dispersion lors des opérations de chargement, déchargement et transport ;
- changer le type d'application : Remplacer une application en poudre ou spray (formation d'aérosols) par une application en phase liquide ;
- éliminer les nanoparticules dès qu'elles ne sont plus nécessaires, p.ex. traiter les déchets liquides et solides de façon à inactiver les nanoparticules ;
- optimiser les équipements et procédés pour une production utilisant de plus petites quantités et moins de matériaux potentiellement dangereux ;
- chaque fois que cela sera possible, les formes non dispersables dans l'air seront privilégiées, notamment : suspensions en milieu liquide, mélanges – maîtres.

#### 6.3.1.2 Technologies

Les mesures techniques de protection ont pour but, autant que possible, d'établir une barrière entre le travailleur et les substances ou les procédés potentiellement dangereux. On élimine ainsi efficacement l'exposition au danger. Les approches suivantes doivent être évaluées :

**Utiliser des systèmes fermés :** Il conviendra de s'assurer que les dispositions de confinement fondées sur la mise en place de barrière conduiront à la non-dissémination de la source du danger ainsi que l'absence de contact entre l'opérateur et celle-ci.

Le confinement de la source de danger vis-à-vis des opérateurs devrait être assuré par deux barrières au minimum, dont la première devrait être située au plus près de la source. Par barrière, on entend : les enceintes closes (réacteur, conteneur, boîte à gants, etc.) et les confinements dynamiques réalisés par les aspirations des hottes ou sorbonnes, par exemple. Nous donnerons ici quelques exemples : réacteur de production + capotage étanche, flacon de nanoparticules fermé dans une enceinte statique étanche, flacon de nanoparticules ouvert dans boîte à gants sous dépression, ballon de synthèse sous sorbonne etc.

Certains dispositifs sont clos par nature (dispositifs d'élaboration de nano – objets en milieux réactifs par exemple). Si tel n'est pas le cas, parmi les différentes solutions techniques, des dispositifs de type boîte à gants peuvent être mis en œuvre afin d'assurer un confinement. Ils devront être conçus de façon à prévenir toute émission de nano-objets dans l'atmosphère de travail et dans l'environnement. Lorsqu'un système clos n'est pas envisageable, du fait des équipements (volume trop important par exemple) et/ou du procédé, il sera remplacé par un dispositif de captage à la source dont l'efficacité sera vérifiée périodiquement.

**Utiliser des récipients incassables** ou des doubles conteneurs pour le stockage et le transport.

**Éviter la génération de poussières ou d'aérosols :** Les situations pouvant conduire à la formation d'aérosols sont notamment :

- la manipulation de nanoparticules,
- le broyage,
- l'agitation d'une suspension,

- l'usinage de matériaux (a fortiori de nanomatériaux) massifs,
- les combustions diverses ou pyrolyse,
- la remise en suspension de contamination de surface,
- la manipulation de déchets.

Pour l'ensemble de ces postes une étude doit être menée afin d'y intégrer le caractère nanométrique des produits. Cette intégration est nécessaire le plus en amont possible lors de la conception pour prendre en compte l'ergonomie associée.

En fonction des procédés et quantités de matières mis en jeu, il pourrait convenir de définir deux grandes situations : celle pouvant conduire à un faible risque d'aérosolisation et de dispersion et celle pouvant induire un fort risque d'aérosolisation et de dispersion.

Cette dernière situation nécessitera notamment le renforcement de la fréquence des mesurages d'ambiance et au poste de travail.

**Aspirer les poussières ou les aérosols directement à la source** lorsque le travail peut produire des aérosols

- Travailler sous hotte ou sorbonne ventilée
- S'assurer que les appareils ne libèrent pas des aérosols à l'extérieur.
- Interdire le recyclage de l'air sans filtration.

**Prévoir une filtration à haute efficacité de l'air extrait**

**Séparer les locaux de travail et adapter la ventilation des locaux :**

- Séparer l'installation du reste du bâtiment par une zone d'accès contrôlée avec un sas.
- En cas de risques majeurs et avérés, une solution ultime peut être de réaliser une dépression stable dans les installations où les nanoparticules sont manipulées et dans les locaux mitoyens. Dans le cas de situation à fort risque d'aérosolisation, le principe d'une dépression stable (6 mm de colonne d'eau) est préconisé dans les installations où les nanoparticules sont manipulées et dans les locaux mitoyens.
- Nettoyer des objets (appareils, conteneurs, documents, etc.) si possible avant leur sortie d'une zone contrôlée, et pour cela prévoir une station de nettoyage par aspiration.

**Nettoyer les machines**, surfaces potentiellement contaminées et les locaux où l'on travaille avec des nanomatériaux par aspiration filtrée ou par voie humide. Proscrire les soufflettes sur les sites de manipulation de nanoparticules

**Installer des sacs spéciaux et poubelles à couvercle pour les matériels contaminés** par des nanoparticules. Le concept de la double enveloppe (par exemple ; sac plastique et conteneur) est également préconisé pour la manipulation des déchets et/ou matériels contaminés. Il conviendra de prévoir un marquage spécifique de ces sacs.



### 6.3.1.3 Organisation

Les mesures organisationnelles ont pour but de réduire autant que possible les interactions du personnel avec des nanomatériaux. Ces mesures organisationnelles incluent :

#### **Minimiser le nombre de personnes entrant dans des zones avec des expositions probables**

##### **Limiter l'accès**

- Seul le personnel qui a suivi une formation de sécurité peut entrer.
- Seul le personnel nécessaire pour la tâche actuelle doit entrer.
- Contrôle de l'accès du personnel par un système de badge ou similaire.
- Les personnes travaillant dans des zones à hauts risques doivent être surveillées (par exemple équipement « Homme mort »).

Au-delà du principe de limitation du personnel susceptible d'être exposé, le maintien au poste des femmes enceintes ou allaitant ainsi que des stagiaires devrait être explicitement autorisé par le service médical dont dépend l'unité de production et/ou le laboratoire, en fonction de l'analyse du risque d'exposition aux nanomatériaux au poste de travail.

#### **Élaboration des plans d'opérations pour le quotidien**

- Stockage, livraisons internes, entreposages des matériaux : qui fait quoi, où, avec quels moyens, signalisations des risques. Il conviendra de prendre des précautions particulières de prévention et de protection lorsque l'on stocke certaines nanoparticules (par exemple des nanoparticules de carbone ou d'aluminium) présentant un risque d'inflammation et/ou d'explosivité particulier.
- Signalisation des mesures de protection nécessaires selon le danger de la zone.
- Définition des nettoyages : qui, quand, avec quelle méthode et quel outil.
- Définir le traitement et l'entreposage des déchets : où déposer, qui ramasse, qui transporte, quand, comment, par où.
- Définir la formation nécessaire pour ces différentes tâches du quotidien.

#### **Élaboration des plans d'opérations pour des incidents ou accidents éventuels**

- Identification des zones affectées par des incidents/accidents de différentes envergures.
- En cas de renversement de nanoparticules, la zone affectée sera fermée.
- Toute personne entrant dans la zone affectée doit avoir une protection individuelle adaptée aux circonstances. La disponibilité de cet équipement en cas d'incident/accident doit être planifiée.
- Les accidents seront rapportés immédiatement à la personne en charge de la sécurité, qui prendra les initiatives appropriées, p. ex. appeler un médecin.
- La décontamination sera effectuée avec des outils adaptés à la substance et à la quantité.

- La zone sera ouverte pour utilisation par un responsable défini dans le plan d'opération (p.ex. chef de la ligne de production, chargé de sécurité, etc.).
- Tester et faire des exercices avec les plans d'incident/accident.
- Définir les intervalles pour évaluer si les plans sont encore adaptés à la situation (par exemple une fois par an).

#### **Informé, former et contrôler le personnel sur :**

- Les risques (généraux et spécifiques pour les nanomatériaux).
- Les mesures de protection (consignes internes)
- Les plans d'opération pour le quotidien et en cas d'accident.
- Les documentations récoltées sur les expositions individuelles (si effectuées).

#### **6.3.1.4 Protection individuelle**

Les mesures de protection individuelle sont la dernière ligne de défense contre les dangers professionnels. Ils ne seront appliqués que si toutes les autres mesures ne suffisent pas à atteindre un niveau de risque acceptable. Dans ce cas, les mesures de protection individuelle sont un complément (et non un remplacement) des autres mesures de protection.

Les plans pour la formation et l'utilisation des équipements de protection individuelle doivent prendre en compte le fait que :

- Ces équipements sont souvent source d'inconfort voire de charge physique importante.
- Ils sont parfois difficiles à appliquer ou à porter correctement.
- Le port obligatoire de ces équipements de protection individuelle dépend beaucoup de l'importance accordée par l'employé et ses supérieurs hiérarchiques.

Les mesures de protection individuelle incluent :

**Vêtement de travail en général :** ne seront portés que des vêtements destinés à l'installation concernée. Ils seront enlevés en quittant la zone de travail et rangés dans un endroit séparé des vêtements de ville.

**Protection contre l'inhalation :** le port des masques est recommandé pour toute activité susceptible d'émettre des nanoparticules dans l'air (par exemple : travail ouvert avec poudres ou aérosols).

Le type de masque se définit par le niveau et le type d'exposition attendus selon l'analyse de risque effectuée préalablement.

Par défaut, les vêtements de protection qui sont portés dans une zone de protection respiratoire doivent être enlevés quand on quitte la zone (avant d'enlever le masque).

La sortie d'une zone avec des concentrations inacceptables de particules (selon analyse de risque) se fait via un sas avec douche.

**Protection cutanée :** le port de gants et d'autre vêtement de protection de la peau est recommandé pour tout travail où un contact avec la peau ne peut pas être exclu.

Le type de matériel est défini selon les applications et les substances chimiques utilisées.

Le double-port des gants est recommandé pour tout contact direct avec des substances critiques (par exemple : poudres, liquides, surfaces ou objets nanostructurés non inertés par un

traitement de passivation). L'efficacité de cette protection est actuellement en cours de test pour validation.

**Protection des yeux :** le port des lunettes de protection est recommandé pour tout travail avec des nanomatériaux s'il y a un risque d'exposition.

Le port d'un masque complet est recommandé si l'analyse de risque propose la présence d'une combinaison de risque respiratoire et des yeux.

**Protection contre ingestion :** une protection cutanée efficace et des règles d'hygiène simples (contact main-bouche) ainsi que l'interdiction de manger, de boire et de fumer dans les lieux de travail sont des mesures non spécifiques mais efficaces pour prévenir les risques d'ingestion involontaire.

### **6.3.2 Métrologie - Mesurage**

Afin d'évaluer l'exposition résiduelle des opérateurs aux nanomatériaux et dans la mesure des moyens de métrologie disponibles, il sera effectué des mesurages de l'ambiance des locaux ou du personnel en fonction de l'analyse de risque.

Ces mesurages viseront à bien distinguer les nanomatériaux manufacturés émis dans les atmosphères de travail du bruit de fond ambiant et à caractériser aussi précisément que possible.

Dans les cas où certaines caractérisations se révéleraient techniquement impossibles, des échantillons pourront être prélevés suivant des protocoles déterminés, pour être conservés à des fins d'analyses ultérieures lorsque les moyens techniques seront disponibles.

### **6.3.3 Formation à la sécurité spécifique aux nanomatériaux**

Il convient de rappeler que la formation au poste de travail des salariés est un des principes de base de la prévention des risques. Dans le cas du risque nano, la formation au poste de travail devrait passer au minimum par :

- une formation et/ou sensibilisation sur le risque chimique et à la spécificité du risque « nanomatériau ».
- une formation au port de l'appareil respiratoire si cet équipement de protection individuel est utilisé

### **6.3.4 Signalisation du risque**

En l'absence de normes spécifiques, la signalisation du risque nano – objets devrait s'effectuer en fonction des deux niveaux de situations.

- **situation à faible risque d'aérosolisation et / ou de dispersion,**
- **situation à fort risque d'aérosolisation et / ou de dispersion.**

La signalisation de ces zones ainsi définies indiquera clairement les conditions d'accès. Différents pictogrammes sont actuellement discutés afin de signaler le risque nano mais aucun n'a été accepté définitivement.

### 6.3.4 Traçabilité et archivage des informations

La traçabilité de l'exposition résiduelle et des conditions de travail des salariés vis-à-vis du risque nano pourra être assuré notamment par :

- l'identification du risque sur la fiche d'exposition de chaque opérateur,
- les résultats d'une évaluation ergo - toxicologique du poste de travail (exemple de fiche « procédé nanomatériau en annexe),
- l'analyse du risque dans le cadre de l'évaluation des risques professionnels (document unique).

Une fiche d'exposition individuelle établie pour toute personne potentiellement exposée et/ou exposée comprendra :

- la nature du travail effectué, les caractéristiques des produits, les périodes d'exposition,
- les dates et les résultats des contrôles de l'exposition au poste de travail ainsi que la durée et l'importance des expositions accidentelles.

Il conviendra d'avertir chaque opérateur concerné par le risque « nano » de l'existence de sa fiche d'exposition individuelle et de lui fournir l'accès aux informations le concernant. Un double de cette fiche sera transmis au service médical.

### 6.3.5 Suivi médical

Le risque d'effets sanitaires induits par les nanoparticules pose la question du suivi médical des travailleurs exposés et de la nature d'éventuels examens de dépistage précoce. Il s'agit là d'un enjeu crucial pour le développement responsable des nanomatériaux

Rappelons que sur cette question, l'état des connaissances ne permet pas aujourd'hui de proposer un suivi médical spécifique ni même des indicateurs d'exposition ou d'effets à la fois précoces, sensibles, spécifiques et utilisables en pratique de routine. Il faut cependant garder à l'esprit que les nanoparticules sont des substances chimiques pour lesquelles, dans certains cas, il existe des recommandations de surveillance médicale, notamment par le dosage d'indicateurs biologiques d'exposition. Ces examens gardent alors toute leur utilité mais doivent être interprétés avec précaution dans le cadre d'une exposition aux nanoparticules.

Par ailleurs, un certain consensus se dégage au niveau international, pour recommander que les travailleurs potentiellement exposés bénéficient d'un suivi médical périodique composé d'examens médicaux « conventionnels », spécifiques de certains organes cibles potentiels. On peut notamment penser à l'appareil respiratoire et au système cardiovasculaire. Les résultats de ces examens médicaux pourraient constituer une source de données utile pour la réalisation d'études épidémiologiques ultérieures.

De plus, dans l'optique d'études épidémiologiques, il est préconisé d'organiser le recueil et la conservation de toutes les données permettant d'estimer l'exposition des travailleurs.

La France dispose, par l'organisation de la médecine du travail, d'un système de protection de la santé au travail qui peut constituer un relais puissant pour des actions de prévention dans le secteur des nanomatériaux. L'effort devrait porter en premier lieu sur la prévention primaire, c'est-à-dire la réduction de l'exposition des employés à un niveau aussi bas que possible. Cela nécessite préalablement que les médecins du travail concernés soient bien informés des aspects spécifiques que les nanomatériaux présentent dans le domaine de la toxicologie, des

modalités et de l'évaluation des expositions et des moyens de prévention. Cette formation est indispensable à une bonne exécution de leur mission de prévention, et pour qu'ils soient en mesure de donner aux salariés une information complète prenant en compte les données les plus récentes dans ce domaine.

Il conviendrait donc de mettre en place des actions de sensibilisation des médecins du travail concernés sur les aspects particuliers de la santé au travail dans le domaine des nanomatériaux. Dans le cadre de leur tiers temps et des études de poste, les médecins du travail et leurs collaborateurs devraient s'attacher à mettre en œuvre tous les moyens possibles permettant de caractériser les expositions des travailleurs aux nanoparticules et d'organiser la traçabilité dans le temps de ces expositions. Il s'agit là d'une nécessité qui n'est pas spécifique aux nanomatériaux puisqu'elle figure dans les textes réglementaires sur la prévention du risque chimique ou les produits CMR, notamment à travers la fiche d'exposition qui doit être intégrée au dossier médical de chaque salarié.

S'agissant de matériaux nouveaux aux propriétés toxicologiques inconnues, elle est d'une grande importance, notamment pour constituer le corpus de données indispensables à la réalisation d'études épidémiologiques ultérieures. L'importance de la traçabilité des expositions est soulignée dans plusieurs rapports sur l'état et l'évolution de la médecine du travail, notamment le plus récent présenté le 27 février 2008 par le Conseil Economique et Social « L'avenir de la médecine du travail ».

Dans cette optique, il serait nécessaire de favoriser les collaborations entre les médecins du travail et les organismes susceptibles de réaliser des mesures de caractérisation des nano aérosols présents dans les atmosphères de travail. Il conviendrait, dans cette perspective, d'évaluer si les ressources disponibles sont en mesure de répondre aux besoins en milieu de travail et de mettre en œuvre, le cas échéant, une politique de « montée en puissance » des moyens d'intervention en milieu de travail, en s'appuyant sur les compétences déjà disponibles (INRS, INERIS, CEA).

On peut également suggérer une évaluation semi-quantitative des expositions s'appuyant sur l'observation ergonomique du travail, par une démarche d'ergo-toxicologie visant à déterminer les phases de travail susceptibles de donner lieu à une exposition des personnes, la nature et la quantité des matériaux en cause, les fréquences et durées d'expositions potentielles, les moyens de préventions mis en places et tous autres paramètres pertinents. Ces données devraient être enregistrées et faire partie de la fiche d'exposition.

Enfin, il conviendrait d'examiner la faisabilité d'une veille sanitaire des travailleurs exposés, sous les auspices des organismes compétents : InVs, IReSP...) et en collaboration avec la Médecine du Travail, les industriels et les laboratoires de recherche concernés.

### **6.3.6 Transports sur la voie publique, à l'intérieur du site industriel et/ou de l'implantation scientifique :**

En l'absence d'une réglementation spécifique en la matière, les dispositions de prévention décrites ci-après se rapprocheront des règles en vigueur relatives au transport des marchandises dangereuses (catégorie de matières faiblement toxiques à très toxiques).

En particulier, le principe de double enveloppe sera à mettre en œuvre après analyse de la quantité et de la dispersabilité des nanomatériaux. Il conviendra notamment de relativiser ces mesures en fonction de la quantité de nanomatériaux à transporter.

Un groupe de Travail Afnor est en cours d'étude sur ce sujet.

## 7 Bibliographie

### 7.1 Livres

International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. Elsevier Science Ltd ed. Oxford: 1994.

Hervé-Bazin B. Les nanoparticules Un enjeu majeur pour la santé, au travail ? - Librairie Eyrolles. EDP Sciences ed. 2007.

Proust C. Les explosions de poussières, cours de 3<sup>eme</sup> cycle, ENSI de Bourges. surfaces chauffées", Récents progrès en génie des procédés, vol. 15, pp. 63-72. 2003.

Field P. " Dust explosions ", Handbook of Powder Technology, vol.4. In: Elsevier, editor. 1982.

Bartknecht W. Explosions, Course, Prevention, Protection. Springer; 1981.

Eckhoff RK. Dust Explosions in the Process Industries. Gulf Professional Publishing; 2003.

### 7.2 Rapports

Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail. Nanomatériaux: Effets sur la Santé de l'Homme et sur l'Environnement. 2006.

Aitken R, Creely K, Tran C. Nanoparticles: An occupational hygiene review. 2004. Report No.: Research report 274.

BSI British Standard. 2007.

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAUA). Guidance for Handling and Use of Nanomaterials at the Workplace. 2007.

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAUA). Responsible Production and Use of Nanomaterials. 2008.

Chaudhry Q , Thomas M , Boxall A , Aitken R. A scoping study into the manufacture and use of nanomaterials in the UK. 2005.

Comité de la Prévention et de la Précaution (CCP). Rapport du Comité de la Prévention et de la Précaution. 2006.

Conseil Economique et Social. L'avenir de la médecine du travail. 2008.

Institut National de la Recherche sur la Sécurité (INRS). Particules ultrafines & santé au travail – Caractérisation & effets potentiels sur la santé. 2005.

Masson F. Explosion d'un silo de céréales à Blaye(33): Rapport de synthèse. Presses de l'Ecole nationale des ponts et chaussées; 1998.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Evaluation of Health Hazard and Recommendations on Occupational Exposure to Titanium Dioxide. 2005.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Progress Toward Safe Nanotechnology in the Workplace. 2007.

Ostiguy C, Lapointe G, Ménard L, Cloutier Y, Trottier M, Boutin M, et al. Les nanoparticules : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail. 2006.

Parlement européen - Commission ITRE. Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009. Parlement européen; 2008.



Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR). Opinion on the Appropriateness of Existing Methodologies to Assess the Potential Risks Associated with Engineered and Adventitious Products of Nanotechnologies. European Commission; 2005. Report No.: SCENIHR/002/05.

SUVA- (assureur Suisse). Nanoparticules et santé au travail. 2007.

### 7.3 Articles, Proceeding

Baun A, Hartmann N, Grieger K, Kusk K. Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology* 2008.

Brouwer D, Gijsbers J, Lurvink M. Personal Exposure to Ultrafine Particles in the Workplace: Exploring Sampling Techniques and Strategies. *Ann Occup Hyg* 2004 Jul 1;48(5):439-53.

Brown J, Zeman K, Bennett W. Ultrafine Particle Deposition and Clearance in the Healthy and Obstructed Lung. *Am J Respir Crit Care Med* 2002 Nov 1;166(9):1240-7.

Crane M, Handy R, Garrod J, Owen R. Ecotoxicity test methods and environmental hazard assessment for engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 2008.

Crane M, Handy R, Garrod J, Owen R. Ecotoxicity test methods and environmental hazard assessment for engineered nanoparticles. *Ecotoxicology*.

De S, Miller D, Robinson D. Effect of Particle Size of Nanospheres and Microspheres on the Cellular-Association and Cytotoxicity of Paclitaxel in 4T1 Cells. *Pharm Res* 2005;22(5):766-75.

Dhawan A, Taurozzi J, Pandey A, Shan W, Miller S, Hashsham S, et al. Stable colloidal dispersions of C60 fullerenes in water: evidence for genotoxicity. *Environ Sci Technol* 2006 Dec 1;40(23):7394-401.

Donaldson K, Aitken R, Tran L, Stone V, Duffin R, Forrest G, et al. Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety. *Toxicol Sci* 2006 Jul 1;92(1):5-22.

Geiser M, Rothen-Rutishauser B, Kapp N, Schurch S, Kreyling W, Schulz H, et al. Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environ Health Perspect* 2005 Nov;113(11):1555-60.

Gwinn M, Ilyathan V. Nanoparticles: health effects--pros and cons. *Environ Health Perspect* 2006 Dec;114(12):1818-25.

Handy R, Owen R, Valsami-Jones E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology* 2008.

Hansen S, Larsen B, Olsen S, Baun A. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* 2007;1(3):243-50.

Heim M, Mullins B, Wild M, Meyer J, Kasper G. Filtration Efficiency of Aerosol Particles Below 20 Nanometers. *Aerosol Science and Technology* 2005;39:782-9.

Hillyer J, Albrecht R. Gastrointestinal persorption and tissue distribution of differently sized colloidal gold nanoparticles. *J Pharm Sci* 2001 Dec;90(12):1927-36.

Huang S. Nanoparticle penetration through protective closing materials, 3rd International Symposium on Nanotechnology, Taipei. 2007.

Huang X, Jain P, El-Sayed I, El-Sayed M. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. *Nanomed* 2007 Oct;2(5):681-93.

Huczko A., Lange H. Carbon nanotubes: experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2001;9(2):247-50.



Kandlikar M, Ramachandran G, Maynard A, Murdock B, Toscano W. Health risk assessment for nanoparticles: A case for using expert judgment. *Journal of Nanoparticle Research* 2007 Jan 30;9(1):137-56.

Kim J, Kuk E, Yu K, Kim J, Park S, Lee H, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 2007 Mar;3(1):95-101.

Kim S, Harrington M, Pui D. Experimental study of nanoparticles penetration through commercial filter media. *Journal of Nanoparticle Research* 2007 Jan 30;9(1):117-25.

Kreyling W, Semmler M, Erbe F, Mayer P, Takenaka S, Schulz H, et al. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 2002;65(20):1513-30.

Kuhlbusch T, Fissan H. Ultrafine Particles at Industrial, BIA-Workshop "Ultrafine aerosols at workplace". 2002.

Kuhlbusch T, Fissan H. Ultrafine Particles at Industrial. 2002 Aug 21-2002 Aug 22; 2008.

Lademann J, Weigmann H, Rickmeyer C, Barthelmes H, Schaefer H, Mueller G, et al. Penetration of Titanium Dioxide Microparticles in a Sunscreen Formulation into the Horny Layer and the Follicular Orifice. *Logo* 1999;12(5).

Lam C, James J, McCluskey R, Hunter R. Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation. *Toxicol Sci* 2004 Jan 1;77(1):126-34.

Mandin C. NANOTOXICOLOGY; Deuxième conférence internationale; Venise, ERS, 19-21 avril 2007. 2007 p. 389-90.

Maynard A, Aitken R. Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 2007;1(1):26-41.

Monteiro-Riviere N, Inman A, Wang Y, Nemanich R. Surfactant effects on carbon nanotube interactions with human keratinocytes. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 2005;1(4):293-9.

Monteiro-Riviere N, Nemanich R, Inman A, Wang Y, Riviere J. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. *Toxicol Lett* 2005 Mar 15;155(3):377-84.

Moore M. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? *Environment International* 2006;32(8):967-76.

Mori T, Takada H, Ito S, Matsubayashi K, Miwa N, Sawaguchi T. Preclinical studies on safety of fullerene upon acute oral administration and evaluation for no mutagenesis. *Toxicology* 2006 Aug 1;225(1):48-54.

Nasterlack M, Zober A, Oberlinner C. Considerations on occupational medical surveillance in employees handling nanoparticles. *Int Arch Occup Environ Health* 2008 May;81(6):721-6.

Navarro E, Baun A, Behra R, Hartmann N, Filser J, Miao A, et al. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology* 2008.

Nel A, Xia T, Madler L, Li N. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science* 2006 Feb 3;311(5761):622-7.

Oberdorster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environ Health Perspect* 2004;112(10):1058-62.

Oberdorster G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2000 Oct 15;358(1775):2719-40.

Oberdörster G, Ferin J., Gelein R., Soderholm S.C., Finkelstein J. Role of the alveolar macrophage in lung injury: studies with ultrafine particles. *Environ Health Perspect* 1992;97:193-9.

Oberdörster G, Maynard A, Donaldson K, Castranova V, Fitzpatrick J, Ausman K, et al. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 2005;2(1):8.

Oberdörster G, Sharp Z, Atudorei V, Elder A, Gelein R, Lunts A, et al. Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 2002 Oct 20;65(20):1531-43.

Proust C. Explosions de poussières : études expérimentales des phénomènes et modélisation", Séminaire européen sur " Les explosions depoussières ", Metz, Palais des Congrès, Avril. 1999.

Proust C. RD. « Toward modelling of frictional ignition Loss prevention and safety promotion in the process industries », Proceedings of the 11th International Symposium. 2004 May 31; 2004.

Radomski A, Jurasz P, Alonso-Escolano D, Drews M, Morandi M, Malinski T, et al. Nanoparticle-induced platelet aggregation and vascular thrombosis. *Br J Pharmacol* 2005;146:882-93.

Rothen-Rutishauser B, Kiama S, Gehr P. A 3D cellular model of the human respiratory tract to study the interaction with particles. *Am J Respir Cell Mol Biol* 2005 Jan 7;2004-0187OC.

Shakesheff A. Problems and solutions of current manufacture of nanoparticles. 2004 Oct 12-2004 Oct 14; 2004.

Shakesheff A. Problems and solutions of current manufacture of nanoparticles, Compte-rendu du First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials Buxton, Great-Britain. 2004.

Shvedova A, Kisin E, Mercer R, Murray A, Johnson V, Potapovich A, et al. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. *American Journal of Physiology- Lung Cellular and Molecular Physiology* 2005;289(5):698-708.

Theogaraj E, Riley S, Hughes L, Maier M, Kirkland D. An investigation of the photo-clastogenic potential of ultrafine titanium dioxide particles 1. *Mutat Res* 2007 Dec 1;634(1-2):205-19.

Wang H, Kasper G. Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. *J Aerosol Sci* 1991;22(1):31-41.

Wang H, Wang J, Deng X, Sun H, Shi Z, Gu Z, et al. Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice. *J Nanosci Nanotechnol* 2004 Nov;4(8):1019-24.

Wang J, Sanderson B, Wang H. Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO<sub>2</sub> particles in cultured human lymphoblastoid cells. *Mutat Res* 2007 Apr 2;628(2):99-106.

Warheit D, Hoke R, Finlay C, Donner E, Reed K, Sayes C. Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO<sub>2</sub> particles as a component of nanoparticle risk management. *Toxicol Lett* 2007 Jul 10;171(3):99-110.

Warheit D, Laurence B, Reed K, Roach D, Reynolds G, Webb T. Comparative Pulmonary Toxicity Assessment of Single-wall Carbon Nanotubes in Rats. *Toxicol Sci* 2004;77(1):117-25.

Williams D, Ehrman S, Pulliam H. Evaluation of the microbial growth response to inorganic nanoparticles. *Journal of Nanobiotechnology* 2006;4(1):3.

Witscheger O, Fabries J-F. Particules ultra-fines et santé au travail 1- caractéristiques et effets potentiels sur la santé. Les Cahiers de notes documentaires - Institut national de sécurité 2005;199:21-35.

Zhu L, Chang D, Dai L, Hong Y. DNA damage induced by multiwalled carbon nanotubes in mouse embryonic stem cells. Nano Lett 2007 Dec;7(12):3592-7.

## 7.4 Législations et réglementations

Décret 2003 – 1254 du 23 Décembre 200 relatif à la Prévention du Risque Chimique,  
Article L230-2, Code du travail, (2008).

## 7.5 Références électroniques

[www.baua.de/nn\\_49456/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/Nanotechnology/pdf/guidance.pdf](http://www.baua.de/nn_49456/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/Nanotechnology/pdf/guidance.pdf)

[www.bsi-global.com/upload/Standards%20&%20Publications/Nanotechnologies/PD6699-1.pdf](http://www.bsi-global.com/upload/Standards%20&%20Publications/Nanotechnologies/PD6699-1.pdf)

[www.cdc.gov/niosh/review/public/Tlo2/pdfs/TIO2Draft.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/review/public/Tlo2/pdfs/TIO2Draft.pdf)

[www.cdc.gov/niosh/review/public/115/PDFs/DRAFTCIBExpEngNano.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/review/public/115/PDFs/DRAFTCIBExpEngNano.pdf)

[www.defra.gov.uk/environment/nanotech/policy/index.htm](http://www.defra.gov.uk/environment/nanotech/policy/index.htm)

[www.iurst.ch/images/nanoinventory.pdf](http://www.iurst.ch/images/nanoinventory.pdf)

[www.nanopartikel.info](http://www.nanopartikel.info)

[www2a.cdc.gov/niosh-nil/index.asp](http://www2a.cdc.gov/niosh-nil/index.asp)

<http://www.nanosafe.org>

[www.bafu.admin.ch/publikationen/index.html?lang=en&action=show\\_publ&id\\_thema=30&series=UW&nr\\_publ=0721](http://www.bafu.admin.ch/publikationen/index.html?lang=en&action=show_publ&id_thema=30&series=UW&nr_publ=0721)

[www.nano.gov/NNI\\_EHS\\_research\\_needs.pdf](http://www.nano.gov/NNI_EHS_research_needs.pdf)

---

# **NANOMATÉRIAUX ET SÉCURITÉ AU TRAVAIL**


**Saisine n°« 2006/006 »**

---

## **ANNEXES**

<b>Annexe 1 : Lettre de saisine .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 2 : Inventaire des activités de recherche sur les nanotechnologies et les nanomatériaux en France .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 3 : Rappels sur les aspects réglementaires et juridiques .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 4 : Liste d'équipements opérationnels de caractérisation de l'atmosphère d'exposition vis-à-vis des nanoparticules .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 5 : Détail des études réalisées par le NIOSH et autres études internationales .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 6 : Récapitulatif des entreprises auxquelles les questionnaires ont été envoyés .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 7 : Inventaire des familles de nanomatériaux produites et des effectifs potentiellement exposés par entreprises ou laboratoires .....</b>	<b>3</b>
<b>Annexe 8 : Questionnaires adressés aux entreprises et laboratoires .....</b>	<b>3</b>

## Annexe 1 : Lettre de saisine

		
MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SOLIDARITÉS	MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE ET DU DÉVELOPPEMENT DURABLE	MINISTÈRE DE L'EMPLOI, DE LA COHESION SOCIALE ET DU LOGEMENT
Direction générale de la santé	Direction de la prévention des pollutions et des risques	Direction des relations du travail
Paris le		<b>29 JUIN 2006</b>
0 6 0 6 2 8		
Le directeur des relations du travail		
Le directeur général de la santé		
Le directeur de la prévention des pollutions et des risques		
à		
Madame la Directrice générale de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail 253 Avenue du Général Leclerc 94701 Maisons-Alfort		
<b>Objet :</b> Etude relative aux effets sur la santé des nanoparticules et des nanomatériaux <b>Réf. :</b> Vos courriers du 20 janvier 2006 et du 4 avril 2006 <b>P.J. :</b> recommandations et rapport du CPP de mai 2006		
<p>En réponse à notre saisine du 7 septembre 2005, vous nous avez adressé, le 20 janvier 2006, une note de cadrage présentant l'organisation des travaux engagés dans votre agence, puis, le 4 avril 2006, vous nous avez transmis le rapport intermédiaire de l'étude de votre agence relative aux nanomatériaux.</p> <p>Nous prenons acte des résultats présentés dans ce rapport, qui constitue un recueil scientifique assez complet des connaissances actuelles sur les nanomatériaux, leurs caractéristiques physico-chimiques, leurs utilisations et leur toxicité. En ce sens, le rapport intermédiaire que vous nous avez transmis répond de manière adéquate à la première partie de notre demande, correspondant à la réalisation d'une synthèse des connaissances scientifiques et techniques disponibles dans ces domaines.</p> <p>Dans votre courrier du 4 avril 2006, vous indiquez que la 2<sup>ème</sup> partie de la réponse à notre saisine figurera dans le rapport final, attendu à la fin du mois de juin 2006, qui comportera donc des propositions de pistes prioritaires d'études ou de recherches permettant d'améliorer l'évaluation des risques sanitaires, notamment en milieu professionnel.</p> <p>Nous appelons dès à présent votre attention sur une problématique prioritaire mise en évidence dans votre rapport intermédiaire : il s'agit de la métrologie des nanoparticules et nanomatériaux, sujet qui nous semble susceptible d'être inscrit dans le cadre de votre prochain appel à propositions de recherches.</p> <p>L'industrialisation et l'augmentation des capacités de production entraînent des inquiétudes à court terme pour la protection de la santé des travailleurs qui seraient d'ores et déjà exposés à ces nanomatériaux, mais également à long terme, considérant la diversité potentielle de leurs applications, la diffusion des techniques et produits concernés, et, par voie de conséquence, l'extension importante des situations d'exposition.</p>		



Ces inquiétudes nous conduisent à demander à votre agence de poursuivre les études engagées dans le cadre de la saisine du 7 septembre 2005, et de vous appuyer sur ses résultats pour aborder de nouveaux champs d'expertise, guidés par les besoins suivants :

- obtenir des informations sur les procédures mises en place ou manquantes chez les industriels quant à l'évaluation des dangers des substances produites et à la communication des résultats de cette évaluation aux autorités compétentes dans le cadre prévu par la législation communautaire en vigueur ;
- effectuer une synthèse des évaluations des risques d'ores et déjà réalisées par les industriels ou publiées dans la littérature et des moyens actuellement mis en œuvre pour garantir la protection des travailleurs qui pourraient être exposés à des nanomatériaux, notamment dans les secteurs industriels et de la recherche ;
- faire des recommandations de mesures les plus appropriées pour pouvoir garantir la protection des travailleurs et des populations riveraines qui pourraient être exposés, en particulier aux nanomatériaux ou procédés mis en œuvre pour leur production faisant déjà l'objet d'une industrialisation et/ou pouvant être considérés comme les plus à risques.

A cette fin, nous vous invitons à vous rapprocher de tous les organismes que vous jugerez compétents dans les domaines visés pour assurer le plus haut niveau d'expertise.

Il conviendra en particulier d'examiner le rapport et les recommandations de mai 2006 du Comité de la prévention et de la précaution (CPP), afin que votre agence puisse proposer des recommandations, notamment en ce qui concerne la protection des travailleurs, réalisables au regard des réglementations nationales et communautaires existantes ou en cours d'élaboration, justifiées et proportionnées aux risques identifiés.

Nous vous saurions gré de bien vouloir nous faire parvenir pour la fin du mois d'octobre 2006, une note de cadrage sur l'organisation de vos travaux complémentaires en vue de répondre aux demandes ci-dessus. Le rapport final est attendu pour la fin du mois de juin 2007, accompagné de recommandations adéquates de votre agence, en particulier pour la prévention des risques professionnels connus. L'étude pourra se poursuivre ensuite, en fonction des besoins identifiés et de l'évolution du contexte.

Par ailleurs, nous vous informons qu'une saisine de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments sera faite prochainement, pour explorer plus spécifiquement les questions relatives aux aliments et à la chaîne alimentaire, aux eaux d'adduction et embouteillées. Bien évidemment, il sera signalé que ces travaux devront être menés en lien étroit avec ceux menés par votre établissement.

Le directeur général de la santé

Le directeur de la prévention des  
pollutions et des risques

Le directeur des relations  
du travail

Didier HOUSSIN

Thierry TROIVE

Jean-Denis COMBREXELLE



Le directeur général de la santé





## Annexe 2 : Inventaire des activités de recherche sur les nanotechnologies et les nanomatériaux en France

*Il convient de souligner que des différences peuvent être rencontrées entre les données fournies dans les différents tableaux des effectifs et les éléments du texte commentant ces mêmes tableaux. Ceci est lié au fait que les mises à jour des tableaux et des commentaires n'ont pas nécessairement la même fréquence sur les sites officiels, centralisées pour la partie administrative CNRS et localisées pour les informations décrivant les activités des laboratoires.*

### 1) ALSACE:

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
ICS – UPR 22	129	35	18	38	3	35
ICSI – UPR 9069	66	12	12	20	1	21
IPCMS – UMR7504	195	41	38	41	20	55
ISIS – UMR 7006	66	7	7	12	2	38
LIPHT – UMR 7165	29	1	8	1	6	13
LMPC– UMR 7016	46	5	9	5	4	23
IGL – UMR 7175	327	56	66	39	9	157
LTLS - UMR7514	14	3	6	1	0	4
LMSPC – UMR 7515	61	8	8	8	2	35
<b>Total</b>	<b>933</b>	<b>168</b>	<b>172</b>	<b>165</b>	<b>47</b>	<b>381</b>

#### 1.1.) INSTITUT CHARLES SADRON (Strasbourg) – UPR CNRS 22

<http://www-ics.u-strasbg.fr/index.php>

L'ICS est un laboratoire propre du CNRS (UPR0022) dédié aux différents aspects de la Science des Polymères, qui compte actuellement : 56 chercheurs et Enseignants-Chercheurs ; 44 Ingénieurs, Techniciens et Administratifs ; 53 Thésards, Post-docs, Visiteurs et Stagiaires.

Les thématiques de l'ICS sont les suivantes

- Chimie des Polymères
- Multicouches de polyélectrolytes
- Colloïdes et Macromolécules
- Théorie et Simulation des Polymères
- Systèmes Macromoléculaires et Supramoléculaires Organisés
- Membranes, liposomes, vésicules, forces et structure de surface
- Mécanique Physique des Polymères
- Morphogénèse de Polymères et Matériaux Moléculaires

- Synthèse et Propriétés Optiques et Magnétiques de Matériaux Moléculaires et Macromoléculaires
- Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques

### **1.2.) INSTITUT DE CHIMIE DES SURFACES ET INTERFACES (Mulhouse) – UPR CNRS 9069**

<http://www.icsi.uha.fr/index.php?it1=acc&langue=fr>

**Effectif du personnel présent dans l'unité** : 66, Chercheurs CNRS : 12, Chercheurs non CNRS : 12, ITA CNRS : 20, ITA non CNRS : 1, Non permanents : 21

Unité propre du Centre National de la Recherche Scientifique, l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI) développe des thématiques de recherche pluridisciplinaires focalisées autour de l'étude des surfaces et interfaces de multimatériaux et biomatériaux à base de polymères, carbones et céramiques. Cette pluridisciplinarité se retrouve dans la variété des compétences des personnels qui composent l'Institut ; chimistes, biologistes, physiciens ont su conjuguer leurs compétences pour ouvrir de nouveaux champs d'investigation.

Les activités de l'Institut s'articulent autour et ont été organisées en quatre axes de recherches :

- Synthèse et ingénierie moléculaire (synthèse de molécules à architecture contrôlée)
- Physique et phénomènes interfaciaux
- Interface avec des systèmes biologiques
- Interface dans les multimatériaux polymères et carbonés

### **1.3.) INSTITUT DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES MATERIAUX DE STRASBOURG – UMR CNRS 7504**

<http://www-ipcms.u-strasbg.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité** : 195, Chercheurs CNRS : 41, Chercheurs non CNRS : 38, ITA CNRS : 41, ITA non CNRS : 20, Non permanents : 55

L'IPCMS, est situé au Nord-Ouest de la capitale alsacienne, au centre de l'important bassin académique de l'est de la France. L'Institut est, depuis sa création en 1987, une unité mixte de recherche (UMR 7504), associée au CNRS et à l'Université Louis Pasteur (ULP). Il s'agit d'un centre de recherche à vocation pluridisciplinaire se consacrant à l'élaboration et à l'étude de nouveaux matériaux et nanostructures à propriétés magnétiques ou optiques inédites.

L'IPCMS est moteur dans la dynamique du Pôle Matériaux et Nanoscience Alsace qui regroupe 12 laboratoires de recherche, 3 Ecoles d'Ingénieurs et 2 Centres d'Innovation et de Transfert.

Ce Pôle structure la recherche en Alsace dans le domaine des « matériaux, nanosciences et nanotechnologies », constituant un centre d'excellence internationalement reconnu pour ses compétences dans les matériaux. L'IPCMS est organisé en cinq groupes de recherche dont les domaines de compétence ont évolué depuis sa création et qui couvrent aujourd'hui une vaste gamme de matériaux et s'étendent au delà aux nanosciences :

- Le groupe des matériaux organiques
- Le groupe d'Optique non-linéaire et d'optoélectronique (GONLO)
- Le groupe des matériaux inorganiques (GMI)
- Le groupe surfaces et interfaces (GSI)

**1.4.) INSTITUT DE SCIENCES ET D'INGENIERIE SUPRAMOLECULAIRE (Strasbourg) – UMR CNRS 7006**

<http://www-isis.u-strasbg.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 66, Chercheurs CNRS : 7, Chercheurs non CNRS : 7, ITA CNRS : 12, ITA non CNRS : 2, Non permanents : 38

ISIS est un Institut de Recherche de l'Université Louis Pasteur. Sa vocation est d'effectuer une recherche pluridisciplinaire aux interfaces entre la physique, la chimie, la biologie. Les activités du Laboratoire des Nanostructures se situent à l'interface de la physique, de la chimie et de la biologie :

- Nouvelles propriétés optiques d'ouvertures sub-longueur d'onde et autres phénomènes induits par les plasmons de surface dans des nanostructures métalliques artificielles.
- Interactions molécule-plasmons de surface.
- Propriétés électroniques de systèmes de carbones de basses dimensionnalités (par exemple, des domaines uniques graphitiques).
- Le développement de techniques de fabrication et de caractérisation optimisés pour les applications à l'échelle du nanomètre.

**1.5.) INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHE DE SAINT LOUIS**

<http://www.isl.eu/>

Aucune donnée relative aux effectifs n'est fournie sur le site de cet institut

**1.6.) LABORATOIRE D'INGENIERIE DES POLYMERES POUR LES HAUTES TECHNOLOGIES (Strasbourg) – UMR CNRS 7165**

<http://www-ecpm.u-strasbg.fr/Polymeres/Interface/index.php>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 29, Chercheurs CNRS : 1, Chercheurs non CNRS : 8, ITA CNRS : 1, ITA non CNRS : 6, Non permanents : 13

La thématique de recherche (Nouveaux Matériaux Polymères de Fonction Nano/Micro Structurés) concerne l'élaboration de nouveaux matériaux ou systèmes polymères à fonctionnalités ciblées (polymères conducteurs, biocompatibilité) et la compréhension des phénomènes physico-chimiques fondamentaux rencontrés dans ces matériaux. La voie retenue pour atteindre les fonctionnalités est le contrôle de la nano/micro structuration de la matière dans son volume ou aux interfaces par un champ externe (cisaillement, champ électrique, radiations,...). Dans ce schéma, et en se mettant au service de l'objectif final, c'est à dire des fonctions à cibler, la synergie entre la chimie, la physique des propriétés et des fonctions ainsi que les procédés joue un rôle central.

**1.7.) LABORATOIRE DE MATERIAUX A POROSITE CONTROLEE (Mulhouse) – UMR CNRS 7016**

<http://www.lmpc.uha>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 46, Chercheurs CNRS : 5, Chercheurs non CNRS : 9, ITA CNRS : 5, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 23

**1.8.) LABORATOIRE DE SYNTHÈSE BIOORGANIQUE (Illkirch) – UMR CNRS 7514**

<http://bioorga.u-strasbg.fr/Synthese/Bioorganique.html>

**1.9.) INSTITUT GILBERT LAUSTRIAT : Biomolécules, Biotechnologie, Innovation Thérapeutique - UMR7175**

<http://igl.u-strasbg.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 327, Chercheurs CNRS : 56, Chercheurs non CNRS : 66, ITA CNRS : 39, ITA non CNRS : 9, Non permanents : 157

Le Département de Chimie Bioorganique comprend cinq équipes dont les thèmes de recherches se situent à l'interface de la chimie et de la biologie: Synthèse Bioorganique. Chimie Enzymatique et Vectorisation. Chimie Bioorganique. Chimie Génétique. Chimie Organique Appliquée ;

**1.10.) LABORATOIRE DE TECHNONITE MOLECULAIRE DU SOLIDE (Strasbourg) – UMR7514**

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 14, Chercheurs CNRS : 3, Chercheurs non CNRS : 6, ITA CNRS : 1, Non permanents : 4

**1.11.) LABORATOIRE DES MATERIAUX SURFACE ET PROCEDES POUR LA CATALYSE (Strasbourg) – UMR CNRS 7515**

<http://www-ecpm.u-strasbg.fr/lmspc/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 61, Chercheurs CNRS : 8, Chercheurs non CNRS : 8, ITA CNRS : 8, ITA non CNRS : 2, Non permanents : 35

**2) AQUITAINE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
Cpmoh – UMR 5798	95	11	39	13	6	26
CRPP – UPR 8641	110	25	17	32	5	31
ICMCB – UPR 9048	157	26	33	38	5	55
LCOMO-UMR5802	100	38	0	15	0	47
IPREM – UMR 5254	123	14	58	11	17	23
<b>Total</b>	<b>585</b>	<b>114</b>	<b>147</b>	<b>109</b>	<b>33</b>	<b>182</b>

**2.1.) CENTRE DE PHYSIQUE MOLECULAIRE ET HERTZIENNE (Talence), UMR 5798**

<http://www.cpmoh.u-bordeaux.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 9, Chercheurs CNRS : 11, Chercheurs non CNRS : 39, ITA CNRS : 13, ITA non CNRS : 6, Non permanents : 26

Le CPMOH est un Laboratoire de recherche en physique fondamentale et appliquée. Créé en 1979, c'est une unité mixte CNRS - Université Bordeaux I formée actuellement d'une centaine de personnes (environ 40 enseignants-chercheurs, 15 chercheurs CNRS, vingt personnels techniques et administratifs et, en moyenne, 25 étudiants en thèse).

Son activité, initialement centrée sur les lasers, l'optique non linéaire, la spectroscopie linéaire et non linéaire, et la matière dense s'est diversifiée et renforcée ces dernières années, notamment vers les nanosciences, la biologie et la physique théorique. Cette évolution s'est accompagnée d'une large ouverture vers les applications et la valorisation de ses recherches et compétences, qui se traduit par de nombreuses collaborations avec des industriels et des grands organismes publics ou parapublics.

## **2.2.) CENTRE DE RECHERCHE PAUL PASCAL (Pessac), UPR CNRS 8641**

<http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité** : 110, Chercheurs CNRS : 25, Chercheurs non CNRS : 17, ITA CNRS : 32, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 31

Le Centre de Recherche Paul-Pascal (C.R.P.P.) est une unité propre du Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S. UPR 8641, Département des Sciences Chimiques), dépendant de la Délégation Régionale Aquitaine-Limousin (DR 15). Il est également un laboratoire rattaché à l'UFR de chimie de l'Université Bordeaux-I.

Environ 120 personnes y travaillent, réparties par tiers entre personnels techniques, chercheurs permanents (personnel CNRS et enseignants-chercheurs des universités Bordeaux I et II), et chercheurs non permanents (thésards, stagiaires postdoctoraux, visiteurs et stagiaires). Ce laboratoire situé sur le campus de l'Université de Bordeaux I, participe aux missions d'enseignement et de recherche de cette université.

Quatre thèmes sont présents :

- Fluides ORganisés, Matériaux Et Structures (FORMES)
- Physico-chimie des SYstèmes BIOlogiques (SYBIO)
- Matériaux Moléculaires Organisés (M2O)
- Physique des SYstèmes Complexes Hors Équilibre (PSYCHÉ)

## **2.3.) INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE DE BORDEAUX (Pessac), UPR CNRS 9048**

<http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité** : 157, Chercheurs CNRS : 26, Chercheurs non CNRS : 33 ITA CNRS : 38, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 55

A partir de l'ensemble de nos compétences scientifiques en Chimie du Solide, Science des Matériaux et Sciences Moléculaires, et de nos moyens techniques de synthèse, de mise en forme et de caractérisation des matériaux, nos activités se focalisent sur quatre grands secteurs concernant :

- L'énergie
- Les matériaux fonctionnels
- Les nanomatériaux
- L'environnement et le développement durable

**2.4.) LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE ET ORGANOMETALLIQUE (Talence) – UMR CNRS 5802**

<http://www.u-bordeaux1.fr/lcoo/>

Le personnel technique du Laboratoire est constitué de quinze Ingénieurs, Techniciens et Administratifs. Avec les Doctorants et les Stagiaires, l'effectif du Laboratoire atteint une centaine de personnes

- Méthodes et techniques de la chimie organique et organo-métallique
- Chimie et Matériaux
- Chimie supramoléculaire et photochimie
- Molécules bio-actives et bio-mimétisme

**2.5.) INSTITUT PLURIDISCIPLINAIRE DE RECHERCHE SUR L'ENVIRONNEMENT ET LES MATERIAUX (IPREM) – UMR CNRS 5254**

<http://web.univ-pau.fr/umr5624> et <http://web.univ-pau.fr/LPCP>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 123, Chercheurs CNRS : 14, Chercheurs non CNRS : 58, ITA CNRS : 11, ITA non CNRS : 17, Non permanents : 23

Localisé à Pau, au sein de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) – UMR CNRS 5254, nous pouvons trouver deux équipes (antérieurement laboratoires)

- L'Equipe de Chimie Physique <http://web.univ-pau.fr/umr5624> (Anciennement Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire)
- L'Equipe de Physique et Chimie des Polymères : <http://web.univ-pau.fr/LPCP> (anciennement : Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères)

**3) AUVERGNE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
LMI – UMR 6002	41	3	21	1	4	12
<b>Total</b>	<b>41</b>	<b>3</b>	<b>21</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>12</b>

**3.1.) LABORATOIRE DES MATERIAUX INORGANIQUES (Aubière) – UMR CNRS 6002**

<http://www.univ-bpclermont.fr/LABOS/lmi>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 41, Chercheurs CNRS : 3, Chercheurs non CNRS : 21, ITA CNRS : 1, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 12

Le Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) développe ses activités de recherche au sein de l'Université Blaise Pascal. L'essentiel de l'activité du laboratoire se regroupe autour des trois thèmes suivants:

- Matériaux pour l'optique :
- Hydroxydes Doubles Lamellaires
- Fluoration et matériaux fluorés

**4) BASSE NORMANDIE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
CRISMAT – UMR 5068	111	19	30	15	4	43
<b>Total</b>	<b>111</b>	<b>19</b>	<b>30</b>	<b>15</b>	<b>4</b>	<b>43</b>

**4.1.) LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE ET SCIENCES DES MATERIAUX CRISMAT (Caen) – UMR CNRS 5068**

<http://www-crismat.ensicaen.fr>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 111, Chercheurs CNRS : 19, Chercheurs non CNRS : 30, ITA CNRS : 15, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 43

Le thème général de recherche du laboratoire est focalisé sur la synthèse et l'étude de nouveaux matériaux à propriétés physiques particulières, notamment les oxydes supraconducteurs à haute température critique, magnétorésistifs et ferroélectriques :

- Cristallographie
- Synthèse et cristallographie de nouveaux oxydes
- Céramiques pour l'électronique et frittage
- Couches minces supraconductrices
- Physique des matériaux et dispositifs

**5) BOURGOGNE:**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
ICB – UMR 5209	207	21	83	20	24	59
<b>Total</b>	<b>207</b>	<b>21</b>	<b>83</b>	<b>20</b>	<b>24</b>	<b>59</b>

**5.1.) INSTITUT CARNOT DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE – UMR CNRS 5209**

<http://icb.u-bourgogne.fr/>

Localisés à Dijon, le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides et le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz sont désormais inclus dans l'Institut Carnot de l'Université de Bourgogne

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 207, Chercheurs CNRS : 21, Chercheurs non CNRS : 83, ITA CNRS : 20, ITA non CNRS : 24, Non permanents : 59



**6) BRETAGNE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
Institut de Rennes – FR2108	382	53	123	32	35	137
LCISM – UMR 6511	110					70
<b>Total</b>	<b>492</b>	<b>53</b>	<b>123</b>	<b>32</b>	<b>35</b>	<b>207</b>

**6.1.) INSTITUT DE CHIMIE DE RENNES – FR2108**

<http://www.chimie.univ-rennes1.fr/>

Deux composantes :

**6.1.1.) Sciences chimiques de rennes - UMR6226**

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 342, Chercheurs CNRS : 48, Chercheurs non CNRS : 114, ITA CNRS : 29, ITA non CNRS : 31, Non permanents : 120

L'unité "Sciences Chimiques de Rennes" créée le 1er janvier 2006 suite au regroupement de sept unités, regroupe un total de 414 personnes dont 221 permanents réparties sur trois établissements d'enseignement supérieur du site rennais : l'Université de Rennes 1, l'ENSCR et l'INSA de Rennes. Elle est constituée de onze équipes de recherche qui sont solidairement engagés sur un projet scientifique. Les équipes sont fortes, ont une autonomie scientifique et financière, avec un projet de recherche lisible, s'inscrivant dans la politique affichée de l'unité.

Les thèmes de recherche sont : Catalyse et Organométallique, Chimie Théorique Inorganique, Organométalliques et Matériaux Moléculaires, Verres et Céramiques, Chimie Métallurgie, Chimie du Solide et Matériaux, Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Réactivité, Matière Condensée et Systèmes Electroactifs, Chimie Organique et Supramoléculaire, Ingénierie Chimique et Molécules pour le Vivant, Chimie et Ingénierie des Procédés

**6.1.2.) Synthèse et électrosynthèse organiques - UMR CNRS 6510**

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 38, Chercheurs CNRS : 5, Chercheurs non CNRS : 9, ITA CNRS : 3, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 17

Les thématiques de recherche sont les suivantes : Méthodologie et nouveaux outils pour la synthèse, Molécules Bioactives, Liquides Ioniques, Photonique moléculaire, Marqueurs et effecteurs membranaires

**6.2.) LABORATOIRE DE CHIMIE DU SOLIDE ET INORGANIQUE MOLECULAIRE – UMR 6511**

<http://www.lcsim.univ-rennes1.fr/>

Le laboratoire CSIM est une unité mixte de recherche relevant conjointement du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et du Ministère de la Recherche. Il regroupe un effectif d'environ 110 personnes dont plus d'une quarantaine de permanents.

La recherche fondamentale recouvre trois domaines importants (i) l'élaboration et l'identification de nouveaux composés (intermétalliques, matériaux à clusters, matériaux moléculaires, biomatériaux, composés à structures ouvertes, composés microporeux...), (ii) la détermination de leurs propriétés physico-chimiques (cristallographie, propriétés électriques, magnétiques) et (iii) les études théoriques de leur structure électronique.

L'autre volet également important et essentiel pour le laboratoire correspond à la mise en forme (couches minces, nanoparticules) et à des expérimentations in vivo (biomatériaux en site osseux) des matériaux synthétisés. Ces activités de valorisation, en relation directe avec le monde industriel (CEA, CERCA-Framatome, Rhodia, Aventis Pharma,...) sont cohérentes avec notre politique de recherche fondamentale.

## 7) CENTRE :

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
CRMHT – UPR 4212	52	13	10	17	1	11
<b>Total</b>	<b>52</b>	<b>13</b>	<b>10</b>	<b>17</b>	<b>1</b>	<b>11</b>

### 7.1.) CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX A HAUTE (Orléans) - UPR 4212

<http://crmht.cnrs-orleans.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 52, Chercheurs CNRS : 13, Chercheurs non CNRS : 10, ITA CNRS : 17, ITA non CNRS : 1, Non permanents : 11

Les trois thèmes et sous thèmes sont reportés ci – après :

- i) Milieux Fondus : Physico-chimie des milieux fondus, Verres d'Oxydes : Vitrification, Cristallisation, Matériaux réfractaires : élaboration, corrosion
- ii) Structure Locale : Structure et dynamique des sels fondus, Structure locale du solide au liquide de haute température, Etudes par rayonnements synchrotron et neutronique
- iii) Propriétés Optiques : Grandeurs radiatives et thermiques des matériaux, Désordre et propriétés optiques

## 8) CHAMPAGNE – ARDENNES :

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
LNIO	26	14	0	2	0	10
<b>Total</b>	<b>26</b>	<b>14</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>10</b>

**8.1.) LABORATOIRE DE NANOTECHNOLOGIE ET D'INSTRUMENTATION OPTIQUE (Troyes)**

<http://www-lnio.utt.fr/>

**Effectif global** ; 26 Personnes : 14 enseignants chercheurs, 2 IATOS, 10 Doctorants, Post Doctorants et Contractuels

Le LNIO mène des travaux de recherche dans le domaine des microscopies à sonde locale, appelées également microscopies en champ proche, les plus connues étant la microscopie à effet tunnel électronique (STM : Scanning Tunneling Microscopy) et la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy). Ces outils modernes permettent l'observation topographique des surfaces et de leur adsorbat à l'échelle nanométrique, mais également permettent de remonter à des informations locales liées à leurs propriétés mécaniques (pour l'AFM) et à leurs propriétés électroniques (pour le STM).

**9) FRANCHE COMTE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
FEMTO – UMR 6174	376	35	110	34	52	145
NRG – UMR 5060	2	1	0	0	0	1
<b>Total</b>	<b>378</b>	<b>36</b>	<b>110</b>	<b>34</b>	<b>52</b>	<b>146</b>

**9.1.) INSTITUT FEMTO-ST (Besancon) – UMR CNRS 6174**

<http://www.femto-st.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité** : 376, Chercheurs CNRS : 35, Chercheurs non CNRS : 110, ITA CNRS : 34, ITA non CNRS : 52, Non permanents : 145

L'effectif total de FEMTO-ST est d'environ 350 personnes dont 200 permanents (130 chercheurs ou enseignants chercheurs et 70 ingénieurs, techniciens et administratifs). Les recherches sont conduites avec l'aide d'environ 125 doctorants qui reçoivent ainsi une formation de haut niveau par la recherche.

**9.2.) NANOMATERIALS RESEARCH GROUP (Belfort) – UMR CNRS 5060**

**10) ILE DE FRANCE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
PMC – UMR 7643	71	25	2	8	5	31
ILV-UMR 8180	96	17	36	11	4	28
LAC – UPR 3321	94	27	15	31	0	21
LCMCP – UMR 7574	95	17	33	9	13	23
ICMM – UMR 8182	255	37	72	35	22	89
LCIMM – UMR 7071	35	6	11	2	9	7
GEMAC – UMR 8635	55	9	11	18	1	16
LPN – UPR 20	99	39	1	39	4	16
LPQM – UMR 8537	21	1	7	2	3	8
LPS – UMR 8502	220	65	36	36	9	74
LMMN – UMR 7070	16	1	7	2	2	4
<b>Total</b>	<b>1057</b>	<b>244</b>	<b>231</b>	<b>193</b>	<b>72</b>	<b>317</b>

**10.1.) CHIMIE DES SURFACES ET INTERFACES (Gif sur Yvette).**

[http://www-drecam.cea.fr/Phoce/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_groupe.php?id\\_groupe=56](http://www-drecam.cea.fr/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_groupe.php?id_groupe=56)

Aucune donnée sur les effectifs n'est fournie par le site du laboratoire

**10.2.) LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE – UMR CNRS7643**

<http://pmc.polytechnique.fr>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 71, **Chercheurs CNRS :** 25, **Chercheurs non CNRS :** 2, **ITA CNRS :** 8, **ITA non CNRS :** 5, **Non permanents :** 31

Les activités du laboratoire se déploient suivant deux domaines principaux: nanosciences et physique de l'irrégularité. Chimistes et physiciens travaillent ensembles sur ces thèmes. Cette interdisciplinarité, ainsi que la maîtrise d'un certain nombre de techniques expérimentales et numériques permettent une approche souvent originale et fructueuse. Les recherches menées au laboratoire sont fondamentales, mais nombre d'entre elles font l'objet de collaborations avec des entreprises. Ainsi une bonne moitié des doctorants trouvent un emploi dans le secteur industriel à l'issue de leur thèse.

Les thèmes abordés au laboratoire se font au sein de quatre groupes :

- Chimie du solide : synthèse, caractérisation et étude des propriétés physiques de matériaux divisés à forte surface spécifique.
- Electrochimie et couches minces : Nanostructuration par voie électrochimique et caractérisation des structures obtenues.

- Electrons photons surfaces : Physique des électrons polarisés de spin et microscopie en champ proche.
- Irrégularité : étude expérimentale et théorique d'objets/matériaux de géométrie complexe ou irrégulière.

### **10.3.) INSTITUT LAVOISIER-FRANKLIN (Versailles) - UMR CNRS 8180**

<http://www.ilv.uvsq.fr>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 96, Chercheurs CNRS : 17, Chercheurs non CNRS : 36, ITA CNRS : 11, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 2

La Recherche comprend différents pôles : Electrochimie, Réactivité et Catalyse, Chimie organique du fluor, Systèmes moléculaires organisés, Activation super électrophiles et super nucléophiles, Solides Moléculaires, Solides poreux, Synthèse organique ciblée

### **10.4.) LABORATOIRE AIME COTTON (Orsay) - UPR CNRS 3321**

<http://www.lac.u-psud.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 94, Chercheurs CNRS : 2, Chercheurs non CNRS : 15, ITA CNRS : 31, Non permanents : 21

Le laboratoire Aimé Cotton est un Laboratoire Propre du CNRS (UPR 3321), associé à l'Université Paris XI situé sur le campus de cette Université à Orsay.

Le laboratoire Aimé Cotton, c'est un personnel d'une centaine de membres dont 70 permanents environ.

Les thématiques abordées par le laboratoire concernent la physique atomique, la physique moléculaire, la physique des agrégats et l'optique, avec des activités importantes aux interfaces vers la physique des plasmas, l'astrophysique, la physique de la matière condensée, la physique nucléaire, la chimie, les sciences de la vie et de la santé, jusqu'aux applications industrielles. Le laser est l'outil commun à toutes les expériences. L'atome ou la molécule restent des objets privilégiés d'étude. Ils servent de tests aux théories fondamentales bien sûr, mais ils sont de plus en plus appelés à servir de sonde à l'échelle ultime pour l'exploration de systèmes complexes. En fait, le laboratoire Aimé Cotton constitue un lieu assez unique dans le paysage de la physique française où l'on peut concevoir et réaliser des expériences originales pour y interroger un atome (ou un ion), individuel ou impliqué dans des systèmes plus complexes, molécules, agrégats ou nanotubes de carbone ; tout objet aussi considéré d'un point de vue théorique.

### **10.5.) LABORATOIRE DE CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE (Paris) – UMR 7574**

<http://www.labos.upmc.fr/lcmcp/umr7574.html>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 95, Chercheurs CNRS : 17, Chercheurs non CNRS : 33, ITA CNRS : 9, ITA non CNRS : 13, Non permanents : 23

L'activité du laboratoire est centrée autour des procédés sol-gel utilisés dans la synthèse de matériaux oxydes à partir de solutions. L'objectif recherché est une meilleure compréhension des processus impliqués dans la polymérisation inorganique afin de maîtriser l'ensemble de la filière synthèse-mise en forme-microstructure-propriétés.

L'activité de recherche s'articule le long des cinq axes de recherche suivants :

- Chimie des nanomatériaux inorganiques et hybrides
- Matériaux et biologie
- Texturation et organisation de la matière
- Développement de mat. fonctionnels
- Matériaux et RMN du solide

#### **10.6.) LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE (Orsay)**

**Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay - UMR CNRS 8182**

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 255, Chercheurs CNRS : 37, Chercheurs non CNRS : 72, ITA CNRS : 35, ITA non CNRS : 22, Non permanents : 89

#### **10.7.) LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE ET MATERIAUX MOLECULAIRES (Paris), UMR CNRS 7071**

<http://web.ccr.jussieu.fr/lab/p6/ufr926/lab2/d.html>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 35, Chercheurs CNRS : 6, Chercheurs non CNRS : 11, ITA CNRS : 2, ITA non CNRS : 9, Non permanents : 7  
Effectifs : Enseignants Chercheurs : 13, Chercheurs : 5, IATOS : 9, ITA : 4, Visiteurs : 4, Doctorants : 7

Les thèmes de Recherche sont les suivants : Chimie de coordination et organométallique des polyoxométallates -Matériaux magnétiques moléculaires -Diffraction des rayons X - Spectrométrie Raman et résonance Raman -RMN multinoyaux de polyoxométallates -Spectroscopie d'absorption X de complexes moléculaires - Synthèse asymétrique organométallique et réseaux optiquement actifs.

#### **10.8.) LABORATOIRE DE MAGNETISME ET D'OPTIQUE DE VERSAILLES (Versailles)**

Le LMOV a fusionné au 1er janvier 2006 avec le LPSC pour former le GEMaC – UMR CNRS 8635

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 55, Chercheurs CNRS : 9, Chercheurs non CNRS : 11, ITA CNRS : 18, ITA non CNRS : 1, Non permanents : 16

#### **10.9.) LABORATOIRE DE PHOTONIQUE ET DE NANOSTRUCTURES (Marcoussis), UPR CNRS 20**

<http://www.lpn.cnrs.fr/fr/Commun/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 99, Chercheurs CNRS : 39, Chercheurs non CNRS : 1, ITA CNRS : 39, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 16

L'ensemble des actions de recherche menées au laboratoire s'inscrit dans le contexte général des nanosciences et se situe au carrefour de l'optique et de l'électronique quantique, de la physique, de la chimie, de la biologie, de la physique des matériaux et des dispositifs. Les actions de

recherche du laboratoire se regroupent en six grands thèmes fortement imbriqués, dont un est lui-même structuré en cinq sous thèmes. Ces thèmes couvrent un ensemble cohérent allant depuis la recherche sur de nouveaux concepts, la définition, l'élaboration et l'analyse de matériaux et de structures permettant leur mise en œuvre, jusqu'aux technologies et à la réalisation de démonstrateurs :

- Optique Quantique et Non-linéaire
- Physique et Elaboration des Hétérostructures
- Composants Microélectroniques et Photoniques
- Nanostructure, Gaz d'Electrons et Electronique de spin
- Microfluidique et Nanostructures pour la Chimie et la Biologie
- Technologies des Semiconducteurs, des Nanostructures et Analyses

#### **10.10.) LABORATOIRE DE PHOTONIQUE QUANTIQUE ET MOLECULAIRE (Cachan) – UMR CNRS 8537**

<http://www.lpqm.ens-cachan.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 21, Chercheurs CNRS : 1, Chercheurs non CNRS : 7, ITA CNRS : 2, ITA non CNRS : 3, Non permanents : 8

Les thèmes de recherche sont les suivants :

- Composants passifs et actifs pour les télécommunications optiques
- Microcavités laser
- Propriétés optiques de Nanostructures hybrides des Matériaux pour la Photonique
- Physique des effets orientationnels
- Nano-photonique non-linéaire et bio-imagerie non-linéaire
- Contrôle cohérent de mouvements moléculaires
- Groupe de Nanophotonique Quantique

#### **10.11.) LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES (Orsay) – UMR CNRS 8502**

<http://www.lps.u-psud.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 220, Chercheurs CNRS : 65, Chercheurs non CNRS : 36, ITA CNRS : 36, ITA non CNRS : 9, Non permanents : 74

#### **10.12.) LABORATOIRE DES MATERIAUX MESOSCOPIQUES ET NANOMETRIQUES (Paris) – UMR CNRS 7070**

<http://www.sri.jussieu.fr>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 16, Chercheurs CNRS : 1, Chercheurs non CNRS : 7, ITA CNRS : 2, ITA non CNRS : 2, Non permanents : 4

Les thèmes du laboratoire (aucune version en français n'est disponible sur le site internet du laboratoire) :



- Self-organisation of nanocrystals in 2D and 3D
- Mesostructure of Nanocrystals
- Collective properties of Nanocrystal self-assembled : theory-experiment
- Optical properties of a collection of nanocrystals
- Synthesis and characterization of Nanocrystals differing by their sizes and shapes
- Nano-lithography

### **10.13.) SERVICE DE PHYSIQUE DE L'ETAT CONDENSE (Gif sur Yvette) – URA 2464**

<http://www-drecam.cea.fr/spec/>

*Aucune information disponible sur l'effectif n'est accessible directement à partir du site internet.*

Service de physique fondamentale, le SPEC a pour ambition de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes collectifs au sein de la matière condensée. L'enjeu en est la maîtrise des propriétés des nouveaux matériaux et des dispositifs fonctionnels qui sont à la base des innombrables applications actuelles et futures de ce domaine de la physique (métallurgie, magnétisme, électronique, hydrodynamique, polymères...). Les activités scientifiques du SPEC sont orientées autour de la "nanophysique" et de la "physique des systèmes complexes" :

## **11) LANGUEDOC – ROUSSILLON :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
UMR5253	332	60	93	34	27	118
GES – UMR5650	80	14	27	12	5	22
IEM – UMR 5635	104	16	20	17	3	48
<b>Total</b>	<b>516</b>	<b>90</b>	<b>140</b>	<b>63</b>	<b>35</b>	<b>188</b>

### **11.1.) CHIMIE MOLECULAIRE ET ORGANISATION DU SOLIDE - UMR5253 INSTITUT CHARLES GERHARDT - INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE ET DES MATERIAUX DE MONTPELLIER**

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 332, Chercheurs CNRS : 60, Chercheurs non CNRS : 93, ITA CNRS : 34, ITA non CNRS : 27, Non permanents : 118

### **11.2.) GROUPE D'ETUDES DES SEMICONDUCTEURS – UMR CNRS 5650**

<http://www.ges.univ-montp2.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 80, Chercheurs CNRS : 14, Chercheurs non CNRS : 27, ITA, CNRS : 12, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 22

Les thématiques de recherche sont les suivantes :

- Fonctionnalités des nanostructures
- Terabio
- Physique et recherche technologique
- Epitaxie
- Nanomatériaux

**11.3.) INSTITUT EUROPEEN DE MEMBRANES - UMR CNRS 5635**

<http://www.iemm.univ-montp2.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 104, Chercheurs CNRS : 16, Chercheurs non CNRS : 20, ITA CNRS : 17, ITA non CNRS : 3, Non permanents : 48

Les thèmes de recherche :

- Séparation et traitement de gaz
- Systèmes à haut rendement et/ou sélectivité en milieu liquide
- Membranes à conduction ionique
- Miniaturisation de systèmes membranaires
- Matériaux combinatoires dynamiques adaptatifs

**11.4.) LABORATOIRE DE MATERIAUX CATALYTIQUES ET CATALYSE EN CHIMIE ORGANIQUE – UMR CNRS 5618**

<http://www.lmccco.enscm.fr/>

Le Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (UMR 5618) est l'une des trois UMR hébergées par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. L'UMR 5618 est implantée sur le site de l'ENSCM de La Galéra, à 4 km du site du centre ville (plan), où elle dispose de 1760 m<sup>2</sup> de locaux, parfaitement bien adaptés aux activités de recherche, tant en termes de fonctionnalité que d'hygiène et sécurité.

Cette unité est fortement impliquée dans l'une des quatre options de formation des élèves-ingénieurs "Environnement, catalyse, procédés propres" dont une partie des enseignements magistraux et des travaux pratiques sont assurés dans ses locaux.

L'UMR 5618 est bien entendu parfaitement intégrée dans le pôle Chimie Montpelliérain dont elle est l'une des composantes de l'Institut Gerhardt (Institut de la matière condensée et des matériaux, FR 1878) qui regroupe six UMR avec lesquelles elle partage les équipements mi-lourds (plateau technique), le plan de formation des personnels, les enseignements dans les écoles doctorales et développe de nombreuses collaborations scientifiques.

**12) LORRAINE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
LCSM – UMR 7555	74	6	28	6	4	30
LCM3B – UMR 7036	43	4	19	4	4	12
LPM – UMR 7556	97	10	35	15	11	26
LPMIA	59	4	24	5	5	21
<b>Total</b>	<b>273</b>	<b>24</b>	<b>106</b>	<b>30</b>	<b>24</b>	<b>89</b>

**12.1.) LABORATOIRE DE CHIMIE DU SOLIDE MINERAL – UMR 7555**

<http://www.lcsm.uhp-nancy.fr/lcsm2.htm#lcsm2>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 74, Chercheurs CNRS : 6, Chercheurs non CNRS : 28, ITA CNRS : 6, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 30

4 thématiques de Recherche : Chimie et Electrochimie du Solide, Matériaux à squelettes carbonés, Composés Métalliques et Oxydes, Corrosion et Thermodynamique

**12.2.) LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE ET DE MODELISATION DES MATERIAUX MINERAUX ET BIOLOGIQUES – UMR 7036**

<http://www.lcm3b.uhp-nancy.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 43, Chercheurs CNRS : 4, Chercheurs non CNRS : 19, ITA CNRS : 4, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 12

Le LCM3B, Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, UMR CNRS 7036, est un laboratoire de recherche associé à l'Université Henri Poincaré et au CNRS. 19 enseignants-chercheurs, 4 chercheurs CNRS, 9 techniciens et ingénieurs travaillent ensemble avec une douzaine de doctorants, des stagiaires post-doctoraux et des collègues invités pour développer et utiliser la cristallographie, la photocristallographie et la diffraction des rayons X dans des secteurs scientifiques variés allant de la cristallographie mathématique à la biocristallographie, incluant les matériaux moléculaires, les complexes à transferts de charge, les composés moléculaires magnétiques, les structures composites et les matériaux piézo et ferro-électriques, le tout en utilisant les ressources du laboratoire ou de synchrotrons. Le LCM3B a participé à la promotion et est maintenant très impliqué dans la construction de la ligne "Crystal" à SOLEIL.

**12.3.) LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX – UMR 7556**

<http://www.lpm.u-nancy.fr/>

Les thèmes de recherche

- Surfaces et spectroscopies
- Nanostructures magnétiques
- Nanostructures luminescentes
- Matériaux à propriétés thermoélectriques
- Plasticité des matériaux inorganiques
- Polymères et composites
- Physique statistique

**12.4.) LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MILIEUX IONISES ET APPLICATIONS – UMR CNRS 7040**

<http://www.lpmi.uhp-nancy.fr/lpmi/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 59 Chercheurs CNRS : 4, Chercheurs non CNRS : 24, ITA CNRS : 5, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 21

## Les thèmes de recherche

- Caractérisation de la turbulence par des techniques  $\mu$ -ondes
- Études des diffusions Raman et Brillouin stimulées
- Codes gyrocinétiques
- GDR propulsion à plasma pour les systèmes spatiaux
- Interaction Plasma/Paroi ITER
- Nanomatériaux par PVD magnétron sous ultra vide
- Dépôts de matériaux carbonés par MPACVD : CNx, et Nano-Types de carbone
- Dépôt de couches minces à propriétés spécifiques
- Dispositif à ondes élastiques
- Nanosciences

**13) MIDI – PYRENEES :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
CEMES – UPR 8011	155	41	31	34	6	43
CIRIMAT – UMR5085	145	14	37	14	20	60
LCC – UPR 8241	178	42	31	39	8	58
LIMRCP- UMR 5623	57	15	12	5	4	21
<b>Total</b>	<b>535</b>	<b>112</b>	<b>111</b>	<b>92</b>	<b>38</b>	<b>182</b>

**13.1.) CENTRE D'ELABORATION DE MATERIAUX ET D'ETUDES STRUCTURALES – UPR CNRS 8011**

<http://www.cemes.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 155, Chercheurs CNRS : 41, Chercheurs non CNRS : 31, ITA CNRS : 34, ITA non CNRS : 6, Non permanents : 43

Les thèmes de recherche sont les suivants

- Chimie des Matériaux Inorganiques :
- NanoSciences :
- Groupe Matériaux Cristallins sous Contrainte "MC2"
- Groupe Nanomatériaux "nMat"

### **13.2.) CENTRE INTERUNIVERSITAIRE DE RECHERCHE ET D'INGENIERIE DES MATERIAUX - UMR CNRS 5085**

<http://www.cirimat.cnrs.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 145, Chercheurs CNRS : 14, Chercheurs non CNRS : 37, ITA CNRS : 14, ITA non CNRS : 20, Non permanents : 60

Le CIRIMAT développe des recherches pluridisciplinaires concernant toutes les grandes familles de matériaux (métaux et alliages, céramiques, polymères, composites) depuis leur conception, jusqu'à leur comportement en service.

Les recherches menées au CIRIMAT portent sur les grandes familles de matériaux (métaux, alliages, céramiques, polymères, composites) et des solides à fort rapport surface/volume (films et nanoparticules), avec un intérêt particulier pour l'étude de la réactivité des surfaces, des interfaces, et de la dynamique de chaînes macromoléculaires :

- Poudres, nanomatériaux, nanocomposites
- Couches fonctionnelles, revêtements de protection, procédés de dépôt
- Réactivité des surfaces, structure-mécanique-environnement
- Lois de comportement des polymères, vieillissement, composites organiques

### **13.3.) LABORATOIRE DE CHIMIE DE COORDINATION – UPR CNRS 8241**

<http://www.lcc-toulouse.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 178, Chercheurs CNRS : 42, Chercheurs non CNRS : 31, ITA CNRS : 39, ITA non CNRS : 8, Non permanents : 58

Un potentiel humain qualifié de plus de 200 personnes pour la formation par la recherche (près de 100 pré et post-doctorants) et un partenariat privilégié avec de nombreuses entreprises publiques et privées, en France et dans le monde.

Le LCC de Toulouse est un laboratoire propre du CNRS, créé en 1974 dont le fonctionnement s'apparente à celui d'un véritable institut constitué, à ce jour, de 14 équipes de recherche et de services scientifiques et techniques de grande valeur. L'organisation et la gestion du laboratoire repose en partie sur l'expertise de groupes de travail, composés de chercheurs et d'ITA, auprès de l'équipe de direction. Ces GT œuvrent dans des domaines variés : budget, sécurité, communication, locaux, développement durable. La dynamique propre de la Science ainsi que les divers mouvements de personnels scientifiques et techniques, le départ et l'arrivée de nouvelles équipes de recherche ont conduit ce laboratoire à, sans cesse, faire évoluer ses structures et sa stratégie scientifique au cours de plus de 30 années qui se sont écoulées depuis sa création.

La thématique centrale sur laquelle s'appuie la politique scientifique du Laboratoire de Chimie de Coordination, s'intitule : Synthèse et Réactivité en Chimie de Coordination et en Hétérochimie.

Autour de cette thématique centrale trois grandes lignes de force précisent les directions de recherche vers les interfaces avec les autres disciplines, Chimie fine et catalyse à l'interface avec le génie des procédés, Matériaux moléculaires à l'interface avec la physique, Chimie bioinorganique et rôle des métaux en biologie à l'interface avec les sciences de la vie...

**13.4.) LABORATOIRE INTERACTIONS MOLECULAIRES ET REACTIVITE CHIMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE – UMR CNRS 5623**

<http://imrcp.ups-tlse.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 57, Chercheurs CNRS : 15, Chercheurs non CNRS : 12, ITA CNRS : 5, ITA non CNRS : 4, Non permanents : 21

Les Systèmes Moléculaires Organisés ou SMO résultent de l'auto organisation de molécules induisant un ordre à longue distance, à l'échelle supramoléculaire. Cette auto organisation repose en revanche sur des interactions dites " faibles " à courte distance (non-covalentes) comme les interactions pi - pi, les liaisons hydrogènes, les interactions de Van der Waals, les liaisons métal-ligands, les interactions ioniques ou encore l'effet hydrophobe.

**14) PAYS DE LA LOIRE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
IMJR	136	21	39	20	13	43
<b>Total</b>	<b>136</b>	<b>21</b>	<b>39</b>	<b>20</b>	<b>13</b>	<b>43</b>

**14.1.) INSTITUT DES MATERIAUX JEAN ROUXEL - LABORATOIRE DE CHIMIE DES SOLIDES (Nantes) – UMR CNRS 6502**

<http://www.cnrs-imn.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 136, Chercheurs CNRS : 21, Chercheurs non CNRS : 39, ITA CNRS : 20, ITA non CNRS : 13, Non permanents : 43

Les activités de recherche s'articulent à la fois sur:

- i) la synthèse de matériaux nouveaux,
- ii) l'étude et l'optimisation de leurs propriétés,
- iii) leur mise en applications,
- iv) le développement de méthodes nouvelles d'analyse.

**15) NORD – PAS DE CALAIS :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
IEMN – UMR 8520	458	41	120	39	33	225
<b>Total</b>	<b>458</b>	<b>41</b>	<b>120</b>	<b>39</b>	<b>33</b>	<b>225</b>

**15.1.) INSTITUT D'ELECTRONIQUE, DE MICROELECTRONIQUE ET DE NANOTECHNOLOGIE – UMR CNRS 8520**

<http://www.iemn.univ-lille1.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 458, Chercheurs CNRS : 41, Chercheurs non CNRS : 120, ITA CNRS : 39, ITA non CNRS : 33, Non permanents : 225

Les informations issues du site internet indiquent d'autres effectifs : Effectif total : 528 personnes, 237 permanents dont 163 Chercheurs /Enseignants-chercheurs, 123 Enseignants, 40 CNRS, 74 Ingénieurs et Techniciens, 291 non permanents dont 140 Doctorants, 34 Post doc, 47 Masters, 5 Professeurs invités, 42 Stagiaires, 23 Contrats à durée déterminée

L'objectif de l'IEMN était de regrouper dans une structure unique l'essentiel de la Recherche régionale dans un domaine allant de la physique aux applications de l'Electronique et de créer ainsi dans le Nord-Pas de Calais un Institut de taille européenne.

Grâce à ses équipements de pointe, l'Institut offre aujourd'hui tous les moyens requis pour permettre à ses quelques 200 permanents et 100 doctorants de mener une recherche de haut niveau en physique des matériaux et des nanostructures, microtechnologies et microsystèmes, composants microélectroniques et microondes, circuits RF et microondes, communications numériques, optoélectronique et circuits photoniques, acoustique ainsi qu'en capteur et en instrumentation microondes et ultrasonore.

Rassembler dans une même structure physiciens et électroniciens, faire travailler ensemble des chercheurs ayant des cultures, des démarches et des motivations différentes, construire une continuité de connaissances allant des problèmes fondamentaux aux applications fait aujourd'hui notre spécificité.

**15.2.) LABORATOIRE DE CRISTALLOCHIMIE ET PHYSICOCHIMIE DU SOLIDE**

Ce laboratoire a été intégré au sein de l'IEMN

**16) PICARDIE :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
LCRS – UMR 6007	47	4	13	2	6	22
<b>Total</b>	<b>47</b>	<b>4</b>	<b>13</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>22</b>

**16.1.) LABORATOIRE DE REACTIVITE ET DE CHIMIE DES SOLIDES (Amiens) – UMR 6007**

<http://www.u-picardie.fr/labo/lrcs/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 47, Chercheurs CNRS : 4, Chercheurs non CNRS : 13, ITA CNRS : 2, ITA non CNRS : 6, Non permanents : 22

L'activité du groupe de recherche se situe dans le domaine de la chimie et physico-chimie du solide.



**17) PROVENCE – ALPES – COTE D'AZUR :**

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
LSFC - FRE 2770	1	1	0	0	0	0
CRMC-N – UPR 7251	120	28	34	29	5	24
MDRE – UMR 6121	47	4	19	5	6	13
<b>Total</b>	<b>168</b>	<b>33</b>	<b>53</b>	<b>34</b>	<b>11</b>	<b>37</b>

**17.1) LABORATOIRE DE SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DES CÉRAMIQUES (Cavaillon) FRE CNRS 2770**

Effectif du personnel présent dans l'unité : 1 Chercheurs CNRS : 1

**17.2.) CENTRE DE RECHERCHE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE ET DES NANOSCIENCES (CRMC-N) – UPR 7251**

<http://www.crmcn.univ-mrs.fr/index.php/index.html/>

Effectif du personnel présent dans l'unité : 120, Chercheurs CNRS : 28, Chercheurs non CNRS : 34, ITA CNRS : 29, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 24

Le CRM-CN, Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences, est une Unité Propre de Recherche du CNRS (UPR 7251) rattachée aux deux Universités d'Aix-Marseille II et III. Il compte environ 150 personnes (2/3 permanents, 1/3 visiteurs et doctorants).

Le CRM-CN se caractérise par des thématiques scientifiques pluridisciplinaires (émargeant à quatre départements du CNRS : SPM, SC, SPI, SDU) regroupées autour de quatre axes majeurs :

- Nanophysique et nanochimie
- Nanoélectronique
- Interfaces avec le vivant
- Mécanismes de croissance et physique des surfaces : approche multi-échelle

**17.3.) MATÉRIAUX DIVISÉS, REVÊTEMENTS, ÉLECTROCÉRAMIQUES (Marseille) – UMR CNRS 6121**

<http://www.up.univ-mrs.fr/madirel/>

Effectif du personnel présent dans l'unité : 47, Chercheurs CNRS : 4, Chercheurs non CNRS : 19, ITA CNRS : 5, ITA non CNRS : 6, Non permanents : 13

L'unité MADIREL développe son activité dans le domaine de la physico-chimie des matériaux inorganiques, essentiellement non métalliques.

Elle s'appuie sur l'étude thermodynamique et cinétique des matériaux divisés les synthèses de matériaux, l'étude de céramiques et conducteurs ioniques, le comportement à la corrosion de revêtements, l'électrochimie du solide.

- Adsorption par les matériaux poreux ou pulvérulents
- Elaboration de solides divisés, transformations thermiques
- Corrosion-Conduction ionique

## 18) RHONE – ALPES :

Laboratoire	Effectif	Chercheurs CNRS	Chercheurs non CNRS	ITA CNRS	ITA non CNRS	Non Permanents
LC – UMR 5182	59	15	10	8	2	24
C2P2 – UMR 5265	42	18	0	11	0	13
LPCML- UMR 5620	61	9	20	5	5	22
LPMCN – UMR 5586	87	13	35	7	9	23
LMI – UMR 5615	39	6	18	4	6	5(15)
LLN – UPR 2940	396	113	54	125	5	99
<b>Total</b>	<b>684</b>	<b>174</b>	<b>137</b>	<b>160</b>	<b>27</b>	<b>186</b>

### 18.1.) LABORATOIRE DE CHIMIE DE ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON (Lyon). UMR CNRS 5182

<http://www.ens-lyon.fr/web/nav/article.php?id=130>

**Effectif total** : 59 personnes, enseignant-chercheurs de l'ENS Lyon : 8, chercheurs CNRS : 15, enseignant-chercheurs de l'UCB Lyon 1 : 2 , ITA et ingénieurs : 8, secrétaires : 2, étudiants en thèse : 20, post-doctorants : 4Ce laboratoire combine un large spectre de compétences en chimie pour développer des recherches dans les domaines de la chimie moléculaire, des matériaux à propriétés spécifiques, de la modélisation théorique et de la structures des molécules complexes

### 18.2.) LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DE SURFACE / CHIMIE, CATALYSE, POLYMERES ET PROCEDES (C2P2) - UMR CNRS 5265

<http://www.cpe.fr/lcomsnew/>

[http://www.cpe.fr/fr2/labos/labos/dpt\\_chimie.html](http://www.cpe.fr/fr2/labos/labos/dpt_chimie.html)

**Effectif du personnel présent dans l'unité** : 42, Chercheurs CNRS : 18, ITA CNRS : 11, Non permanents : 13

Toute la problématique traitée au laboratoire LCOMS est donc de tenter de transférer à la catalyse hétérogène les concepts et les outils de la chimie moléculaire organométallique, en vue de créer

sur les surfaces des sites actifs, uniformes en structure, en nombre suffisamment élevé et dont les propriétés catalytiques pourront être décrites à l'aide des mécanismes de la catalyse homogène.

Cette problématique a amené le laboratoire à s'orienter dans deux directions complémentaires et parallèles que sont la chimie organométallique de surface d'une part et la catalyse d'autre part. La synergie entre ces deux axes du laboratoire pourrait être exactement la même que celle existant entre la chimie organométallique moléculaire d'une part et la catalyse homogène d'autre part.

### **18.3.) LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX LUMINESCENTS – UMR 5620**

<http://pcml.univ-lyon1.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 61, Chercheurs CNRS : 9, Chercheurs non CNRS : 20, ITA CNRS : 5, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 22

L'étude des propriétés fondamentales des matériaux pour l'optique constitue le thème de recherche fédérateur du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents. Les matériaux considérés sont essentiellement inorganiques.

### **18.4.) LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET NANOSTRUCTURES – UMR CNRS 5586**

<http://lpmcn.univ-lyon1.fr/v2/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 87, Chercheurs CNRS : 13, Chercheurs non CNRS : 35, ITA CNRS : 7, ITA non CNRS : 9, Non permanents : 23

L'organisation scientifique s'articule autour de 4 thèmes de recherche :

- Thème I : Liquides et Interfaces
- Thème II : Nanostructures Fonctionnelles, Nanomatériaux
- Thème III : Nanosources, Nanotechnologies
- Thème IV : Théorie et Modélisation

### **18.5.) LABORATOIRE DES MULTIMATERIAUX ET INTERFACES - UMR CNRS 5615**

<http://sierra.univ-lyon1.fr/lmi/LMI.htm>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 39 Chercheurs CNRS : 6 Chercheurs non CNRS : 18 ITA CNRS : 4 ITA non CNRS : 6 Non permanents : 5

Son activité principale concerne la conception, l'élaboration et la caractérisation de matériaux inorganiques multifonctionnels. Dans ce cadre, nous développons des stratégies de synthèse globales s'appuyant sur des compétences qui couvrent un nombre important d'aspects actuels de la science des matériaux.

Les trois grands axes de recherche sont :

- Conception et valorisation de nouveaux précurseurs moléculaires et de nouvelles molécules à propriétés spécifiques.
- Utilisation et maîtrise de méthodes d'élaboration non conventionnelles (sol-gel, pyrolyse de polymères précéramiques, CVD, épitaxies,...).

- Développement de méthodes de caractérisation des précurseurs et des matériaux, en particulier sous forme de couches minces, fibres, surfaces et interfaces.

#### **18.6.) LABORATOIRE LOUIS NEEL – UPR CNRS 2940**

<http://neel.cnrs.fr/>

**Effectif du personnel présent dans l'unité :** 396, Chercheurs CNRS : 113, Chercheurs non CNRS : 54, ITA CNRS : 125, ITA non CNRS : 5, Non permanents : 99

Situé sur le campus CNRS-UJF du polygone de Grenoble, l'Institut NÉEL bénéficie d'un environnement scientifique exceptionnel, l'Université Joseph Fourier, l'Institut Polytechnique de Grenoble, le CEA et les très grands instruments européens ILL, ESRF.

## **Annexe 3 : Rappels sur les aspects réglementaires et juridiques**

---

Il n'existe pas de dispositif réglementaire spécifique relatif à la protection des travailleurs exposés aux nanoparticules ou nanomatériaux. Cependant, cette absence ne signifie pas une absence totale d'obligations à lors de l'utilisation de ces produits.

De façon générale, les préoccupations en matière de sécurité des produits, utilisés dans un environnement de travail, sont prises en compte selon deux axes distincts, qui génèrent des obligations pesant tantôt sur les fabricants ou importateurs de ces produits, tantôt sur les employeurs dans les entreprises qui les mettent en œuvre.

Les nanoparticules ou nanomatériaux s'inscrivent dans cette logique d'approche.

### **Mise sur le marché dans un Etat membre de l'Union européenne : les obligations des fabricants, importateurs ou fournisseurs**

Ces obligations résultent de règlements européens, ou de la transposition en droit interne de directives communautaires. Leurs objectifs sont de favoriser la réalisation d'un marché intérieur par l'harmonisation des règles présidant à la mise sur le marché de substances ou produits dans les Etats membres. Cette harmonisation est établie en recherchant le niveau le plus élevé de garanties en matière de santé et de sécurité.

Ce dispositif réglementaire n'a donc pas pour objet essentiel d'assurer la protection des travailleurs exposés aux produits, mais il y contribue, en fixant des obligations d'informations sur ces produits et les risques qu'ils comportent lors de leur mise en œuvre.

### **REACH (Registration, Evaluation and Authorization of CHemicals)**

Le règlement (CE) n°1907/2006 du 18 décembre 2006, entré en vigueur le 1er juin 2007, fixe les obligations qui s'imposent désormais aux fabricants (ou importateurs au sein de l'Union) de substances ou préparations chimiques non concernées par une réglementation spécifique déjà existante (sont ainsi exclus les biocides, pesticides, substances radioactives, additifs alimentaires ou les médicaments qui sont visés par des obligations réglementaires particulières).

Il ne s'agit pas ici de présenter, en détails, ce nouveau dispositif qui a déjà fait l'objet d'analyses et de présentations nombreuses, mais plutôt de souligner son impact prévisible à l'égard de la santé et de la sécurité des travailleurs.

On rappellera que REACH vise à améliorer les connaissances disponibles sur les substances chimiques, le système existant jusqu'alors, et fondé sur une évaluation des produits mis sur le marché par les Autorités des Etats membres, ayant montré ses limites.

Il s'agit désormais de faire peser sur les fabricants eux-mêmes – et non sur les seules Autorités – la charge de l'évaluation des risques et la preuve de la possibilité de fabriquer et d'utiliser les produits sans risques pour la santé humaine et l'environnement.

Le règlement impose ainsi :

- un enregistrement obligatoire des substances (produites à 1 tonne au moins par an), qu'elles soient destinées à être utilisées en l'état ou incorporées à des préparations. Les substances nouvelles destinées à une première mise sur le marché devront être

enregistrées avant cette mise sur le marché ; les substances déjà existantes feront l'objet d'un enregistrement progressif, programmé jusqu'en 2018 ;

- une évaluation « ciblée » de certaines substances, réalisée par les autorités des Etats membres selon un programme d'actions ;
- un inventaire des classifications et étiquetages des substances dangereuses ;
- un système d'autorisation temporaire pour certaines substances préoccupantes (très persistantes et très bio-accumulables, CMR,...), accordée en fonction de la maîtrise des risques associés à une utilisation précise de la substance considérée et des possibilités (ou non) de la remplacer par une autre substance pour cette utilisation ;
- la remise à l'utilisateur d'une substance ou d'une préparation, par le fournisseur, d'une Fiche de Données de Sécurité (FDS) permettant de disposer des informations utiles à la prévention des risques pour la santé ou l'environnement lors de la mise en œuvre du produit. Le règlement reprend (et remplace) ici une obligation qui était jusqu'alors édictée par des directives transposées en droit interne (directives 91/155/CEE modifiée et article 14 de la directive 99/45/CEE modifiée).

### **Conséquences de ces obligations en matière de prévention des risques professionnels.**

Si, comme énoncé précédemment, ce dispositif n'a pas pour objectif principal ou unique de garantir la santé et la sécurité des travailleurs (d'autres dispositifs réglementaires y pourvoient), son impact en matière de prévention des risques professionnels devrait cependant être effectif, notamment si l'on considère deux points essentiels :

- les obligations édictées par le nouveau règlement REACH devraient induire une meilleure connaissance des risques liés aux substances mises sur le marché.  
L'obligation d'enregistrement devrait contribuer à cette amélioration, même si la prise en compte de toutes les substances (et donc de connaissances disponibles pour l'ensemble des produits mis sur le marché) n'interviendra qu'en 2018 ;
- pour les substances produites à raison de 10 tonnes par an au moins, l'évaluation exigée du producteur le conduira à établir un rapport sur la sécurité chimique. Ce rapport comportera notamment une indication du niveau maximum d'exposition à la substance sans effet pour l'homme. Lorsque la substance est dangereuse, il comportera également des scénarii d'exposition, en fonction de son utilisation, et les mesures de prévention préconisées pour que, lors de l'utilisation, l'exposition effective puisse être ramenée en deçà du niveau d'exposition maximum sans effet pour l'homme.  
Ces informations devront être reportées dans la FDS, pour ce qui concerne le niveau d'exposition maximal, et en annexe de cette FDS pour les scénarii d'exposition.

A l'évidence, ces éléments devraient apporter des informations précieuses pour l'employeur lors de l'évaluation des risques qu'il doit réaliser dans son établissement.

## Utilisation des nanomatériaux et maîtrise des risques liés aux nanomatériaux en milieu de travail : les obligations des employeurs

La mise en œuvre de mesures destinées à garantir la santé et la sécurité des salariés au travail relève de la responsabilité de l'employeur.

Le dispositif réglementaire existant est issu de la transposition, en droit interne, de directives communautaires. C'est la directive 89/391/CEE, appelée directive-cadre, transposée en droit français par la loi n°91-1414 du 31 décembre 1991, qui fonde l'ensemble de l'édifice législatif et réglementaire en matière de santé et de sécurité au travail.

Comme sa dénomination le laisse supposer, cette directive a établi un « cadre » général pour la prévention des risques professionnels dans l'entreprise, et notamment<sup>1</sup> :

- elle pose le principe d'une obligation générale de sécurité, qui incombe au chef d'établissement, et prévoit qu'il lui appartient de prendre « les mesures nécessaires pour assurer la sécurité et protéger la santé physique et mentale des travailleurs » ;
- elle énumère des « principes généraux de prévention » (parmi lesquels le principe de suppression du risque ou de substitution d'un produit dangereux par un produit moins ou pas dangereux) qui doivent guider le chef d'établissement dans le choix des mesures qu'il met en œuvre.

Ces principes invitent l'employeur à s'inscrire dans une démarche globale de prévention et d'amélioration continue de la protection des travailleurs.

Des directives « particulières » déclinent ces principes pour les appliquer à la prévention de risques spécifiques (risque chimique, risque biologique, risques liés aux manutentions manuelles, à l'utilisation des équipements de travail, ...).

La caractéristique essentielle de cette approche réglementaire réside dans le fait qu'elle a contraint les Etats membres à passer, en matière de santé et de sécurité au travail, d'une réglementation prescriptive, fondée sur des obligations de moyens, à une réglementation formulée en termes d'objectifs à atteindre.

Ainsi, cette nouvelle approche invite le chef d'établissement (ou son délégataire) à édicter- le cas échéant en complément des exigences réglementaires minimales prévues par le Code du travail - ses propres consignes, fondées sur son évaluation des risques, sa connaissance de son entreprise et des salariés qui y collaborent, ainsi que sur l'état des techniques et connaissances scientifiques disponibles.

### **L'obligation générale de sécurité et l'évaluation des risques**

Dans toute la mesure du possible, les risques doivent être évités. Pour ceux qui subsistent, l'évaluation des risques constitue la clé de voûte de la démarche de prévention que doit mettre en œuvre l'employeur, dans la perspective de satisfaire son obligation générale de sécurité et d'atteindre l'objectif que la loi lui a fixé : garantir la santé et la sécurité des salariés.

Régulièrement renouvelée, elle doit permettre la prise en compte de nouveaux risques, de connaissances nouvelles concernant un risque existant ou de techniques ou procédés plus sûrs.

---

<sup>1</sup> Ces éléments de la directive 89/391/CEE, transposée en droit français par la loi 91-1414 du 31 décembre 1991, figurent à l'article L. 230-2 du code du travail.



Sur ce point, la Cour de Justice des Communautés Européennes a d'ailleurs eu l'occasion de rappeler, dans un arrêt du 15 novembre 2012, que « les risques professionnels devant faire l'objet d'une évaluation par les employeurs ne sont pas déterminés une fois pour toutes, mais évoluent constamment en fonction, notamment, du développement progressif des conditions de travail et des recherches scientifiques en matière de risques professionnels ».

Appliquée aux nanomatériaux et aux nanoparticules, cette obligation d'évaluation des risques supposera une prise en compte, par l'employeur, des connaissances disponibles en fonction des produits qu'il mettra en œuvre.

Sur ce point, l'apport de REACH, tel qu'évoqué ci-dessus, est indéniable, sous réserve cependant, de parvenir à rendre accessible à tous les chefs d'établissements (y compris TPE et PME) les informations disponibles. A cet égard, la FDS et les éléments qu'elle comporte devraient apporter aux employeurs une partie des informations utiles.

**Il conviendra toutefois ici de souligner que les évaluations menées par les fabricants, y compris les scénarii d'exposition annexés, le cas échéant, aux FDS, et les mesures de prévention subséquentes qui y sont préconisées, ne sauraient dispenser les chefs d'établissement de procéder à leur propre évaluation des risques.**

Cette évaluation des risques devra être menée même si les informations disponibles sont peu nombreuses (ce sera le cas, notamment, lors de l'exposition à des produits de dégradation apparus au cours du procédé et non concernés par les obligations du règlement REACH) ; elle devra être renouvelée régulièrement, particulièrement pour tenir compte de l'évolution des connaissances et des techniques disponibles.

C'est à partir des informations dont il dispose (quelles que soient leur nature et leur exhaustivité), compte tenu des dangers et des risques prévisibles liés aux substances mises en œuvre mais aussi de l'interaction entre l'ensemble des risques présents, que l'employeur devra définir, sous sa responsabilité, les mesures de prévention à mettre en œuvre.

### **L'obligation de déterminer les mesures appropriées de prévention**

Sur le fondement de son évaluation, l'employeur devra définir des mesures de prévention afin de satisfaire l'obligation légale qui lui incombe de garantir la santé et la sécurité de ses salariés.

Les dispositifs réglementaires, issus de la transposition en droit français des directives particulières (au sens de la directive-cadre) relatives aux risques liés à l'exposition à des agents chimiques ou à des agents cancérigènes ou mutagènes, lui apportent, sur ce point, quelques précisions.

Lorsque l'évaluation des risques n'a pas révélé d'exposition possible des travailleurs à des agents cancérigènes, l'employeur qui met en œuvre des agents chimiques devra respecter les prescriptions prévues aux articles R.231-54 et suivants du code du travail, relatifs à la prévention du risque chimique. L'exposition des salariés à des CMR requiert la mise en œuvre de mesures de prévention édictées aux articles R.231-56 et suivants.

Il ne saurait être ici question de procéder à un inventaire exhaustif de ces dispositions et on pourra se reporter utilement au code du travail ou à des documents complets de présentation de cette réglementation (cf. Edition INRS, TJ 23). On retiendra que ces dispositions du code du travail portent adaptation des principes généraux de prévention à la prévention des risques liés aux agents chimiques ou aux CMR et prévoient notamment :

---

<sup>2</sup> Affaire C-49/00, Commission c/Italie, (point 13 de l'arrêt).

- **de réduire le risque au minimum lorsqu'il est impossible de le supprimer.** A cet effet, la première mesure envisageable sera de substituer un agent chimique dangereux ou CMR pour le remplacer par un agent ou un procédé pas ou moins dangereux. Sur ce point, au moins pour ce qui concerne les nanomatériaux ou nanoparticules qui feront l'objet, au titre des substances préoccupantes, de la procédure d'autorisation prévue par le règlement REACH, les fabricants apporteront aux employeurs des éléments quant aux solutions de substitution envisageables en fonction des utilisations. Là encore, il convient de souligner que les obligations qui pèsent sur les fabricants et fournisseurs aux termes de REACH n'exonèrent pas l'employeur de ses propres obligations et qu'il lui appartiendra de rechercher, lui aussi, d'éventuelles solutions de substitution et ce pour tous les produits dangereux.

Lorsque la substitution n'est pas possible, d'autres mesures, consistant à réduire l'exposition des salariés aux risques, devront être étudiées (réduction de la durée d'exposition, réduction du nombre de travailleurs exposés – sous réserve de tenir compte des risques encourus par un travailleur isolé -, mise en œuvre de procédures de travail adéquates assurant la sécurité lors de la manutention, du stockage et du transport au poste des produits, etc..).

Lorsque la substitution d'un agent CMR est impossible, sa production et son utilisation devront avoir lieu en système clos, et, si le recours à un système clos se révèle impossible, l'employeur devra veiller à réduire le risque à un niveau aussi bas qu'il est techniquement possible.

- **de mettre en œuvre des mesures de protection collective appropriée, en priorité sur des mesures de protection individuelle.** Les mesures ainsi définies seront à la fois organisationnelles et techniques. Une organisation appropriée du stockage ou l'isolement des produits incompatibles devront guider les actions de prévention des risques d'incendie ou d'explosion, liés à la présence de concentrations dangereuses de substances inflammables ou de quantités dangereuses de substances chimiques instables. De même, l'organisation du travail et des flux de circulation dans l'établissement devront être conçus de telle sorte que l'accès aux locaux où sont utilisés les agents dangereux soit limité aux salariés dont la mission exige une présence effective dans ces locaux ; une signalisation appropriée permettra de rappeler ces restrictions ou interdiction d'accès. Les installations de ventilation et les appareils de protection collective, adaptés aux risques évalués, devront être régulièrement vérifiés et maintenus en état de fonctionnement. La concentration des agents chimiques dans l'atmosphère des locaux de travail devra être régulièrement contrôlée et les valeurs limites, lorsqu'elles existent, respectées. Sur ce point, on rappellera que, nonobstant les valeurs limites existantes pour certaines substances précises, les concentrations moyennes en poussières totales et alvéolaires<sup>3</sup> de l'atmosphère inhalée par un travailleur, évaluée sur une période de huit heures, ne doivent pas dépasser respectivement 10 et 5 milligrammes par mètre cube d'air.
- **de mettre en œuvre, le cas échéant, des moyens de protection individuelle.** En complément des mesures de protection collective, et en fonction du risque résiduel existant, l'employeur mettra à disposition des salariés des équipements de protection individuelle appropriés et veillera à leur entretien.
- **d'assurer l'information et la formation des salariés exposés.** Les salariés devront recevoir une formation à la sécurité appropriée au poste qu'ils occupent et une

---

<sup>3</sup> Une poussière totale est une particule solide dont le diamètre aérodynamique est au plus égal à 100 micromètres ou dont la vitesse de chute dans les conditions normales de température est au plus égale à 0,25 mètre par seconde. Une poussière alvéolaire est une poussière susceptible d'atteindre les alvéoles pulmonaires.

information adaptée sur les précautions à prendre pour leur sécurité, les règles d'hygiène à respecter (notamment ne pas manger ou boire dans les locaux où sont utilisés les produits dangereux), les prescriptions d'utilisation des EPI éventuels et les consignes à respecter.

Le règlement REACH, comme le code du travail, prévoient qu'ils doivent avoir accès aux informations données par les FDS.

Reste que la mise à disposition de ces FDS ne saurait, à elle seule, garantir une information suffisante ; l'employeur doit, en outre, établir, pour chaque poste ou situation de travail, une notice indiquant les dispositions prises pour prévenir les risques, les règles d'hygiène applicables et, selon les circonstances, les règles d'utilisation des équipements de protection collective et des équipements de protection individuelle.

De même, les salariés devront recevoir des informations régulièrement actualisées sur les agents chimiques dangereux mis en œuvre dans l'établissement (nom des agents, risques, existence éventuelle de valeurs limites, ...).

Le dispositif réglementaire prévu par les articles R.231-54 et suivants et R.231-56 et suivants guide ainsi l'employeur dans la définition et le choix des mesures de prévention qu'il met en œuvre.

Il importe cependant d'insister sur un point : l'employeur est, on l'a vu, débiteur d'une obligation générale de sécurité qui lui fixe un objectif à atteindre (la santé et la sécurité des salariés). Le respect des prescriptions réglementaires doit l'aider dans sa démarche mais ce respect ne constitue ni une fin en soi, ni une garantie absolue d'atteinte de cet objectif.

Dès lors, il ne s'agit plus seulement de veiller au strict respect de prescriptions réglementaires précises mais de rechercher et de définir les moyens qui, dans le contexte particulier d'une entreprise, vont permettre de préserver la santé et la sécurité des salariés.

Il appartient au chef d'établissement, à l'aide des connaissances disponibles, et en fonction de l'évolution des techniques, de compléter, en tant que de besoin, les prescriptions minimales du code du travail par des règles qu'il détermine. La nécessité de pouvoir s'appuyer sur des règles de bonnes pratiques s'inscrit dans ce cadre.

A l'évidence, cet édifice réglementaire, en même temps qu'il renforce son pouvoir à l'égard de la santé et de la sécurité des salariés, accroît la responsabilité du chef d'établissement en ce domaine.

### **La responsabilité de l'employeur**

Plus encore que la judiciarisation et la volonté de répression accrue, le nouveau contexte réglementaire explique sans doute que la responsabilité des employeurs, à l'égard de la santé et de la sécurité des salariés, soit plus souvent recherchée, et retenue.

La réglementation prescriptive qui prévalait autrefois exigeait de lui un strict – mais simple – respect d'obligations de moyens précises ; la nouvelle approche lui fixe un objectif à atteindre et lui accorde une grande latitude dans le choix des mesures à mettre en œuvre pour atteindre cet objectif. Libre de ses choix, il devra, le cas échéant, en répondre, les expliquer et les justifier.

La responsabilité de l'employeur à l'égard de la santé et de la sécurité des salariés relève de deux mécanismes distincts : la responsabilité pénale, d'une part, la responsabilité civile, d'autre part.

- **la responsabilité pénale**

La responsabilité pénale est un mécanisme de répression qui vise à punir l'auteur (personne physique ou personne morale) d'une infraction.

En matière de santé et de sécurité au travail, les principales infractions sont définies par le Code du travail (et les textes pris pour son application) ou par le Code pénal, pour ce qui concerne les infractions d'atteintes involontaires aux personnes.

### **Les infractions définies par le code pénal**

Les infractions d'atteintes involontaires aux personnes sont constituées notamment des *délits d'homicide involontaire, délits de blessures involontaires, et contraventions de blessures involontaires*.

La qualification de l'infraction retenue (délit ou contravention) dépendra certes de la gravité des faits qui sont à l'origine des dommages corporels, mais aussi des conséquences de ces faits.

Ainsi, un accident mortel qui trouverait son origine dans un manquement à une obligation de sécurité pourrait entraîner des poursuites pour délit d'homicide involontaire (passible d'une peine pouvant aller jusqu'à 3 ans de prison et 45.000 euros d'amende), le même manquement n'étant passible que d'une contravention de 5<sup>ème</sup> classe (passible seulement d'une peine d'amende de 1.500 euros au plus) si l'accident n'a entraîné qu'une incapacité totale de travail inférieure ou égale à trois mois.

En outre, depuis 1994, le code pénal a marqué une volonté de réprimer plus sévèrement les atteintes à la santé et à la sécurité des personnes (était notamment visée, dans l'esprit du législateur, la répression des manquements en matière de sécurité au travail).

Ainsi, lorsque les dommages trouvent leur origine dans un *manquement délibéré* aux règles de sécurité, les peines prévues sont aggravées.

De même, un nouveau délit d'atteinte involontaire a été créé par ce code ; c'est le *délit de mise en danger d'autrui* dont l'un des objectifs revendiqués était d'inciter les chefs d'entreprise à améliorer la sécurité des salariés.

Ce délit réprime toute *violation manifestement délibérée d'une obligation particulière de sécurité ou de prudence imposée par la loi ou le règlement, qui expose autrui à un risque de mort ou de blessures pouvant entraîner une mutilation ou une infirmité permanente*.

Ce délit peut donc être constitué en l'absence de tout dommage corporel puisqu'il s'agit ici de réprimer la « création » d'une situation dangereuse.

Toute personne, physique ou morale, auteur d'une infraction prévue et réprimée par le code pénal, pourra être poursuivie ; de même, tous les co-auteurs d'une infraction pourront être simultanément poursuivis.

Ainsi, en matière de santé et de sécurité au travail, la responsabilité de l'employeur, celle de l'entreprise, mais aussi celle de tous ceux (salariés, cadres) qui ont concourus aux dommages, pourra être recherchée.

## Les infractions définies par le code du travail

Les infractions définies par le code du travail (ou les textes pris pour son application) visent des *faits précis ou des manquements à des obligations précisément définies*.

Il n'est *pas toujours nécessaire que ces infractions aient occasionné des dommages* (atteintes corporelles, par exemple) pour que les infractions soient constituées ; elles peuvent l'être du seul fait du non-respect d'une règle.

Ainsi, par exemple, l'absence de formation à la sécurité, que l'employeur doit dispenser à tout salarié pour notamment l'informer des risques particuliers qu'il encourt à son poste et des moyens qu'il doit utiliser pour s'en protéger, ou pour le former au port d'équipements de protection individuelle, constitue un manquement à une obligation édictée par le code du travail ; en l'absence de tout accident, ce manquement pourra être sanctionné.

Tandis que le code pénal constitue le fondement d'une responsabilité cumulative (plusieurs personnes, physique ou morale, peuvent être poursuivies en même temps), le code du travail fonde une responsabilité pénale alternative : seul l'employeur, sur qui pèsent les obligations édictées par le code, pourra être poursuivi.

Il pourra cependant s'exonérer de sa responsabilité en déléguant ses pouvoirs et c'est alors le délégataire qui devra veiller personnellement à la bonne application des règles et devra, le cas échéant, répondre des manquements.

Ainsi, en même temps que son pouvoir, c'est sa responsabilité, notamment pénale, que l'employeur transfère au délégataire.

Eu égard à l'importance des responsabilités ainsi confiées, le juge appréciera, pour chaque cas d'espèce, la réalité matérielle de la délégation invoquée en fonction, notamment, de la *compétence, de l'autorité et des moyens dont dispose le délégataire*.

On notera qu'aucun formalisme particulier n'est exigé pour établir une délégation. Même si l'écrit peut être conseillé, il n'est nullement indispensable et, a contrario, l'existence d'un écrit sera insuffisante pour établir la réalité d'une délégation

- **La responsabilité civile**

La responsabilité est un mécanisme de réparation qui permet l'indemnisation de la victime d'un dommage.

En matière d'accidents du travail et de maladies professionnels, c'est un régime spécifique, dérogatoire du droit commun, qui préside à l'indemnisation des victimes.

Ce régime, créé en 1898, pose le principe d'une responsabilité pour risque – et non pour faute, assorti toutefois d'une possibilité d'indemnisation complémentaire en cas de faute inexcusable de l'employeur.

## Le principe : responsabilité pour risque et immunité civile de l'employeur

Tout salarié, victime d'un accident du travail ou d'une maladie professionnelle, peut prétendre à une indemnisation forfaitaire, qui lui est directement versée par sa Caisse primaire d'assurance maladie, grâce aux cotisations d'assurance obligatoire AT/MP acquittées par l'employeur.

Cette indemnisation lui sera versée, sans qu'il y ait lieu de rechercher si une faute quelconque, imputable à l'employeur ou au salarié lui-même, est à l'origine du dommage.

En contrepartie de cette réparation forfaitaire et automatique, le salarié ne peut exercer aucun recours à l'encontre de son employeur, dans le but notamment d'obtenir une indemnisation complémentaire.

L'indemnisation accordée au salarié ne correspond cependant pas à une réparation intégrale de son préjudice ; les préjudices extrapatrimoniaux (*pretium doloris*, ...) ne sont notamment pas pris en compte.

### **L'indemnisation complémentaire : responsabilité pour faute inexcusable**

En complément du mécanisme de responsabilité pour risque, le code de la sécurité sociale prévoit une possibilité d'indemnisation complémentaire du salarié, fondée sur l'existence d'une faute *inexcusable* de l'employeur.

La notion de faute inexcusable est caractérisée désormais par les critères retenus par la Chambre sociale de la Cour de cassation à l'occasion d'une série d'arrêts rendus le 28 février 2002.

Aux termes de ces arrêts, constitue une faute, tout manquement de l'employeur à *l'obligation de sécurité de résultat* à laquelle il est tenu envers le salarié, ce en vertu du contrat de travail qui les unit.

Ce manquement a le caractère *d'une faute inexcusable*, au sens de l'article L.452-1 du code de la sécurité sociale, " lorsque l'employeur avait ou aurait du avoir conscience du danger auquel était exposé le salarié, et qu'il n'a pas pris les mesures nécessaires pour l'en préserver."

De façon générale la faute inexcusable ne s'assimile pas à la faute pénale.

En cas d'accident du travail ou de maladie professionnelle, si l'employeur poursuivi par les juridictions pénales est relaxé, cela n'empêche pas les tribunaux du contentieux de la sécurité sociale de rechercher les éléments constitutifs d'une faute inexcusable. Cette possibilité a été, au demeurant, clairement rappelée par la loi du 10 juillet 2000 relative aux délits non intentionnels.




L'existence d'une faute inexcusable de l'employeur constitue une exception au principe de réparation forfaitaire des accidents du travail qui ne compense que la perte de salaire de la victime, la prise en charge des soins et la diminution de la capacité de travail. Elle permet à la victime d'obtenir une majoration de sa rente et une réparation complémentaire du préjudice subi.

La majoration de la rente d'incapacité allouée est payée par la caisse primaire d'assurance maladie qui en récupère le montant auprès de l'employeur.







## Annexe 4 : Liste d'équipements opérationnels de caractérisation de l'atmosphère d'exposition vis-à-vis des nanoparticules

### Mesure du nombre total de particules

<i>Technique :</i> <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	<b>Commande Numérique par Calculateur (CNC) Portable</b> Nombre TSI "P-Track" 15 – 500 nm; Maxi 5 <sup>E</sup> 5 part/mL 2	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Très pratique à transporter, bonne sensibilité, prix faible - Non sélectif, remplissage réservoir alcool	
<i>Technique :</i> <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	<b>CNC transportable</b> Nombre GRIMM, TSI 3 – 1 000 nm ; Maxi 1 <sup>E</sup> 7 part/mL 2, 3, 4, 5	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Très sensible, possibilité utilisation d'eau - Non sélectif, remplissage réservoir	
<i>Technique :</i> <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	<b>Electromètre</b> Nombre, surface totale GRIMM, TSI "TSI Nsam" 2 – 5 000 nm; Maxi 1 <sup>E</sup> 7 part/mL 2, 3, 4, 5	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Extrêmement sensible, possibilité mesure directe de la surface des particules - Non sélectif, susceptible à l'encrassement	





**Mesure du spectre particulaire**

<i>Technique :</i> <i>Paramètres mesurés :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	Compteur optique Nombre et diamètre optique PMS, Grimm, TSI, Climet, Malvern, ... 80 – 1 000 nm; maxi 1 <sup>E</sup> 4 part/mL 2,3,4,5	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Peut être avantageusement utilisé pour des particules > 80 nm, - Utilisation en salle blanche car limité en concentration maxi, ou dilution de l'air	
<i>Technique :</i> <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	Switching Mode Power Supply (SMPS) compact transportable Nombre, diamètre, mobilité éclectique TSI 10 – 500 nm ; maxi 1 <sup>E</sup> 7 part/mL 2	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Sélectif par le spectre, compact - Transport limité par la législation en matière de sources radioactives. Remplissage périodique du réservoir du CNC	
<i>Technique :</i> <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	SMPS de laboratoire transportable Nombre, diamètre, mobilité éclectique Grimm, TSI 3 – 1 000 nm ; maxi 1 <sup>E</sup> 7 part/mL 2	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Sélectif par le spectre, très sensible - Transport limité par la législation en matière de sources radioactives. Remplissage périodique du réservoir du CNC	
<i>Technique :</i> <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Offre commerciale :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	Fine particles measurement system: Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) Nombre, diamètre aérodynamique DEKATI, TSI 6 – 10 000 nm ; Maxi 1 <sup>E</sup> 8 part/mL 2	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Sélectif par le spectre, très large gamme de mesures - Susceptible à l'encrassement	

**Mesure spécifique**

Les mesures spécifiques ne peuvent se réaliser qu'en laboratoire.

<i>Technique :</i>  <i>Paramètres mesurés :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	Bulleur / filtre Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma, spectrométrie d'absorption atomique (ICPMS, AAS) Masse Fonction du temps d'intégration. 3, 4,7	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Dispositif économique (l'analyse peut être sous-traitée) - Pas continu (évaporation), limité aux particules métalliques ou oxydes ou mesure catalyseur métallique	
<i>Technique :</i>  <i>Paramètre mesuré :</i> <i>Performances :</i> <i>Points monitoring :</i>	Filtration + Microscope électronique à balayage et à transmission (MEB, TEM) Nombre Fonction du temps d'intégration. 3,4,7	
<i>Avantages et Inconvénients pour la mesure de l'exposition</i>	+ Dispositif économique - Validé avec MEB pour grosses particules de nanotubes de carbone (CNT). A vérifier pour particules < 50 nm	

## Annexe 5 : Détail des études réalisées par le NIOSH et autres études internationales

### Mesure en temps réel de la surface développée (dose surfacique) des nanoparticules dans une unité de production de $\text{TiO}_2$ et de titanate de lithium ultrafins

*Mark D. Hoover, Aleksandr B. Stefaniak, Mark M. Methner, Bon-Ki Ku, Charles L. Geraci, Tabitha V. Maher, and Manisha Singh (Cincinnati 2006).*

#### Objectif et Méthode

L'appareil utilisé, de type NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor), de conception relativement récente, mesure la surface externe développée des particules susceptibles de se déposer en différents endroits de l'appareil respiratoire correspondant à l'arbre trachéo-bronchique ou la région alvéolaire. Sous certaines conditions, les tests de laboratoire ont montré un bon accord entre les résultats des mesures et les résultats de calculs basés sur le modèle de dépôt de la CIPR 60. L'étude du NIOSH a pour objet de tester l'appareil en conditions réelles.

Dans un atelier de production de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et de titanate de lithium, des mesures avec le NSAM sont réalisées alors que trois autres appareils sont mis en œuvre en parallèle : un SMPS donnant la distribution granulométrique sur 54 canaux des particules de diamètre entre 10 et 487 nm ; un compteur à noyau de condensation (CNC) pour le comptage du nombre total des particules de diamètre entre 10 nm à un peu plus de 1  $\mu$  ; un compteur optique (OPC) donnant la distribution granulométrique sur 18 canaux des particules de dimension entre 300 nm et 20  $\mu$ . Par ailleurs, des prélèvements sont réalisés pour analyse morphologique au MET.

#### Résultats :

Les données numériques fournies par le SMPS sont converties en données de surface externe développée, en faisant l'hypothèse que les particules ont une forme sphérique et une surface externe lisse. Les fractions déposées dans l'arbre trachéo-bronchique et la région alvéolaire sont calculées en utilisant le modèle de la CIPR 60. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par le NSAM, sur deux postes de travail : un poste de production de titanate de lithium où le procédé utilisé fait intervenir une phase de séchage par spray qui aboutit à la formation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  agglomérées ; un poste d'hydroxyde de lithium où le procédé conduit à la formation de nanoparticules sphériques plus ou moins poreuses.

Les variations temporelles des résultats de concentration en nombre (SMPS, CNS, OPC) et de concentration surfacique (NSAM) sont similaires avec les 4 appareils, montrant que chaque appareil fournit certaines informations cohérentes entre elles sur la dispersion des aérosols émis par les procédés.

Lorsque les aérosols mesurés contiennent une proportion importante de particules de grande taille, on observe un écart entre la dose surfacique déposée mesurée par le NSAM, et celle calculée à partir des résultats fournis par le SMPS. Cela est attribué principalement à la différence entre les plages de réponse de chaque appareil, le SMPS ayant un diamètre de coupure à 487 nm alors que le NSAM prend en compte des particules jusqu'à un diamètre légèrement supérieur à 1  $\mu$ . Dès lors, on peut s'attendre à ce que les écarts entre les résultats obtenus avec chacun de ces deux appareils soient d'autant plus importants que les particules mesurées sont grosses. Mais ces différences de résultats peuvent aussi avoir une explication en rapport avec le fait que les particules présentent des formes irrégulières plutôt que sphériques, ou des surfaces rugueuses. Les analyses au TEM confirment ainsi que sur le poste de production de titanate de lithium, les particules émises sont de grande taille (70 à 2 000 nm) et de formes irrégulières, même si l'on peut retrouver quelques nanoparticules isolées de diamètre inférieur à 100 nm.

## Conclusion

Les auteurs concluent leur étude par plusieurs remarques sur les limitations respectives de chaque appareil. Tout d'abord, aucun des appareils utilisés n'est en mesure de différencier les particules issues des procédés de celles constituant le bruit de fond ou provenant d'autres sources telles que chariots élévateurs ou appareils de chauffage. Par ailleurs, pour ce qui concerne le compteur optique (OPC), les résultats reposent sur certaines hypothèses concernant la densité des particules de l'aérosol, ainsi que sur leurs propriétés optiques (mesure par diffraction de la lumière). Par ailleurs, il est souhaitable de mettre au point des méthodes permettant d'ajuster les résultats obtenus par le NSAM pour tenir compte de facteurs tels que les débits ventilatoires des travailleurs exposés ou la forme et la porosité des particules présentes dans les ambiances de travail. De plus, il serait utile de disposer d'appareils de mesure en temps réel de la surface totale des nanoparticules, c'est-à-dire la surface externe mais également, dans le cas de nanoparticules poreuses, la surface interne présentée au niveau des pores. Actuellement, cela n'est possible qu'avec des appareils de laboratoire, par exemple par la méthode BET en mesurant l'adsorption de gaz sur la surface d'échantillons de poudres calibrés. Cette mesure en temps réel de la surface totale développée serait d'un grand intérêt pour évaluer l'exposition à des aérosols de particules agglomérées, dans la mesure où les effets sanitaires sur l'appareil respiratoire dépendent probablement de cette surface totale, et pas uniquement de la surface externe.

### **Mesures dans un laboratoire fabricant des matériaux nanocomposites contenant des nanofibres de carbone**

*University of Dayton Research Institute (UDRI). Douglas E Evans Cincinnati 2006*

En juillet 2005, le NIOSH a réalisé une évaluation de risques dans les laboratoires de l'UDRI dans lesquels on développe et on fabrique à une échelle préindustrielle des matériaux nanocomposites comprenant des nanofibres de carbone (NFC).

Dans un premier temps, une visite des locaux permet d'identifier les postes de travail susceptibles d'émettre des nanoparticules dans l'air.

Les postes retenus correspondent aux procédés suivants :

1. Découpage de matériaux extrudés contenant des nanofibres de carbone.
2. En dehors de la hotte ventilée, transfert d'environ 500 grammes de nanofibres de carbone depuis un récipient en plastique vers un gobelet pour une pesée dans une hotte ventilée.
3. Transfert dans un récipient mélangeur d'une vingtaine de litres et malaxage de nanofibres de carbone dans de l'acétone. Récipient posé au sol, à l'extérieur de la hotte, sans dispositif d'aspiration.
4. Sciage à l'humide de matériau composite.
5. Sur un plan de travail à ciel ouvert, tamisage de nanofibres de carbone enrobées d'époxy et séchées au four, pour éliminer les impuretés.

Des mesures sont ensuite réalisées aux différents postes de travail, à l'aide de différents équipements :

Des appareils de mesure en temps réel :

1. un compteur à noyau de condensation (CNC) : comptage du nombre de particules de diamètre compris entre 10 et 1 000 nm.

2. un photomètre laser : mesure de la masse totale des particules de diamètre entre 300 à 2 500 nm.
3. Appareil de mesure de la surface spécifique (Diffusion charger),
4. ELPI (Impacteur électrique à basse pression) : comptage du nombre de particules de diamètre entre 7 et 10 000 nm, avec distribution granulométrique dans 12 classes de dimensions.

En complément de ces mesures en temps réel, des prélèvements d'air et des frottis de surface sont réalisés à des fins d'analyses ultérieures pour déterminer différents paramètres :

1. Concentrations en carbone total par technique thermo-optique (méthode NIOSH 5040) ;
2. Concentrations en poussières inhalables (prélèvement au niveau des voies respiratoires et recueil des poussières de diamètre inférieur à 10 micromètres) ;
3. Analyses morphologiques au microscope électronique à transmission à partir de prélèvements sur grilles spécifiques.

Enfin, l'étude est complétée par un contrôle de l'efficacité de la hotte ventilée dans laquelle sont réalisées les pesées de nanofibres de carbone. On utilise pour cela des fumigènes qui permettent de visualiser les flux d'air à l'intérieur et autour de la hotte.

Au total, 11 postes de travail sont analysés

### **Résultats des mesures**

1. Les mesures avec CNC ne montrent pas d'élévation significative des concentrations en nombre de particules par rapport au « bruit de fond » dans le reste du laboratoire. Dans le local où sont manipulées les nanofibres de carbone pour la pesée et le mélange, les résultats sont moyennés et présentés comme ceux d'un seul poste de « pesée-malaxage ». A ce poste, une légère augmentation de la concentration numérique des particules est mesurée, de même qu'au poste de sciage.
2. Les mesures de surface ne montrent pas de valeurs supérieures au bruit de fond, sur aucun des 11 postes analysés.
3. Les mesures avec le compteur optique donnent globalement des résultats comparables aux ceux obtenus avec le CNC.
4. Le principal résultat de l'étude est qu'au poste de sciage, les concentrations en masse de particules peuvent atteindre 3 fois la valeur du bruit de fond. Au poste de « pesée-malaxage », de petites augmentations de concentration sont observées à plusieurs reprises lors des opérations de pesée et de mélange des nanofibres de carbone.
5. Les mesures effectuées avec l'ELPI donnent des résultats comparables aux différents postes de travail. Les concentrations maximales (en nombre de particules) se trouvent dans la gamme de 20 à 300 nm. Dans cette gamme de dimension, on suppose que les particules sont vraisemblablement véhiculées par de l'air provenant de l'extérieur des locaux. En effet, la distribution granulométrique du bruit de fond mesurée à l'intérieur des locaux est identique celle du bruit de fond mesuré à l'extérieur, avec des concentrations légèrement plus faibles à l'intérieur. De plus, ces résultats se retrouvent quels que soient les procédés et postes considérés, puisque, dans cette gamme de dimensions, les concentrations en nombre de particules sont toujours plus faibles dans les locaux que ce qui est mesuré dans le bruit de fond à l'extérieur. Au delà de 400 nm, les concentrations en nombre de particules augmentent sur le poste de sciage, et au delà de 500 nm pour les mesures au poste de malaxage.

## 6. Mesures de carbone total

Neuf analyses de carbone total (CT) ont été réalisées à partir de prélèvements d'air sur la fraction inhalable (diamètre inférieur à 10 micromètres). Les résultats montrant des concentrations en CT dans les zones de travail jusqu'à 64 fois les niveaux mesurés dans les bureaux, sont présentés dans le tableau suivant :

Lieu du prélèvement et opération	Concentration en CT $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nombre de fois le bruit de fond
Local pesée de NFCe « pesée-malaxage »	64	4
Local malaxage des NFC avec solvant « pesée-malaxage »	93	5
Local Etagère près de la hotte « pesée-malaxage »	55	3
Paillasse de laboratoire Manipulation de matériau en vrac, partiellement séché	221	13
Sciage à l'humide de nanocomposite avec NFC	1094	64
Chariot des équipements de mesures en temps réel à différents emplacements	33	2
Chariot des équipements de mesure en temps réel à différents emplacements	30	2
Bruit de fond dans un bureau ; prélèvement à proximité d'une imprimante	15	Sans objet
Bruit de fond prélèvement sur un piano dans un local collectif	19	Sans objet

**Tableau 1 - concentrations en carbone total (CT) sur prélèvements de poussières inhalables**

Les résultats des mesures effectuées sur les frottis de surface montrent des valeurs jusqu'à 30 fois supérieures aux valeurs retrouvées sur les frottis de sol dans les bureaux. Par ailleurs, des résultats plus élevés sur un bureau à proximité de la sortie du laboratoire que sur les bureaux plus éloignés, suggère que des particules ont pu être transportées hors du laboratoire, soit par des mouvements d'air soit par le biais des chaussures du personnel.

## 7. Analyses au microscope électronique à transmission (MET).

Neuf échantillons sont examinés au MET afin de préciser la dimension et la forme des particules. Quelques échantillons montrent des fibres regroupées en fagots de diamètre et de longueur variables. Quelques fibres présentent des diamètres nettement supérieurs aux 100 nm qui sont le critère de définition d'une nanofibre, ce qui a déjà été observé dans d'autres études. En général, les fibres se présentent plus sous la forme d'agglomérats regroupés en paquets plus ou moins solidement attachés, que sous la forme de fibres isolées, ce qui est en accord avec les résultats des mesures en temps réel.

## 8. Contrôle des systèmes de ventilation-extraction

Les contrôles par fumigènes montrent que les hottes ventilées sont efficaces. Le poste de malaxage posé sur le sol est susceptible d'émettre des nanoparticules mais une aspiration à la source se révèle efficace.



## **Conclusion :**

La manipulation de nanofibres de carbone peut entraîner des augmentations faibles mais mesurables de concentrations de nanoparticules dans l'air des locaux

Les procédés destructifs (sciage à l'humide) produisent de façon significative des aérosols de particules essentiellement de grande dimension.

Les auteurs concluent leur rapport par un certain nombre de remarques. Tout d'abord, en raison du bruit de fond dans les locaux, il est difficile de mesurer en temps réel de petites quantités de matériaux mises en suspension dans l'air, d'où la nécessité de recourir à des méthodes d'identification des nanoparticules par analyse chimique ou morphologique (microscopie électronique).

Par ailleurs, le bruit de fond (venant de l'extérieur) est très variable, ce qui nécessite de l'évaluer par des mesures répétées.

Les mesures de prévention classiques (hottes ventilées, aspiration à la source, nettoyages à l'humide ou avec des aspirateurs munis de filtres à haute efficacité) sont efficaces.

Les auteurs soulignent l'importance que le personnel soit correctement formé aux règles de bonnes pratiques applicables dans toutes les circonstances où l'on travaille avec des produits dangereux : vêtements de travail jetables, interdiction de manger sur les lieux de travail, règles d'hygiène de bon sens. Enfin, sur la base de tests des vêtements de protection qui incluent la l'imperméabilité aux nanoparticules, ils recommandent l'utilisation de gants en nitrile de préférence aux gants en latex. Quant au choix des appareils de protection respiratoire, il devra être laissé à l'appréciation de professionnels en hygiène industrielle, en tenant compte des données toxicologiques, des niveaux d'exposition, de la fréquence et de la probabilité d'exposition des travailleurs.

### **Mesures dans une entreprise mettant en œuvre des quanta dots**

*Geraci Charles et coll. ; in Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei 2007*

Cette étude a été conduite par le NIOSH dans une petite entreprise (une vingtaine d'employés) spécialisée dans la fabrication de dispositifs électroniques utilisant des quanta dots (QD) de 2 à 8 nm. On utilise la propriété des QD de pouvoir émettre de la lumière pour fabriquer des écrans plats. Ces écrans peuvent inclure une simple couche de QD prise en sandwich entre les autres couches minces du dispositif.

La synthèse des QD se fait par voie chimique dans une sorbonne ventilée installée dans une salle blanche. Les équipements de protection collective comprennent : des sorbonnes ventilées, des boîtes à gants en pression positive ; une salle blanche ; un poste de pesée à semi clos, avec extraction et rejet extérieur à travers un filtre à très haute efficacité. Des tapis adhésifs sont collés au sol près des portes d'accès au laboratoire, pour prévenir la contamination par les chaussures. Le personnel est équipé de tenues jetables « salle blanche », de gants en nitrile et de lunettes de sécurité.

L'étude a pour objet de rechercher des contaminations par QD des surfaces des locaux ainsi que de l'ambiance de travail, dans la salle blanche et à l'extérieur de la salle blanche. Deux types de prélèvements sont donc réalisés : des frottis de surface et des mesures d'ambiance. Les mesures se font par la recherche de cadmium qui entre dans la composition des QD.



Des frottis de surface avec des lingettes humides sont réalisés à de multiples emplacements de l'installation, dans le laboratoire mais également à l'extérieur ainsi que dans des bureaux, pour vérifier si des QD peuvent s'échapper de la zone du laboratoire.

Ces frottis sont complétés par l'utilisation de kits de contrôle de contamination surfacique par le cadmium : CadmiumCheck™. Ces kits permettent, par une réaction colorimétrique sur les tampons de prélèvements, de déterminer rapidement la présence de cadmium avec une sensibilité de l'ordre de 1 µg.

### Résultats

Le contrôle des ambiances de travail est réalisé à plusieurs postes de travail et emplacements variés dans le laboratoire. Il comprend des prélèvements sur filtres pour examen au microscope électronique à transmission (analyse morphologique) et des mesures en temps réel à l'aide d'un compteur à noyau de condensation (CPC) et d'un compteur de particules optique capable de compter et de classer en 6 gammes de dimensions, les particules de zéro à 5 000 nm. Par ailleurs, l'exposition des employés est évaluée grâce à des prélèvements effectués au niveau des voies respiratoire auprès des postes de travail : hotte pour la synthèse des QD, boîte à gants sous atmosphère d'azote en pression positive, poste d'observation au microscope, et salle blanche.

En complément, une étude approfondie de toutes les sources potentielles de QD est réalisée par des mesures en temps réel. Aucune augmentation de la concentration en nombre de particules en rapport avec les procédés ne peut être mise en évidence.

Tous les résultats des mesures sur frottis ou sur filtres s'avèrent négatifs. Des traces minimes (inférieures à 1 µg) de contamination surface sont retrouvées sur quelques surfaces. Compte tenu de la nature du cadmium mesuré et de la localisation des surfaces contaminées, ces contaminations sont probablement provoquées par des employés du laboratoire qui ont touché ces surfaces avec des gants contaminés.

### Mesures des concentrations en nanoparticules sur les lieux de travail en nanotechnologie

*Minisha Singh et coll., in Abstracts of 3<sup>d</sup> International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei 2007*

Cette étude réalisée dans une entreprise de production de nanoparticules de titanate de lithium a pour objectif principal d'identifier les sources d'émission de nanoparticules dans les ambiances de travail. Plusieurs appareils de mesure en temps réel sont mis en œuvre parallèlement : un appareil de mesure de la concentration en masse de particules de diamètre entre 0,1 et 10 µm, un compteur à noyau de condensation pour la mesure du nombre total des particules de diamètre entre 10 nm et un peu plus de 1 µm, un appareil de mesure de la surface développée des particules de 10 nm à 1 µm ; un SMPS capable de donner la distribution granulométrique sur 54 canaux de la concentration en nombre des particules d'un diamètre entre 10 nm et 487 nm.

Les mesures sont effectuées à proximité d'un volumineux four utilisé pour la calcination à haute température d'un produit intermédiaire à base d'oxyde de lithium. Elles mettent en évidence qu'une solution de continuité entre la bouche d'échappement du four et l'orifice d'entrée du système d'extraction constitue la principale source d'émission de nanoparticules.

Les concentrations en nombre mesurées vont de 105 970 à 135 700 particules par cm<sup>3</sup>, avec une majorité de particules d'un diamètre inférieur à 30 nm. La mesure de la surface développée par les particules donne des valeurs basses, de 16,7 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> à 25,5 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, qui suivent d'assez près les variations des concentrations en nombre.

Parallèlement, les mesures de concentration en masse montrent également des valeurs basses avec des concentrations inférieures à  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Des mesures correctives simples permettent de supprimer les fuites, ce qui se traduit par une diminution significative des concentrations en nanoparticules dans les lieux de travail.

### **Caractérisation de l'exposition dans une unité de production de nanoparticules de dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ).**

*Markus Berges et coll., in Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei 2007*

Des mesures de l'exposition sont réalisées à différents postes de travail dans une unité de production de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , notamment aux postes d'emballage dans des bidons et des sacs.

Les paramètres mesurés comprennent la concentration en nombre de toutes les particules de diamètre inférieur à  $1 \mu\text{m}$ , la distribution granulométrique en nombre en utilisant un SMPS, la mesure de la surface développée par un appareil de type NSAM, la distribution granulométrique des concentrations en masse par un appareil de type impacteur en cascade à basse pression, la distribution granulométrique des particules de dimension micronique et la concentration en masse des particules inhalables et alvéolaires selon la méthode d'échantillonnage de la norme EN 481.

Au poste de remplissage des bidons, les concentrations en nombre atteignent des valeurs entre 15 000 et 156 000 particules par  $\text{cm}^3$  (dimensions de 14 à 673 nm), avec un maximum pour les particules de diamètre compris entre 20 et 30 nm. Les concentrations les plus élevées s'avèrent être en rapport avec une fuite. Après le colmatage de la fuite, les concentrations en nombre redescendent à des valeurs inférieures à 29 000 par  $\text{cm}^3$ , avec un maximum pour les particules de diamètre de 20 nm. En dehors de l'installation, les concentrations en nombre atteignent des valeurs autour de 13 000 particules par  $\text{cm}^3$ .

A ce même poste de travail, les concentrations en masse en poussières inhalables et en poussières alvéolaires atteignent respectivement les valeurs de  $0,232 \text{ mg}/\text{m}^3$  et  $0,10 \text{ mg}/\text{m}^3$ . Un prélèvement individuel réalisé sur un employé travaillant sur ce poste et à diverses autres tâches dans la zone, montre une concentration en poussières alvéolaires de  $0,141 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

L'analyse au microscope électronique en transmission de filtres de prélèvements révèle la présence majoritaire d'agrégats et d'agglomérats, à côté de quelques nanoparticules isolées de diamètres entre 25 et 100 nm. Ces particules sont constituées essentiellement de  $\text{TiO}_2$ .

La mesure de la surface développée des particules susceptibles de se déposer au niveau trachéo-bronchique et au niveau alvéolaire donne les valeurs respectives de  $200 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  et  $50 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  à proximité de la fuite. Ces valeurs chutent respectivement à  $50 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  et  $13 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  après colmatage.

### Mesure des nanoparticules dans une usine de production de poudre et dans une fonderie de plomb

*Chuen-Jin Tsai et coll.; in Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei 2007*

Cette étude, réalisée conjointement par l'Institut d'Hygiène et de Sécurité du Travail de Taipei et l'Institut d'Ingénierie Environnementale de l'Université de Hsinchu, a mesuré les concentrations en  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  (particules de diamètres inférieurs respectivement à 10  $\mu$  et 2,5  $\mu$ ) et nanoparticules dans une usine de production de poudres de plomb et dans une fonderie de plomb.

Les résultats des mesures ont montré une relation entre les concentrations en  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  de type :  $PM_{2,5} = 0,6 \times PM_{10} + 14,63$ . Les concentrations en nanoparticules (diamètres inférieurs à 100 nm) étaient comprises entre  $7,76 \times 10^3 / \text{cm}^3$  et  $4,65 \times 10^4 / \text{cm}^3$  avec une moyenne de  $1,78 \times 10^4 / \text{cm}^3$ .

Dans la fonderie, les résultats étaient conformes à la relation :  $PM_{2,5} = 0,65 \times PM_{10} + 63,71$ . Les concentrations en nanoparticules étaient comprises entre  $2,31 \times 10^4 / \text{cm}^3$  et  $2,96 \times 10^5 / \text{cm}^3$  avec une moyenne de  $9,21 \times 10^4 / \text{cm}^3$ . La concentration en nanoparticules ( $PM_{0,1}$ ) s'est avérée être assez bien corrélée avec la concentration en  $PM_{10}$ , selon la relation :  $PM_{0,1} = 0,03 \times PM_{10} + 4,48$ .

### Etudes menées par l'INRS dans le cadre du programme EXPAU

L'INRS conduit actuellement des études de terrain dans différents laboratoires de recherche et entreprises du secteur des nanomatériaux. Les données devraient être publiées prochainement, mais certains résultats ont déjà fait l'objet de présentations lors du Symposium international de Taipeh en 2007.

### Evaluation de l'émission d'aérosols pendant des opérations de broyage planétaire de nanopoudres métalliques

*Olivier Witschger, Richard Wrobel, Eric Gaffet, and Sandrine Coste; (2007)*

Cette étude réalisée dans un laboratoire où l'on met en œuvre des opérations de broyage planétaire à haute énergie avec des poudres métalliques.

Plusieurs appareils sont utilisés. Des appareils de mesure en temps réel : un compteur à noyau de condensation pour le comptage du nombre total de particules de diamètre entre 20 nm et un peu plus de 1  $\mu\text{m}$ , un ELPI (electrical low pressure impactor) qui permet d'établir la distribution granulométrique sur 12 canaux des particules de 30 nm à plus de 10  $\mu\text{m}$ , et un NSAM mesurant la surface des particules de 10 nm à 1  $\mu\text{m}$  réglé pour mesurer la surface susceptible de se déposer dans la région alvéolaire.

Par ailleurs des prélèvements d'ambiance sur filtres sont réalisés à l'aide d'un échantillonneur classique CATHIA pour mesurer la concentration en masse de la fraction alvéolaire.

Les mesures sont effectuées dans la pièce du laboratoire ainsi qu'à l'extérieur dans le même bâtiment. Les prélèvements sur filtres sont réalisés pendant tout le temps de présence du personnel dans le laboratoire, c'est-à-dire en moyenne 6 heures.

Trois sources d'émission sont analysées : lors de la manipulation de nanopoudres avant et après le broyage ; en raison de fuites pendant le broyage ; lors de simulations de déversements involontaires de nanopoudres.

Les résultats de concentrations en masse des poussières alvéolaires mesurées par CATHIA sont faibles ( $37,0 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), du même ordre que le niveau ambiant. Les résultats des mesures de concentration en nombre, en surface déposée et en masse totale laissent à penser que les manipulations de nanopoudres génèrent des aérosols de poussières. Les caractéristiques des niveaux de pointe (durée, distribution de taille, concentrations maximales) dépendent essentiellement de la nature des poudres (micro ou nanodimensions).

Les concentrations en nombre, surface déposée et masse peuvent atteindre respectivement  $10^6/\text{cm}^3$ ,  $10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$  et  $10^2 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

Dans un deuxième temps, un test a été conçu pour évaluer la propension des poudres à former des aérosols (nanodustiness). La comparaison des distributions granulométriques observées lors du test et lors des mesures in situ laisse penser que les aérosols émis ont une distribution bimodale, autour de  $1 \mu$  et en dessous de  $100 \text{ nm}$ .

## Annexe 6 : Récapitulatif des entreprises auxquelles les questionnaires ont été envoyés

Entreprises	Contact	Questionnaire complété	Questionnaire retourné vide	Pas de réponse
ADEMTECH	Mme ROSENZWEIG	x		
AGS	M. JULLIEN		x	
AHLSTROM	Office Manager			x
AIR LIQUIDE	M. FRIEDT et Mme BARBIER			x
ALCALTEL LUCENT	Mme La directrice générale			x
ALCATEL VACUUM TECHNOLOGY France	M. VARENNES		x	
ALCHIMER	M. BUREAU et M. LECUYER	x		
APPLIED MICROTECH	M. PILAT			x
ARCELOR PACKAGING INTERNATIONAL	Direction Générale		x	
AREVA	Mme LAUVERGEON			x
ARJO WIGGINS	M. ROSSET		x	
ARKEMA France	M. BERNARD Président du Consortium Européen des Producteurs de Nanotubes	x		
ASCOMETAL	M. NERBONNE			x
ATOTECH	Mme LANGARD (M. LESCLINGAND et M. FELLER)		x	
ATR	M. UBERTI			x
AUBERT et DUVAL	Mme CASTELLINI		x	
AVERTEC	M. DIOURY		x	
BABOLAT	M. MORART		x	
BAIKOWSKI CHIMIE	M. HUSTACHE	x		
BBGR	Mme BERTONI et Mme BIARD		x	
BIOMETRICS France	Mme LASSEL		x	
BODYCOTE	M. KONKOLIC, M. TOURNIER, M. BOULET		x	
BOSTIK	M. METTLER			x
BOURGEOIS	M. JACQUEMIN et Mme LARDERET			x
BV SYSTEMES	M. VIEILLE		x	
Plastics Omnium cadence Innovations(en liqui. Judiciaire)	M. Directeur le général			x
CAMECA	M. BIOLE		x	
CARRIERES DU BOULONNAIS	Mme GENNEQUIN			x
CASTOLIN France	Mme GADENNE		x	
CERAMIQUE PLASTIQUE (nouveau nom EASYL)	M. BIENVENU (Dir Général)			x
SOCIETE DES POLYEMES BARRE THOMAS	M. MOUREAUX		x	

Entreprises	Contact	Questionnaire complété	Questionnaire retourné vide	Pas de réponse
CIBA SC	M. FOVET et M. RELAVE		X	
CIME BOCUSE	M. NICOLAS (dir technique) Mme GENOVA		X	
CIMENT CALCIA	M. Directeur général			X
COATING INDUSTRIES "medical group"	M. BERRIER		X	
COLAS	M. GROSSHENNY		X	
CLEXTRAL	M. VAN DER HEIJDE		X	
CRAY VALLEY	Mme BETREMIEUX/M.GUENEZ		X	
CTI (céramiques techniques industrielles sa)	Mme DELBIANCO	X		
DASSAULT Aviation	M. EDELSTENNE			X
dcn propulsion	Mme GUTIERREZ		X	
DELFMEMS	M. Directeur général			X
DEVANLAY	M. TARDY		X	
DGTec	/		X	
DIGITAL SURF	M. MIGNOT		X	
EADS ccr	M. RAMEL	X		
Eau de Paris	Direction Générale		X	
EDF	M. MONPERT	X		
ERAMET	M. BERTHOMIEU		X	
ESSILOR	M. RAMES		X	
EUROCOPTER	M. Directeur général			X
EUROPROTECT	Mme FAVIER		X	
EUROTUNGSTENE	Direction Générale		X	
EVAMET	M. LUCOTTE		X	
FLAMEL TECHNOLOGIES	Mme BESSETE et Mme LLORET		X	
FOGALE NANOTECH	M. MAZAURIC			X
GDF	Direction Générale			X
GENEWAVE	M. VALLET	X		
GOODYEAR DUNLOP France	M. FROST			X
GUERLAIN(appartient à LVMH)	Direction Générale	X		
HEF	M. BRUNON			X
HYBRIGENICS	Mme MANDON		X	
HUTCHINSON	Mme MORIN		X	
IMERYS	M. BUFFIERE		X	
INANOV	M. FAVREAU		X	
INDICIA BIOTECHNOLOGIES	M. RENOUD	X		
INDUTEX PAPERIE GEREX	M. GRUYER			X
IPSOGEN	Mme ROGER			X
ISOCHEM/ SNPE	Direction Générale	X		
KENZO Parfums	M. ROJARE		X	
L OREAL	M. AGON	X		
LAFARGE	M. JUSTON			X

Entreprises	Contact	Questionnaire complété	Questionnaire retourné vide	Pas de réponse
LAFUMA	M. DUCLAUX			X
LES ABRASIFS DU MIDI	M. MINGHI			X
LIEBHERR France SAS	M. MOESSNEN		X	
LOVALITE	M. HAMANIB		X	
LTS (LIEBHERR Aerospace Toulours)	M. Directeur général			X
LVMH	Mme KHAN	X		
LYONNAISE DES EAUX France	M. REYGROBELLET			X
MAGOTTEAUX	M. TANGUY		X	
MAKE UP FOR EVER				X
MARION TECHNOLOGIE	M. STEHLE	X		
MBDA France	M. ANTONI			X
MCP TECHNOLOGIES	M. JEHAN		X	
MECACHROME	M. MARTIN			X
MEMSCAP	M. COUSINET		X	
MERYLITHE	Direction Générale	X		
MESSIER BUGATI	Service environnement		X	
MGI COUTIER	M. COUTIER			X
MICHELIN	M. PETERS	X		
MILLENMUM CHEMICALS	Mme COITOUX	X		
MONT ROYAL	M. Dir général			X
MOTOROLA	Mme MALVILLE		X	
MULTIBASE	M. PRELE + M. BAYET			X
NANOBIOGENE	M. HOUMMADY			X
NANOBIOTIX	M. LEVY (CEO)			X
NANO H	M. LOUIS	X		
NANOLEDGE	M. SCHIERHOLZ	X		
NEO SENS SAS	M. AURET			X
NETZSCH	M. CHOUCROUN		X	
NEXANS France	M. Directeur général			X
NIEF PLASTIC	M. JACQUIOT		X	
NITRUVID	M. POIRIER		X	
NOVASIC	M. JACOB			X
OLMIX	M. DEMAIS	X		
OMYA SAS	M. GOTELAND	X		
OSRAM	M. Directeur du site			X
PALL EXEKIA	Mme FOCH			X
Parfums CHRISTIAN DIOR	Direction Générale	X		
Parfums GIVENCHY	Direction Générale	X		
PATURLE ACIERS	Mme BOUJARD		X	
PCF (Pharmacie Centrale de France)	M. Directeur général			X
PECHINEY/ALCAN	M. PEAUGER			X
PHILIPS LIGHTING	M. Directeur général			X
PIERRE FABRE Dermo COSMETIQUE	M. Directeur du site			X



Entreprises	Contact	Questionnaire complété	Questionnaire retourné vide	Pas de réponse
PLASTIC OMNIUM	M. FAVRE			x
POLYRISE	M. Directeur général			x
PORCHER INDUSTRIE	M. FROMENT		x	
PRODISIS	Mme CERVILLA			x
PROTEX International	M. MARTENET		x	
PSA	M. Directeur général			x
RANGER France SAS	Direction Générale		x	
RENAULT	M. Directeur général			x
RHODIA CHALAMPE	M. NECTOUX		x	
RHODIA SAINT FONS/COLLONGE	M. GAGNAIRE	x		
SABLES GRAVIERS SERVICES	M. Directeur général			x
SAFT	Mme LEDGER			x
SAINT GOBAIN	M. DAGES et Mme COURAUD	x		
SAINT GOBAIN SEKURIT	M. BARTHELEMY		x	
SAINT GOBAIN VETROTEX INTERNATIONAL	M. LINNHOEFER et M. REBIERE		x	
SAIPEM	M. DEGUILHEN et M. BERNOUX		x	
SALOMON SPORTS	M. MEDALY		x	
SANOFI AVENTIS	M. GUERILLOT		x	
SARTOMER	M. BERNARD		x	
SAVERGLASS	M. Directeur du site			x
SCHNEIDER ELECTRIC	Mme COLIN et M.BARDOLLET	x		
SEDIVER	M. DESROUSSEAUX		x	
SEPAREX	M. PERRUT	x		
SIEGWERK	M. Directeur France			x
SiIMach	M. Directeur général			x
SKI ROSSIGNOLS	Direction Générale			x
SNECMA Moteurs	M. SIMONOTTI		x	
SNECMA PROPULSION SOLIDE	M. JESUS	x		
SNPE(Matériaux énergétiques)	M. GROUHEL	x		
SNPE	M. FORGET	x		
SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES	M. MALBRANQUE			x
SODEVA	Mme FIELLE			x
SOITEC	M. AUBERTON HERVE			x
SOLETANCHE BACHY	M. LAMOURE			x
SOLVAY	M. PRIEM	x		
SOPRA	M. STEHLE	x		
SOREVI	M. MARTICHO			x
ST MICROELECTRONICS	Direction Générale			x
SUD CHEMIE	M. Directeur général			x
SUEZ	M. DOUMONT et M.STEFFENS		x	
TAMI	Direction Générale			x

Entreprises	Contact	Questionnaire complété	Questionnaire retourné vide	Pas de réponse
<b>THERMAL CERAMICS</b>	M. DEGHIAGE		x	
<b>THERMI LYON</b>	M. GIROUX			x
<b>THUANES</b>	M. COLAS		x	
<b>TOTAL</b>	M. GROSMAITRE			x
<b>TOTAL PETROCHEMICALS</b>	M. EVRARD			x
<b>TRELLEBORG</b>	M. BOUSQUET		x	
<b>TREVES/CERA</b>	M. DEPREZ			x
<b>TRONICS</b>	M. CARON		x	
<b>TURBOMECA</b>	M. FOURNIER			x
<b>VALEO</b>	M. GOLD			x
<b>VEOLIA EAU</b>	Direction Générale			x
<b>VERRERIES DU COURVAL</b>	M. Directeur général			x
<b>YSL Beauté</b>	M. BARET		x	
<b>THALES htd</b>	M. Directeur général			x
<b>XENOCs</b>	M. RATS	x		

## Annexe7 : Inventaire des familles de nanomatériaux produites et des effectifs potentiellement exposés par entreprises ou laboratoires

### • Par entreprise

Numéro de l'entreprise	Famille du produit	Quantité produite/utilisée/transformée par an (2006)	Effectif potentiellement exposé aux nanomatériaux
1	Nanotubes de carbone - MWCNT	50 kg	20
2	Silice	60 kg	2
3	Oxyde de titane	10.000 Tonnes	0
	Oxyde de titane	40.000 Tonnes	
	Oxyde de titane	12.000 Tonnes	
	Oxyde de titane	800 Tonnes	
	Oxyde de titane	2.000 Tonnes	
	Oxyde de titane	10 Tonnes	1
	Oxyde de titane	10 Tonnes	
	Oxyde de titane	100 Tonnes	
	Oxyde de titane	0,3 Tonne	
	Oxyde de titane	25 Tonnes	
	Oxyde de titane	0,13 Tonne	
	Oxyde de titane	0,2 Tonne	
	Oxyde de titane	1,4 Tonnes	
	Oxyde de titane + Tungstène	13 Tonnes	
	Oxyde de titane	29 Tonnes	
	Oxyde de titane	4.736 Tonnes	
	Oxyde de titane	330 Tonnes	
	Oxyde de titane	1.600 Tonnes	
	Oxyde de titane	800 Tonnes	
	Oxyde de titane	140 Tonnes	
	Oxyde de titane + Tungstène	476Tonnes	
	Oxyde de titane	0 kg	
4	Silice + oxydes de terres rares	Non renseigné	3
5	mélanges résines + nanotubes de carbone	300 kg	4
6	Argiles	100 kg	5
7	Carbonate de calcium	300.000 Tonnes	0
8	Oxyde de titane	600 kg	15
9	Oxyde de titane	11,8 Tonnes	138
	Oxyde de zinc	15,8 kg	
10	Produits pharmaceutiques	1 kg	10

Numéro de l'entreprise	Famille du produit	Quantité produite/utilisée/transformée par an (2006)	Effectif potentiellement exposé aux nanomatériaux
11	Argent	30 kg	20
	Oxyde de titane	30 kg	
	Cuivre	30 kg	
	Zinc	30 kg	
	Tungstène	30 kg	
12	Nanopoudre de carbone	0 kg	100
13	mélanges résines + nanotubes de carbone	600 kg	6
14	Aluminium	6 kg	10
15	instrumentation caractérisation	Non renseigné	5
16	Cérium-fer	274 Tonnes	10
17	Silice	105.000 Tonnes	230
	Oxyde de titane	47 Tonnes	25
18	Oxyde de titane	0,05 kg	2
	Silice	20 kg	
19	Paricules de latex magnétiques	0,1 kg	8
20	Tunstène	10 kg	4
21	Nanotubes de carbone - MWNT	50 kg	5
22	Nanopoudre de carbone	0,001 kg	5
23	Polymères, agents tensioactifs	Non renseigné	7
24	Oxyde d'aluminium	1.100 Tonnes	90
25	Quantum Dots	0,0005 kg	9
	Quantum Dots	0,0005 kg	
	Quantum Dots	0,0005 kg	
	Polymères	0,05 kg	
	Silice	0,2 kg	
	Oxyde de titane	0,1 kg	
	Polymères	Non renseigné	
26	Polymères	0,0001 kg	1
	Oxyde de titane	Non renseigné	
27	Oxyde de titane	68,3 Tonnes	198

- Par laboratoire

N°du laboratoire	Famille du produit	Quantité produite/utilisée/ transformée par an (2006)	Effectif potentiellement exposé
1	Nanopoudre de carbone	0,000002 kg	70
	Autre famille de produits	0,000001 kg	
	Autre métal	Non renseigné	
	Zinc	0,000004 kg	
	Autre métal	0,000001 kg	
	Autre métal	0,5 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Nanotubes de carbone - SWCNT	0,01 kg	
	Autre famille de produits	0,01 kg	
	Autre métal	0,000001 kg	
	Autre métal	0,000001 kg	
	Autre métal	0,000001 kg	
	Argiles	0,5 kg	18
	Autre oxyde métallique	100 kg	
	Autre oxyde métallique	50 kg	
	Autre métal	0,2 kg	
	Oxyde de titane	0,3 kg	37
	Quantum Dots	0,05 kg	
	Autre oxyde métallique	0,15 kg	
	Nanotubes de carbone - MWCNT	0,3 kg	
	Nanotubes de carbone - SWNT	0,003 kg	
	Autre oxyde métallique	0,005 kg	
	Nanotubes de carbone - SWCNT	0,01 kg	
	Autre métal	0,000005 kg	
	Autre famille de produits	0,1 kg	
	Autre famille de produits	2,5 kg	
	Oxyde de titane	0,1 kg	5
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre métal	1 kg	
	Autre métal	0,1 kg	
	Autre oxyde métallique	0,1 kg	
	Silice	0,1 kg	
	Autre oxyde métallique	0,1 kg	
2	Nanotubes de carbone - MWCNT	Non renseigné	3
3	Autre famille de produits	Non renseigné	0
	Autre famille de produits	Non renseigné	0
4	Autre famille de produits	1,005 kg	Non renseigné
	Autre métal	0,05 kg	

N°du laboratoire	Famille du produit	Quantité produite/utilisée/ transformée par an (2006)	Effectif potentiellement exposé
	Autre famille de produits	5 kg	
	Autre métal	5 kg	
	Autre famille de produits	Non renseigné	
	Silice	2	
	Argiles	2 kg	
	Nanotubes de carbone - MWCNT	Non renseigné	
	Autre famille de produits	0,000001 kg	
	Autre famille de produits	0,1 kg	
	Autre famille de produits	0,1 kg	
	Quantum Dots	0,1 kg	
	Autre famille de produits	0,055 kg	
	Argiles	1 kg	
	Nanotubes de carbone - SWCNT	0,005 kg	
	Autre métal	Non renseigné	
	Silice	0,1 kg	
	Nanopoudre de carbone	0,5 kg	
	Argent	0,01 kg	
	Polymères	0,01 kg	
5	Autre famille de produits	0,5 kg	3
6	Matériaux composites	2,8 kg	27
	Matériaux composites	0 kg	
	Nanotubes de carbone - MWCNT	0 kg	
	Argiles	0,16 kg	
	Matériaux composites	0 kg	
	Argiles	0,16 kg	
	Argiles	0,15 kg	
7	Autre oxyde métallique	2,5 kg	6
8	Autre oxyde métallique	5 kg	17
	Silice	5 kg	
	Oxyde de titane	10 kg	
	Autre famille de produits	15 kg	
9	Autre oxyde métallique	Non renseigné	1
10	Nanotubes de carbone - MWCNT	0,03 kg	2
11	Autre métal	0,002 kg	3
	Oxyde de titane	0 kg	
12	Autre oxyde métallique	10 kg	47
	Autre famille de produits	0,5 kg	
	Argiles	50 kg	
	Silice	1100 kg	
	Autre oxyde métallique	4 kg	

## Annexe 8 : Questionnaires adressés aux entreprises et laboratoires

# QUESTIONNAIRE LABORATOIRES DE RECHERCHE

**Date limite de retour du questionnaire : 30 juin 2007**

**Merci de répondre par messagerie sous format .pdf (de préférence) :**

questionnaire-nanomateriaux@afsset.fr

**ou par courrier :**

Afsset D1/Agents physiques

253 avenue du général Leclerc 94701 Maisons-Alfort Cedex

L'objectif du présent questionnaire est d'établir une synthèse des évaluations des risques réalisées au regard des réglementations communautaires en vigueur, par les laboratoires de recherche français dont les travaux sont liés aux nanomatériaux et d'évaluer les dispositions prises pour la protection des chercheurs.

Nous rappelons en préambule que l'Afsset (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) en application de l'article L.1336-1 du Code de la santé publique, peut accéder à toutes données même confidentielles. Cependant, elle s'engage à garantir leur confidentialité en cas de secret médical, industriel ou commercial conformément au nouvel article R.1336-1 du Code de la santé publique (décret n°2006-676 du 8 juin 2006). De ce fait, les données devant rester confidentielles à ces titres doivent être précisées.

Un questionnaire se compose de deux parties :

- Une fiche permettant l'identification du laboratoire de recherche
- Une fiche permettant la caractérisation de l'activité de recherche : il convient remplir une fiche par activité

Par ailleurs, nous vous remercions de bien vouloir joindre tous les documents que vous jugeriez utiles à la compréhension des réponses apportées au questionnaire.

***Particule nanostructurée :** particule avec des caractéristiques structurelles inférieures à 100 nm qui peuvent influencer ses propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques. Une particule nanostructurée peut-être de dimension sensiblement supérieure à 100 nm. Par exemple un agglomérat de nanoparticules d'un diamètre de 500nm pourrait être considéré comme une particule nanostructurée. (Afnor, 2007)*

**Pour toutes questions, merci de contacter [questionnaire-nanomateriaux@afsset.fr](mailto:questionnaire-nanomateriaux@afsset.fr)**



## I. IDENTITE DE L'ETABLISSEMENT

**Merci de remplir un questionnaire par unité de recherche**

### IDENTITE DU LABORATOIRE DE RECHERCHE

Nom de l'établissement : .....

Adresse :

.....  
.....

Organisme de rattachement : .....

### CONTACT DANS LE LABORATOIRE DE RECHERCHE

Nom : .....

Prénom : .....

Fonction : .....

Tél. direct : .....

Fax : .....

E-mail : .....

Fonction de la personne qui remplit le questionnaire (si elle est différente du contact) : .....

Je confirme que ce questionnaire a été rempli en toute bonne foi

Nom

Date et signature

## II. CARACTERISATION DES PRODUITS

**Merci de remplir cette fiche pour chaque famille de produits élaborés, utilisés ou transformés dans l'établissement**

### PRODUCTION

#### Type d'activité

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> Fabricant   | <input type="checkbox"/> Transformateur   |
| <input type="checkbox"/> Fournisseur | <input type="checkbox"/> R&D uniquement   |
| <input type="checkbox"/> Utilisateur | <input type="checkbox"/> Autre (préciser) |

#### Identification du produit

Nom du produit (commercial et technique) : .....

#### Famille :

##### Métaux

- ☐ Aluminium
- ☐ Argent
- ☐ Zinc
- ☐ Titane
- ☐ Or
- ☐ Autre : .....

##### Oxydes métalliques

- ☐ Oxyde de titane
- ☐ Oxyde de zinc
- ☐ Oxyde d'Aluminium
- ☐ Autre : .....

☐ Silice

☐ Polymères

Composition chimique : .....

#### Propriétés recherchées

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> Mécaniques  | <input type="checkbox"/> Thermiques          |
| <input type="checkbox"/> Chimiques   | <input type="checkbox"/> Electriques         |
| <input type="checkbox"/> Surface     | <input type="checkbox"/> Magnétiques         |
| <input type="checkbox"/> Optiques    | <input type="checkbox"/> Autres (préciser) : |
| <input type="checkbox"/> Biologiques |  |

#### Applications recherchées :

.....

..... ☐ Application grand public

☐ Argiles

☐ Céramique

##### Carbone

☐ Nanopoudres de carbone

Nanotubes de carbone

☐ SWNT

☐ MWNT

☐ Fullérènes

☐ Matériaux composites

Préciser : .....

☐ Quantum Dots

Préciser : .....

☐ Autres : .....

#### Dimension

☐ Dimension 0 (nanopoudres)

☐ Dimension 1 (nanotubes ou nanofils)

☐ Dimension 2 (films minces)

☐ Dimension 3 (sous forme compacte)

Caractéristiques particulières : .....

.....

Préciser s'il s'agit d'une :

☐ Commercialisation effective en France

#### Capacité et procédés de production

**Capacité de production**

☐ De laboratoire      ☐ Pilote      ☐ Industrielle

**Quantité produite/utilisée/transformée par an (2006) :** .....

**Moyens de production mis en œuvre**

## Méthodes de production physiques

- ☐ Evaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive
- ☐ Pyrolyse laser
- ☐ Flammes de combustion
- ☐ Fluide supercritique (sans réaction chimique entre composants)
- ☐ Micro-ondes
- ☐ Irradiation ionique / électronique
- ☐ Recuit à basses températures de phases amorphes « massives »
- ☐ Plasma thermique
- ☐ Dépôt physique en phase vapeur
- ☐ Autre (préciser) :

## Méthodes de production chimiques

- ☐ Réactions en phase vapeur
- ☐ Réactions en milieu liquide
- ☐ Réactions en milieu solide
- ☐ Techniques sol-gel
- ☐ Fluide supercritique avec réaction chimique
- ☐ Autre (préciser) :

## Méthodes de production mécaniques

- ☐ Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres
- ☐ Consolidation et densification
- ☐ Forte déformation (hypercorroyage : laminage, coude, torsion, friction, haute vitesse)
- ☐ Autre (préciser) :

**Procédés de transformation ou d'intégration dans le produit final**

Dans le cas d'une transformation ou d'une intégration dans un produit final, caractériser le procédé mis en œuvre :

.....  
.....

**Flux**

Quantité moyenne de nanoparticules en stock sur le site : .....

Quantité livrée aux clients ou reçue d'un fournisseur par livraison en moyenne (2006) : .....

Fréquence des livraisons : .....

**Conditionnement**

Type de conditionnement utilisé :

- ☐ Fût                      ☐ Corps solide  
☐ Citerne                ☐ Big bag  
☐ Sac                      ☐ Autre (préciser) :

Forme de conditionnement du produit livré ou reçu :

- ☐ Poudre                      ☐ Atmosphère inerte  
☐ Dispersion liquide      ☐ Autre (préciser) :

**Manipulation (transvasements)**

Le produit est-il soumis à des opérations de transvasement manuelles ?      ☐ OUI   ☐ NON

**Transport**

- ☐ Transport routier                      ☐ Transport par voie ferroviaire  
☐ Transport par voie fluviale          ☐ Transport aérien

## IDENTIFICATION DES DANGERS

Avez-vous connaissance de l'existence d'un danger lié à ce produit ? ☐ OUI ☐ NON

Avez-vous mis en place des procédures d'évaluation systématiques des dangers des substances produites ou mises en œuvre ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui, quelles sont ces procédures ? ☐ FDS  
☐ Bibliographie  
☐ Autre (préciser) :

Connaissez-vous les propriétés physico-chimiques du produit ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui, par quelles méthodes ? .....  
 .....

Connaissez-vous la toxicité de ce produit pour l'homme ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui, données de référence utilisées : .....  
 .....

Quelles sont les principales conclusions des études ? .....  
 .....

Connaissez-vous l'écotoxicité de ce produit pour l'environnement ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui, dans quels milieux ? ☐ Eau ☐ Air ☐ Sol

Tests de référence utilisés : .....  
 .....

Quelles sont les principales conclusions des études ? .....  
 .....

Dans quel cadre effectuez-vous ces évaluations des dangers ?

☐ Aspects réglementaires (Mise sur le marché, etc.) ☐ Activité de recherche  
☐ Procédure interne ☐ Autres (préciser) :  
☐ Demande d'une autorité

Avez-vous communiqué les résultats des évaluations des dangers à des autorités compétentes ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui lesquelles ?

- ..... - .....  
 - ..... - .....

Estimez-vous que des procédures ou des moyens manquent pour permettre l'évaluation des dangers des substances produites ou mises en œuvre ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui, lesquels ? .....

## EVALUATION DES RISQUES

## ASPECTS PROFESSIONNELS

**Evaluation de l'exposition potentielle des travailleurs pour le produit considéré**

Nombre de travailleurs susceptibles d'être exposés : .....

Dans quel contexte ces personnes sont-elles susceptibles d'être exposées ?

Laboratoire de R&D :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Fabrication :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Conditionnement :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Stockage :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Maintenance :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Autre :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion

Préciser :

Durée moyenne de fonctionnement du processus de production (heures/par an) : .....

Effectuez-vous une évaluation de l'exposition ? ☐ OUI ☐ NON☐ En interne ☐ Par sous-traitance☐ Dans l'atmosphère de travail

Paramètres physiologiques : ☐ Fraction inhalable  
☐ Fraction alvéolaire

Paramètres métrologiques : ☐ Masse  
☐ Granulométrie  
☐ Nombre  
☐ Autre (préciser) :

Technique employée : .....

Fréquence de mesure :

☐ en continu ☐ ponctuel (préciser) :

Emplacement de l'appareillage ou du prélèvement :

☐ ambiance ☐ individuel

Joindre tout document permettant de comprendre la stratégie de mesurage mise en place.

☐ Par contact cutané

Par quels moyens ? .....

Quand cette exposition est-elle évaluée ? .....

☐ Par indicateur biologique

Par quels moyens ? .....

Quand cette exposition est-elle évaluée ? .....

A votre connaissance, existe-t-il une surveillance médicale spécifique ? ☐ OUI ☐ NON**Evaluation des risques professionnels**

Avez-vous pris en compte ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée comme facteur de risque dans le document unique (décret du 5 novembre 2001) ? ☐ OUI ☐ NON

Si non, pensez-vous le prendre en compte dans un futur proche ? ☐ OUI ☐ NON

Avez-vous pris en compte ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée dans une fiche d'exposition aux produits chimiques ? ☐ OUI ☐ NON

Avez-vous mis en place une méthodologie spécifique d'évaluation des risques professionnels liée à ce nanomatériau ou à cette nanoparticule ? ☐ OUI ☐ NON

Si oui, décrire brièvement la méthodologie employée (si nécessaire, joindre tous documents utiles pour la compréhension de l'étude) : .....

.....

Quels sont les principaux résultats obtenus ?

.....

### **Transmission aux autorités compétentes :**

Une évaluation des risques professionnels spécifique aux nanomatériaux vous a-t-elle été demandée par les autorités compétentes suivantes :

- ☐ Inspecteur du travail ou contrôleur du travail
- ☐ Agents des services de prévention des organismes de sécurité sociale
- ☐ Organismes professionnels d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail
- ☐ Inspecteurs des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
- ☐ Médecin du travail
- ☐ Autres (préciser) :

Dans quel cadre avez-vous communiqué les résultats des évaluations des risques ?

- ☐ Lors d'une réunion CHSCT
- ☐ Suite à une demande des autorités compétentes
- ☐ Lors d'une étude spécifique d'évaluation des risques
- ☐ Suite à une enquête
- ☐ Autres (préciser) :

### ***ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX***



**Avez-vous produit une étude de dangers et/ou une étude d'impact de votre établissement spécifique à ce nanomatériau ou à cette nanoparticule manufacturée ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, y avez-vous intégré :

Une évaluation des risques sanitaires ? ☐ OUI ☐ NON

Une évaluation des risques environnementaux ? ☐ OUI ☐ NON

Décrire brièvement la méthode employée : .....

**Avez-vous déterminé la diffusion possible de cette substance dans l'environnement (faune, flore)**

☐ Lors de la production en fonctionnement normal des installations ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

☐ Lors de la production en cas de dysfonctionnement des installations ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

☐ Lors de l'utilisation des produits commercialisés ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

☐ En fin de vie du produit ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

**Possibilité d'une exposition de la population riveraine**

☐ Lors de la production

☐ Lors de l'utilisation du produit

☐ En fin de vie du produit

☐ Risque d'explosion

☐ Autres (préciser) :

**Les technologies employées produisant des nanomatériaux/nanoparticules font elles parties de la nomenclature au titre des ICPE ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui sous quelles rubriques (numéros de la nomenclature) : .....

## MESURES DE PROTECTION

### *PROTECTION ET INFORMATION DES TRAVAILLEURS POUR LE PRODUIT CONSIDERE*

Avez-vous pris des mesures spécifiques pour assurer la protection des travailleurs à une éventuelle exposition à ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée ? ☐ OUI ☐ NON

Avez-vous pris des mesures non spécifiques pouvant à votre avis contribuer indirectement à la protection des travailleurs ? ☐ OUI ☐ NON

#### Nature des mesures de protection

##### Organisationnelles

- ☐ Recherche de substitution sur la technologie employée individuelle
- ☐ Recherche de substitution des substances utilisées
- ☐ Diminution du temps d'exposition
- ☐ Réduction du nombre de personnes exposées
- ☐ Utilisation de VME
- ☐ Autres : .....

##### Collectives

- ☐ Confinement de l'installation
- ☐ Processus en vase clos
- ☐ Système d'aspiration à la source
- ☐ Encoffrement/capotage
- ☐ Ventilation générale
- Quel est le % de recyclage de l'air ? .....
- ☐ Système de filtration de l'air pollué
- ☐ Hotte d'aspiration
- ☐ Boîtes à gants
- ☐ Equipements de nettoyage par aspiration
- ☐ Procédés techniques limitant la dispersion atmosphérique
- ☐ Atmosphère dépressurisée

##### Individuelles

- ☐ Port d'équipements de protection
- ☐ Combinaison de protection  
Type de combinaison : .....
- ☐ Gants de protection  
Type de gants : .....
- ☐ Lunettes de protection
- ☐ Protection respiratoire
- Appareil filtrant ☐ Classe 1  
☐ Classe 2  
☐ Classe 3
- Appareil respiratoire isolant ☐ Non autonome  
☐ Autonome
- ☐ Consignes de sécurité
- ☐ Formations sur les risques et mesures de protection
- ☐ Formations sur les bonnes pratiques
- ☐ Guide d'information
- ☐ Formation au poste de travail
- ☐ Autres : .....

☐ Autres procédés : .....

**Pensez vous que les mesures de prévention prises actuellement au sein de votre établissement sont suffisantes pour garantir la protection des travailleurs ?** ☐ OUI ☐ NON

**Avez-vous prévu de mettre en place des mesures de prévention complémentaires dans les prochains mois ?**

☐ OUI ☐ NON

Préciser : .....

**Avez-vous pris des mesures spécifiques liées aux nanoparticules pour limiter les éventuels risques d'explosion ?**

☐ OUI ☐ NON

Si oui, lesquelles ?

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

A quel titre ?

☐ Arrêté préfectoral (ICPE)

☐ Règlementation du travail

☐ Autres (préciser) :

**PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT**

**Quelles ont été les mesures prises pour garantir la protection de l'environnement ou des riverains pouvant être exposés à ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée ?**

☐ Dépressurisation du bâtiment

☐ Filtration de l'air pollué

Taux de déposition des filtres : .....

Type de filtre .....

☐ Traitement des effluents atmosphériques

Par quels procédés ? .....

☐ Traitement des effluents aqueux

Par quels procédés ? .....

☐ Voies d'élimination spécifiques des déchets

Par quels procédés ? .....

☐ Recyclage des matériaux

☐ Autres : .....

**Avez-vous évalué l'efficacité des mesures prises**

☐ OUI ☐ NON

**Pensez vous que les mesures de prévention prises actuellement au sein de votre établissement peuvent être améliorées pour la protection des populations riveraines?**

☐ OUI ☐ NON

Si oui avez-vous prévu de mettre en place des mesures de prévention complémentaires dans les prochains mois ?

☐ OUI ☐ NON

L'Afsset vous remercie d'avoir consacré du temps à renseigner ce questionnaire, votre participation permettra d'alimenter une base de donnée propre à l'Afsset permettant d'évaluer pour les différents types d'entreprises ou laboratoires de recherche, concernés par les nanomatériaux, les dispositions prises pour assurer la sécurité des travailleurs et des populations riveraines.. Si d'autres études relatives à la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés aux nanomatériaux manufacturés apparaissaient utiles à la suite de la présente étude, accepteriez-vous d'être recontacté pour étudier la possibilité avec vos instances compétentes d'inclure votre entreprise ou laboratoire dans une telle étude?

☐ OUI ☐ NON

**Commentaires libres**

N'hésitez pas à communiquer toute information nécessaire permettant de compléter les différentes réponses du présent questionnaire

# QUESTIONNAIRE

## LABORATOIRES DE RECHERCHE

**Date limite de retour du questionnaire : 30 juin 2007**

**Merci de répondre par messagerie sous format .pdf (de préférence) :**

questionnaire-nanomateriaux@afsset.fr

**ou par courrier :**

Afsset D1/Agents physiques

253 avenue du général Leclerc 94701 Maisons-Alfort Cedex

L'objectif du présent questionnaire est d'établir une synthèse des évaluations des risques réalisées par les industriels français liés aux nanomatériaux au regard des réglementations communautaires en vigueur et d'évaluer les dispositions prises pour la protection des travailleurs et des populations riveraines.

Nous rappelons que l'Afsset (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) en application de l'article L.1336-1 du Code de la santé publique, peut accéder à toutes données même confidentielles. Cependant, elle s'engage à garantir leur confidentialité en cas de secret médical, industriel ou commercial conformément au nouvel article R.1336-1 du Code de la santé publique (décret n°2006-676 du 8 juin 2006). De ce fait, les données devant rester confidentielles doivent être précisées.

Un questionnaire se compose de deux parties :

- Une fiche permettant l'identification de l'établissement : remplir autant de questionnaires que d'établissements
- Une fiche permettant la caractérisation de la production : remplir une fiche par produit

Par ailleurs, nous vous remercions de bien vouloir joindre tous les documents utiles à la compréhension des réponses apportées au questionnaire.

***Particule nanostructurée :** particule avec des caractéristiques structurelles inférieures à 100 nm qui peuvent influencer ses propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques. Une particule nanostructurée peut-être de dimension sensiblement supérieure à 100 nm. Par exemple un agglomérat de nanoparticules d'un diamètre de 500nm pourrait être considéré comme une particule nanostructurée. (Afnor, 2007)*

**Pour toutes questions, merci de contacter [questionnaire-nanomateriaux@afsset.fr](mailto:questionnaire-nanomateriaux@afsset.fr)**

## I. IDENTITE DE L'ETABLISSEMENT

**Merci de remplir un questionnaire par site industriel**

### IDENTITE DE L'ENTREPRISE

Nom de l'entreprise : .....

Adresse :

.....  
.....

Nombre d'établissements concernés : .....

Nombre de produits concernés : .....

### IDENTITE DE L'ETABLISSEMENT

Nom de l'établissement : .....

Adresse :

.....

Code NAF de l'établissement : .....

**Effectif (ETP)**

Effectif total du personnel de l'établissement : .....

Effectif potentiellement exposé aux nanomatériaux : .....

### **CONTACT DANS L'ETABLISSEMENT**

Nom : .....

Prénom : .....

Fonction : .....

Tél. direct : .....

Fax : .....

E-mail : .....

Fonction de la personne qui remplit le questionnaire (si elle est différente du contact) : .....

Je confirme que ce questionnaire a été rempli en toute bonne foi

Nom

Date et signature

## II. CARACTERISATION DES PRODUITS

Merci de remplir cette fiche pour chaque famille de produits élaborés, utilisés ou transformés dans l'établissement

### PRODUCTION

#### Type d'activité

- ☐ Fabricant      ☐ Transformateur      ☐ Utilisateur      ☐ Autre (préciser)  
☐ Fournisseur      ☐ R&D uniquement

#### Identification du produit

Nom du produit (commercial et technique) : .....

##### Famille :

##### Métaux

- ☐ Aluminium  
☐ Argent  
☐ Zinc  
☐ Titane  
☐ Or  
☐ Autre : .....

##### Oxydes métalliques

- ☐ Oxyde de titane  
☐ Oxyde de zinc  
☐ Oxyde d'Aluminium  
☐ Autre : .....

☐ Silice

☐ Polymères

Composition chimique : .....

##### Propriétés recherchées

- ☐ Mécaniques      ☐ Thermiques  
☐ Chimiques      ☐ Electriques  
☐ Surface      ☐ Magnétiques  
☐ Optiques      ☐ Autres (préciser) :  
☐ Biologiques

##### Applications recherchées :

Préciser s'il s'agit d'une :      ☐ Application grand public      ☐ Commercialisation effective en France

☐ Argiles

☐ Céramique

##### Carbone

☐ Nanopoudres de carbone

Nanotubes de carbone

☐ SWNT

☐ MWNT

☐ Fullerènes

☐ Matériaux composites

Préciser : .....

☐ Quantum Dots

Préciser : .....

☐ Autres : .....

##### Dimension

☐ Dimension 0 (nanopoudres)

☐ Dimension 1 (nanotubes ou nanofils)

☐ Dimension 2 (films minces)

☐ Dimension 3 (sous forme compacte)

Caractéristiques particulières : .....

.....



**Capacité et procédés de production****Capacité de production**

☐ De laboratoire      ☐ Pilote      ☐ Industrielle

**Quantité produite/utilisée/transformée par an (2006) :** .....

**Moyens de production mis en œuvre****Méthodes de production physiques**

- ☐ Evaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive
- ☐ Pyrolyse laser
- ☐ Flammes de combustion
- ☐ Fluide supercritique (sans réaction chimique entre composants)
- ☐ Micro-ondes
- ☐ Irradiation ionique / électronique
- ☐ Recuit à basses températures de phases amorphes « massives »
- ☐ Plasma thermique
- ☐ Dépôt physique en phase vapeur
- ☐ Autre (préciser) :

**Méthodes de production chimiques**

- ☐ Réactions en phase vapeur
- ☐ Réactions en milieu liquide
- ☐ Réactions en milieu solide
- ☐ Techniques sol-gel
- ☐ Fluide supercritique avec réaction chimique
- ☐ Autre (préciser) :

**Méthodes de production mécaniques**

- ☐ Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres
- ☐ Consolidation et densification
- ☐ Forte déformation (hypercorroyage : laminage, coude, torsion, friction, haute vitesse)
- ☐ Autre (préciser) :

**Procédés de transformation ou d'intégration dans le produit final**

Dans le cas d'une transformation ou d'une intégration dans un produit final, caractériser le procédé mis en œuvre :

.....  
.....

**Flux**

Quantité moyenne de nanoparticules en stock sur le site : .....

Quantité livrée aux clients ou reçue d'un fournisseur par livraison en moyenne (2006) : .....

Fréquence des livraisons : .....

**Conditionnement**

Type de conditionnement utilisé :

- ☐ Fût                    ☐ Corps solide  
☐ Citerne            ☐ Big bag  
☐ Sac                    ☐ Autre (préciser) :

Forme de conditionnement du produit livré ou reçu :

- ☐ Poudre                    ☐ Atmosphère inerte  
☐ Dispersion liquide    ☐ Autre (préciser) :

**Manipulation (transvasements)**

Le produit est-il soumis à des opérations de transvasement manuelles ?      ☐ OUI   ☐ NON

**Transport**

- ☐ Transport routier                    ☐ Transport par voie ferroviaire  
☐ Transport par voie fluviale        ☐ Transport aérien

## IDENTIFICATION DES DANGERS

**Avez-vous connaissance de l'existence d'un danger lié à ce produit ?** ☐ OUI ☐ NON

**Avez-vous mis en place des procédures d'évaluation systématiques des dangers des substances produites ou mises en œuvre ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, quelles sont ces procédures ? ☐ FDS  
☐ Bibliographie  
☐ Autre (préciser) :

**Connaissez-vous les propriétés physico-chimiques du produit ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, par quelles méthodes ?

.....

**Connaissez-vous la toxicité de ce produit pour l'homme ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, données de référence utilisées : .....

Quelles sont les principales conclusions des études ?

**Connaissez-vous l'écotoxicité de ce produit pour l'environnement ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, dans quels milieux ? ☐ Eau ☐ Air ☐ Sol

Tests de référence utilisés : .....

Quelles sont les principales conclusions des études ?

**Dans quel cadre effectuez-vous ces évaluations des dangers ?**

☐ Aspects réglementaires (Mise sur le marché, etc.) ☐ Activité de recherche  
☐ Procédure interne ☐ Autres (préciser) :  
☐ Demande d'une autorité

**Avez-vous communiqué les résultats des évaluations des dangers à des autorités compétentes ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui lesquelles ?

- ..... - .....  
 - ..... - .....

**Estimez-vous que des procédures ou des moyens manquent pour permettre l'évaluation des dangers des substances produites ou mises en œuvre ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, lesquels ? .....  
 .....

## EVALUATION DES RISQUES

### ASPECTS PROFESSIONNELS

#### Evaluation de l'exposition potentielle des travailleurs pour le produit considéré

Nombre de travailleurs susceptibles d'être exposés : .....

Dans quel contexte ces personnes sont-elles susceptibles d'être exposées ?

Laboratoire de R&D :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Fabrication :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Conditionnement :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Stockage :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Maintenance :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion
Autre :	<input type="checkbox"/> Par inhalation	<input type="checkbox"/> Par contact cutané	<input type="checkbox"/> Par ingestion

Préciser :

Durée moyenne de fonctionnement du processus de production (heures/par an) : .....

Effectuez-vous une évaluation de l'exposition ? ☐ OUI ☐ NON

☐ En interne ☐ Par sous-traitance

☐ Dans l'atmosphère de travail

Paramètres physiologiques : ☐ Fraction inhalable  
☐ Fraction alvéolaire

Paramètres métrologiques : ☐ Masse  
☐ Granulométrie  
☐ Nombre  
☐ Autre (préciser) :

Technique employée : .....

Fréquence de mesure :

☐ en continu ☐ ponctuel (préciser) :

Emplacement de l'appareillage ou du prélèvement :

☐ ambiance ☐ individuel

Joindre tout document permettant de comprendre la stratégie de mesurage mise en place.

☐ Par contact cutané

Par quels moyens ? .....

Quand cette exposition est-elle évaluée ? .....

☐ Par indicateur biologique

Par quels moyens ? .....

Quand cette exposition est-elle évaluée ? .....

A votre connaissance, existe-t-il une surveillance médicale spécifique ? ☐ OUI ☐ NON

**Evaluation des risques professionnels**

**Avez-vous pris en compte ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée comme facteur de risque dans le document unique (décret du 5 novembre 2001) ?** ☐ OUI ☐ NON

Si non, pensez-vous le prendre en compte dans un futur proche ? ☐ OUI ☐ NON

**Avez-vous pris en compte ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée dans une fiche d'exposition aux produits chimiques ?** ☐ OUI ☐ NON

**Avez-vous mis en place une méthodologie spécifique d'évaluation des risques professionnels liée à ce nanomatériau ou à cette nanoparticule ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, décrire brièvement la méthodologie employée (si nécessaire, joindre tous documents utiles pour la compréhension de l'étude) :

.....

.....

Quels sont les principaux résultats obtenus ?

.....

.....

**Transmission aux autorités compétentes :**

**Une évaluation des risques professionnels spécifique aux nanomatériaux vous a-t-elle été demandée par les autorités compétentes suivantes :**

- ☐ Inspecteur du travail ou contrôleur du travail
- ☐ Agents des services de prévention des organismes de sécurité sociale
- ☐ Organismes professionnels d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail
- ☐ Inspecteurs des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
- ☐ Médecin du travail
- ☐ Autres (préciser) :

**Dans quel cadre avez-vous communiqué les résultats des évaluations des risques ?**

- ☐ Lors d'une réunion CHSCT
- ☐ Suite à une demande des autorités compétentes
- ☐ Lors d'une étude spécifique d'évaluation des risques
- ☐ Suite à une enquête
- ☐ Autres (préciser) :

**ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX**

**Avez-vous produit une étude de dangers et/ou une étude d'impact de votre établissement spécifique à ce nanomatériau ou à cette nanoparticule manufacturée ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui, y avez-vous intégré :

Une évaluation des risques sanitaires ? ☐ OUI ☐ NON

Une évaluation des risques environnementaux ? ☐ OUI ☐ NON

Décrire brièvement la méthode employée : .....

**Avez-vous déterminé la diffusion possible de cette substance dans l'environnement (faune, flore)**

☐ Lors de la production en fonctionnement normal des installations ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

☐ Lors de la production en cas de dysfonctionnement des installations ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

☐ Lors de l'utilisation des produits commercialisés ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

☐ En fin de vie du produit ☐ Air ☐ Eau ☐ Sol

**Possibilité d'une exposition de la population riveraine**

☐ Lors de la production

☐ Lors de l'utilisation du produit

☐ En fin de vie du produit

☐ Risque d'explosion

☐ Autres (préciser) :

**Les technologies employées produisant des nanomatériaux/nanoparticules font-elles parties de la nomenclature au titre des ICPE ?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui sous quelles rubriques (numéros de la nomenclature) : .....

**MESURES DE PROTECTION****PROTECTION ET INFORMATION DES TRAVAILLEURS****POUR LE PRODUIT CONSIDERE**

Avez-vous pris des mesures spécifiques pour assurer la protection des travailleurs à une éventuelle exposition à ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée ? ☐ OUI ☐ NON

Avez-vous pris des mesures non spécifiques pouvant à votre avis contribuer indirectement à la protection des travailleurs ? ☐ OUI ☐ NON

**Nature des mesures de protection**Organisationnelles

☐ Recherche de substitution sur la technologie employée individuelle

☐ Recherche de substitution des substances utilisées

☐ Diminution du temps d'exposition  
.....

☐ Réduction du nombre de personnes exposées

☐ Utilisation de VME  
.....

☐ Autres : .....

Collectives

☐ Confinement de l'installation

☐ Processus en vase clos

☐ Système d'aspiration à la source

☐ Encoffrement/capotage

☐ Ventilation générale

Quel est le % de recyclage de l'air ? .....

☐ Système de filtration de l'air pollué

☐ Hotte d'aspiration

☐ Boîtes à gants

☐ Equipements de nettoyage par aspiration

☐ Procédés techniques limitant la dispersion atmosphérique

☐ Atmosphère dépressurisée

☐ Autres procédés : .....

Individuelles

☐ Port d'équipements de protection

☐ Combinaison de protection

Type de combinaison :

☐ Gants de protection

Type de gants :

☐ Lunettes de protection

☐ Protection respiratoire

Appareil filtrant ☐ Classe 1

☐ Classe 2

☐ Classe 3

Appareil respiratoire isolant

☐ Non autonome

☐ Autonome

☐ Consignes de sécurité

☐ Formations sur les risques et mesures  
de protection

☐ Formations sur les bonnes pratiques

☐ Guide d'information

☐ Formation au poste de travail

☐ Autres : .....

Pensez vous que les mesures de prévention prises actuellement au sein de votre établissement sont suffisantes pour garantir la protection des travailleurs ? ☐ OUI ☐ NON

Avez-vous prévu de mettre en place des mesures de prévention complémentaires dans les prochains mois ?

☐ OUI ☐ NON



Préciser : .....

**Avez-vous pris des mesures spécifiques liées aux nanoparticules pour limiter les éventuels risques d'explosion ?**

☐ OUI ☐ NON

Si oui, lesquelles ?

.....

A quel titre ?

☐ Arrêté préfectoral (ICPE)

☐ Règlementation du travail

☐ Autres (préciser) :

### ***PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT***

**Quelles ont été les mesures prises pour garantir la protection de l'environnement ou des riverains pouvant être exposés à ce nanomatériau ou cette nanoparticule manufacturée ?**

☐ Dépressurisation du bâtiment

☐ Filtration de l'air pollué

Taux de déposition des filtres : .....

Type de filtre .....

☐ Traitement des effluents atmosphériques

Par quels procédés ? .....

☐ Traitement des effluents aqueux

Par quels procédés ? .....

☐ Voies d'élimination spécifiques des déchets

Par quels procédés ? .....

☐ Recyclage des matériaux

☐ Autres : .....

**Avez-vous évalué l'efficacité des mesures prises** ☐ OUI ☐ NON

**Pensez vous que les mesures de prévention prises actuellement au sein de votre établissement peuvent être améliorées pour la protection des populations riveraines?** ☐ OUI ☐ NON

Si oui avez-vous prévu de mettre en place des mesures de prévention complémentaires dans les prochains mois ?

☐ OUI ☐ NON

L'Afsset vous remercie d'avoir consacré du temps à renseigner ce questionnaire, votre participation permettra d'alimenter une base de données propre à l'Afsset permettant d'évaluer pour les différents types d'entreprises ou laboratoires de recherche, concernés par les nanomatériaux, les dispositions prises pour assurer la sécurité des travailleurs et des populations riveraines. Si d'autres études relatives à la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés aux nanomatériaux manufacturés apparaissaient utiles à la suite de la présente étude, accepteriez-vous d'être recontacté pour étudier la possibilité avec vos instances compétentes d'inclure votre entreprise ou laboratoire dans une telle étude?

☐ OUI ☐ NON



agence française de **sécurité sanitaire**  
**de l'environnement et du travail**

253, avenue du Général Leclerc  
94701 Maisons-Alfort Cedex  
Tél. +33 1 56 29 19 30  
[afsset@afsset.fr](mailto:afsset@afsset.fr)

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

ISBN 978-2-11-097834-9

