

CELLULE INNOVATION

**Guide de bonnes pratiques
Nanomatériaux et HSE**

Mars 2009

Ce document a été rédigé
dans le cadre de la plateforme Nanos et HSE menée conjointement par
la Fédération Française pour les sciences de la Chimie et l'Union des Industries Chimiques.

La FFC et L'UIC tiennent à remercier les personnes qui ont contribué à la rédaction de ce document.

Composition du groupe de travail :



Daniel Bernard



Maurice Zinsius



Michel Azémar

Jacqueline Bakes

Alain Lombard



Philippe Gagnaire

Françoise Marcenac

Jean-Paul Peres



Julie Muller

Peter Priem



Patrick Levy

Valérie Lucas

Philippe Prudhon

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION	3
2	CONTEXTE	5
	2.1. Définitions	5
	2.2. Règles générales de sécurité et de santé au travail	6
3	RECOMMANDATIONS POUR LA PROTECTION DES OPERATEURS LORS DE LA PRODUCTION ET LA MISE EN ŒUVRE DES NANOMATERIAUX	9
	3.1. Collecte d'informations pour l'évaluation des dangers	10
	3.2. Caractérisation des expositions potentielles.....	12
	3.3. Caractérisation des risques	14
	3 3.1. Rappel du contexte réglementaire	14
	3 3.2. Méthodologie de caractérisation des risques	14
	3.4. Gestion des risques.....	16
	3 4.1. Hiérarchisation des mesures de protection	16
	3.4.1.1 Option de substitution.....	16
	3.4.1.2 Mesures techniques	17
	3.4.1.3 Mesures organisationnelles.....	17
	3.4.1.4 Mesures de protection individuelle	18
	3.4.1.5 Entretien des systèmes de ventilation et de captage de polluant..	19
	3 4.2. Evaluation de l'efficacité des mesures en place	19
	3 4.3. Surveillance médicale	20
	3.5. Documentation - Traçabilité.....	21
4	CONCLUSIONS	22
5	GLOSSAIRE	24
6	BIBLIOGRAPHIE	26
7	ANNEXES	28

1 Introduction

L'industrie chimique est, par le biais de ses activités de recherche et de développement, de fabrication industrielle ou d'importation et de mise sur le marché, concernée par la synthèse, la production la mise en œuvre et l'utilisation de nanomatériaux.

Les perspectives de progrès potentiellement importantes qu'offrent les nanomatériaux sont liées aux propriétés particulières résultant des dimensions nanométriques. Cependant alors que la technologie et les domaines d'application se développent très vite, l'acquisition des données relatives aux dangers et aux expositions se heurte à des difficultés méthodologiques et techniques majeures qui rendent complexes l'acquisition de connaissances sur les propriétés intrinsèques et sur l'évaluation des risques associés à la mise en œuvre de ces nanomatériaux.

Néanmoins, l'industrie chimique a coutume de mettre en application des politiques de prévention visant à atteindre le meilleur niveau de maîtrise des risques, en particulier, au travers de la conception de ses installations, de la mise en place d'équipements de protections collective et individuelle adaptés. De telles pratiques peuvent permettre d'encadrer le développement de nanomatériaux par des procédures extrêmement rigoureuses. Les nanomatériaux d'origine minérale ou organique sont assimilables à des substances chimiques. C'est pourquoi, l'industriel concerné se doit d'appliquer l'ensemble des dispositions législatives et réglementaires, notamment celles issues du code du travail relatives aux agents chimiques qui imposent l'évaluation, la gestion et la maîtrise des risques pour la sécurité et la santé de ses salariés.

Les moyens de maîtrise des risques à mettre en place peuvent varier fortement en fonction de la nature chimique, des propriétés physicochimiques, toxicologiques et écotoxicologiques des nanomatériaux mis en œuvre, ainsi qu'en fonction des scénarios d'exposition.

La mobilisation internationale sur la thématique Hygiène Sécurité et Environnement (notée HSE) est très forte. Les actions se structurent principalement autour des organismes de normalisation (AFNOR X457, CEN TC 352, ISO TC 229,) ainsi que de l'OCDE, de l'ICCA, du CEFIC, et des organisations ou associations nationales comme l'UIC par exemple pour la France.

Ces organisations travaillent entre autre, dans les domaines liés à la caractérisation et la métrologie, à la terminologie et la nomenclature, aux méthodes de tests toxicologiques et écotoxicologiques, ainsi qu'au développement de bonnes pratiques relatives à l'évaluation et la maîtrise des risques lors de la mise en œuvre des nanomatériaux.

Leur rôle est de favoriser la coopération internationale pour faciliter l'acquisition de connaissances, les activités de R&D et la mise en œuvre responsable des nanomatériaux.

Au niveau européen, le CEFIC a réorienté certains travaux sur l'impact des nanomatériaux sur la santé dans le cadre de son programme *Long range Research Initiative* (LRI) auquel participent certains industriels français.

Des programmes de recherche européens dans le cadre des 6^{ème} et 7^{ème} PCRD tels que Nanosafe et Nanoderm, soutenus par les différents gouvernements et industriels impliqués, doivent conduire à l'acquisition de données manquantes à plus ou moins court terme.

L'Union des Industries Chimiques (UIC) considère le domaine des nanomatériaux comme un des instruments significatifs de développement des activités chimiques françaises et du maintien de la compétitivité.

En conséquence, l'UIC s'est associée avec la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) pour créer une plate-forme interactive « Nanos et HSE » dont le but est de permettre aux industriels d'échanger des informations et d'optimiser leurs efforts afin de disposer en temps réels des avancées scientifiques dédiées à la maîtrise des risques. Pour compléter cette initiative, dans le cadre du « Responsible Care », visant l'amélioration de la sécurité, de la protection de la santé et de l'environnement et dans un souci permanent de gestion responsable des risques, l'UIC a rédigé ce guide de bonnes pratiques. Ce guide, qui doit être considéré comme une première contribution, a pour vocation d'être mis à jour en fonction de l'évolution des connaissances, afin de permettre un ajustement des pratiques industrielles en matière de prévention. Tel est l'objet de ce document qui s'inspire des guides de bonnes pratiques internationaux dont un guide publié par le VCI¹ et des recommandations de l'AFSSET².

Il convient également de préciser que ce guide s'intéresse essentiellement à la prévention des risques sur les lieux de travail. La prise en compte des aspects environnementaux sont aussi essentiels et seront traités dans un deuxième temps dans un complément de ce guide. L'utilisation intentionnelle de substances à l'état nanoparticulaire peut concerner plusieurs segments du cycle de vie des produits et donc plusieurs acteurs successifs (par exemple : producteur, formulateur, applicateur...). Au cours de la mise en œuvre des produits, bien que les substances soient souvent incluses dans des matrices, des opérations particulières pourraient exceptionnellement conduire à des expositions qui devront être identifiées. De la même façon, il conviendra de s'intéresser dans certains cas à la présence de substances à l'état nanoparticulaire contenues dans des déchets. Chaque chef d'établissement est juridiquement responsable pour ses activités, et il convient que l'ensemble du cycle des substances soit bien couvert par le processus d'évaluation des risques.

L'industrie chimique française est consciente de l'ensemble des défis qu'elle doit relever pour pouvoir saisir les opportunités de développement des nanomatériaux. Elle doit rapidement apporter des réponses à ces préoccupations afin que ces technologies puissent se développer en maîtrisant les impacts sur l'environnement et la santé du travailleur et du consommateur.

Par ailleurs, la société, les organisations syndicales, les associations et les acteurs politiques attendent de la part de la chimie une plus grande transparence et une communication des informations disponibles. En ce sens le Grenelle de l'Environnement a conclu à la nécessité de mettre en place un système de déclaration de l'utilisation des substances à l'état nanoparticulaire. Ces dispositions feront partie des Lois Grenelle 1 et 2 dont les modalités de mise en œuvre seront précisées dans un décret d'application.

¹ Responsible Production and Use of Nanomaterials, 11/03/2008, Verband der Chemischen Industrie/VCI, Guidance for handling and use of nanomaterials at the work place

² Les nanomatériaux, sécurité au travail AFSSET juillet 2008

2 Contexte

2.1. Définitions

La définition d'une nanoparticule, selon la norme ISO (ISO/TS 27687 publiée le 15/08/2008) et la traduction française (AFNOR), est la suivante :

Nanoparticule :

nano-objet dont les trois dimensions extérieures sont à l'échelle nanométrique.

Note : Si la longueur de l'axe long et celle de l'axe court du nano-objet diffèrent sensiblement, il convient d'envisager l'utilisation des termes nanobaguette ou nanoplaque. Par « sensiblement », on entend un rapport de plus de 3.

Des corrections sur cette définition sont en cours et notamment une traduction de la nouvelle note pourrait être : Si les longueurs relatives des axes long et court du nano-objet diffèrent sensiblement (typiquement d'un rapport supérieur à trois), il convient d'utiliser les termes nano-baguette et nano-plaque au lieu du terme nanoparticule.

La définition des nanomatériaux est donnée dans le dossier de l'INRS³.

Nanomatériaux :

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique.

Agglomérat :

Ensemble de particules liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals, électrostatiques ou dues à la tension de surface.

Note : Les agglomérats doivent normalement avoir un rapport surface sur volume important.

Agrégat :

Ensemble de particules liées entre elles par des liaisons fortes de type covalentes ou métalliques.

Note : Les agrégats doivent avoir un rapport surface sur volume important.

Les définitions agglomérats et agrégats sont traduits du document du SCENIHR⁴.

³ INRS :Nanomatériaux (mise à jour du 15/03/2007)

⁴ http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_012.pdf

Les agglomérats et les agrégats sont également appelés « matériaux nanostructurés ».

2.2. Règles générales de sécurité et de santé au travail

La fabrication de nanomatériaux en tant que nanoparticules ou nanotubes de forme isolée requiert des processus physiques et chimiques habituellement très sophistiqués (§ Annexe 1). Néanmoins, pour la majorité des produits actuellement fabriqués et mis sur le marché, les nanomatériaux n'existent pas sous forme de nanoparticules individuelles, mais d'agrégats et d'agglomérats souvent incorporés dans des préparations massives ou des articles. Dans ce cas la forme « nano-objet » a disparu en tant que telle et sauf opération spécifique (par exemple, l'abrasion, ...), l'émission, le relargage et donc l'exposition à des « nano-objets » peut être considérée comme très peu fréquente.

Dans les matériaux nanostructurés (agrégats et agglomérats), les nanoparticules sont liées les unes aux autres. Elles nécessitent un apport important d'énergie pour être dispersées. L'apport d'énergie nécessaire diffère selon que l'on traite des agrégats et des agglomérats (§ 2.1.).

Dans certains cas, les producteurs fournissent les nanomatériaux sous forme de dispersion liquide ou solide afin de limiter les risques de dissémination en cours de manipulation et de transport.

Comme pour toutes les autres substances chimiques, les activités impliquant des nanomatériaux doivent respecter les dispositions du code du travail en matière de santé et sécurité au travail, en particulier les obligations relatives à la prévention des risques chimiques. Lors de l'évaluation des conditions de travail liées à la mise en œuvre des agents chimiques, les employeurs doivent évaluer les risques et mettre en place des mesures de maîtrise des risques. Celles-ci englobent notamment la conception des installations et des équipements, la configuration et l'organisation des lieux de travail tant au plan général, que vis-à-vis des postes de travail considérés individuellement.

Le respect des valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) réglementaires existantes (indicatives ou contraignantes) est un élément important dans la prévention des risques chimiques. Si le respect des VLEP déterminées pour les substances chimiques composant les nanomatériaux est un pré-requis, il ne peut toutefois pas être totalement exclu que certains nanomatériaux puissent être plus dangereux que le composé parent, en raison même de leur taille nanométrique. C'est pourquoi, il conviendra d'assurer la plus grande traçabilité possible des données ayant servi à l'évaluation des risques afin de pouvoir éventuellement réévaluer rétrospectivement ces derniers et pouvoir justifier des décisions prises.

Le décret « risques chimiques » transposant en droit national la directive 98/24 CE définit les obligations formant la marche à suivre pour maîtriser les risques aux postes de travail. Une démarche intégrant une méthodologie d'évaluation des risques d'exposition aux agents chimiques a fait l'objet d'un document technique au niveau de la branche (DT 80⁵).

⁵ Guide UIC concernant l'évaluation et la prévention des risques professionnels liés aux agents chimiques

Les principales étapes du processus proposé sont rappelées ci-après :

1. collecte d'informations sur les dangers et affectation d'un niveau de danger,
2. évaluation des niveaux d'exposition et détermination d'un indice d'exposition prenant en compte certains facteurs (durée, quantité, niveau de confinement...),
3. caractérisation des risques,
4. maîtrise des risques, détermination des mesures de protection,
5. gestion des risques, bouclage du système avec contrôle de l'efficacité des mesures,
6. documentation

Il faut prendre en compte toutes les phases de fonctionnement du processus de travail, y compris les opérations de maintenance, les phases de démarrage et d'arrêt, les phases en mode dégradé et les activités d'échantillonnage.

3 Recommandations pour la protection des opérateurs lors de la production et la mise en œuvre des nanomatériaux

Les mesures de protection en milieu professionnel sont déterminées sur la base des résultats des évaluations des risques. Les méthodes d'évaluation des risques disponibles (méthodes dites de screening, méthodes semi-quantitatives, ...) ne prennent généralement pas suffisamment en compte le caractère nanoparticulaire des substances. Bien que les principes d'évaluation et de maîtrise des risques développés dans ces méthodes soient applicables dans la plupart des cas, ces approches nécessitent des ajustements ou l'utilisation de critères complémentaires qui réclament l'intervention d'experts en hygiène industrielle.

Sur la base des connaissances actuelles, il n'est pas à exclure que l'exposition aux nanomatériaux puisse avoir des effets spécifiques différents des effets de particules de taille supérieure, de l'ordre du micromètre.

Ce contexte conduit à s'appuyer sur le principe de précaution, par exemple, dans la façon d'évaluer le respect des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelles (VLEP).

Les valeurs limites d'exposition professionnelle existantes (par exemple des valeurs limites concernant les poussières réputées sans toxicité spécifique (fractions respirable et alvéolaire) ou des valeurs limites spécifiques aux substances doivent être à *minima* respectées. Cependant, la conformité avec ces valeurs ne garantit pas l'absence d'effet dans la mesure où le caractère nanoparticulaire n'a pas été nécessairement pris en compte au stade de l'élaboration de la valeur limite.

Les valeurs concernant les poussières réputées sans toxicité spécifique ne s'appliquent pas à l'évaluation de poussières ultra-fines (on entend par là une fraction de poussière présentant une granulométrie d'un diamètre aérodynamique équivalent de diffusion inférieur à 0,1 μm , y compris ses agglomérats et ses agrégats).

Jusqu'à ce que des valeurs limites spécifiques pour des substances à l'état nanoparticulaire ou pour certains nanomatériaux soient arrêtées, il est recommandé d'adopter d'emblée une approche conservatrice par défaut. Celle-ci se matérialise notamment par l'affectation d'un niveau de danger plus élevé aux substances à l'état nanoparticulaire par rapport aux substances de taille supérieure, même si ces substances ne répondent pas aux critères de classement des substances dangereuses. Il faudra ensuite y associer un niveau de protection adapté pour parvenir à une situation maîtrisée tenant compte des incertitudes.

Cette approche doit s'appliquer aussi bien aux expositions potentielles par inhalation que par ingestion ou par voie cutanée.

L'évaluation des risques liés aux substances à l'état nanoparticulaire peut suivre les mêmes étapes que celles décrites dans le chapitre 2. Cependant, la définition d'un niveau de danger ne peut être réalisée qu'au cas par cas, chaque substance devant être considérée comme un cas spécifique sur la base des connaissances actuelles.

Par ailleurs, le processus d'évaluation des risques intégrant la caractérisation des dangers et des expositions doit être enregistré dans un dossier d'évaluation qui sera progressivement enrichi sur la base des connaissances acquises. Il est donc très important que l'évaluation

des risques soit conçue comme un processus itératif qui devrait être conduit collégalement sous l'égide d'une équipe pluridisciplinaire.

La traçabilité des informations ayant servi à l'évaluation, des décisions et de leur justification sera assurée dans le temps.

3.1. Collecte d'informations pour l'évaluation des dangers

Compte tenu des incertitudes concernant les propriétés intrinsèques des substances à l'état nanoparticulaire, une collecte systématique des données suivantes doit être effectuée :

Informations générales sur le produit

Les sources d'informations sur les propriétés des substances sont habituellement : les fiches de données de sécurité (FDS), les fiches techniques, les informations figurant sur l'étiquetage, les informations communiquées par les fabricants, les règles techniques et les guides de bonnes pratiques édités par l'AFSSET, l'INRS, les CRAM, les publications par les autorités et les organisations compétentes ainsi que les données bibliographiques.

Caractérisation physico-chimique du matériau

Certaines propriétés physico-chimiques d'un nanomatériau pourraient avoir un rôle dans sa toxicité. Le tableau ci-dessous rapporte les données minimales qu'il est recommandé de collecter pour une caractérisation la plus complète possible des nanomatériaux utilisés :

Composition élémentaire	Structure moléculaire
	Pureté (% en poids)
	Type d'impuretés et % en poids
Forme / Taille	Aspect ratio (rapport longueur / largeur)
	Taille particules primaires (nm)
	Distribution en taille, masse et nombre de l'échantillon
	Etat d'agrégation / agglomération

Propriétés générales	Masse volumique spécifique (g/l)
	Masse volumique apparente (g/l)
	Porosité : Taille moyenne des pores (nm)
	Distribution en taille des pores
	Solubilité : dans l'eau
	Liposolubilité
Propriétés de surface	Hydrophobicité
	Surface spécifique (BET – m ² /g)
	Défaut de surface
	Charge de surface
	Nature adsorptive
	Groupes fonctionnels de surface
	Oxygène de surface
Sites réactifs	

Pour des matières combustibles et les poussières ultrafines, on doit également prendre en considération les risques d'incendie et d'explosion (ATEX).

Profil toxicologique du produit

Toutes les études toxicologiques et écotoxicologiques disponibles pour la forme nanométrique et non-nanométrique doivent être collectées et analysées. Si possible, une comparaison entre le produit à l'échelle nanométrique et celui sous forme non nanométrique doit être incluse. En cas de lacunes dans les données, ce manque d'information doit être pris en compte de manière adéquate lors de la détermination des mesures de protection.

Le profil toxicologique doit être mis à jour lors de la mise à disposition de nouvelles données ou d'alertes scientifiquement fondées sur d'éventuels effets sur la santé. Cette mise à jour s'inscrit dans le processus habituel de revue des conclusions d'une évaluation des risques à la lumière des nouvelles connaissances.

En l'état actuel des connaissances, sauf dans les cas où des données spécifiques sont disponibles, la position de l'AFSSET peut être retenue : « au vu des données de la littérature scientifique, l'existence de dangers potentiels pour l'homme et l'environnement liés à la toxicité, l'écotoxicité et au risque d'exposition ne peut être écarté. Ces dangers potentiels sont identifiés pour une exposition par voie cutanée, par ingestion ou, plus fréquemment par inhalation ».

3.2. Caractérisation des expositions potentielles

Un certain nombre de données doit être collecté afin d'évaluer l'exposition des opérateurs aux nanoparticules. Différentes étapes peuvent être identifiées :

Observation des postes de travail

Cette étape débouchera sur un rapport détaillé reprenant la description, les observations et recommandations poste par poste.

Collecte des données sur l'exposition

Un certain nombre de paramètres doit être recensé :

- identification du stade de développement du nanomatériau (ex : R&D, pilote, industriel, commercialisation),
- information détaillée sur les procédés incluant :
 - les conditions de mise en œuvre (ex : description des produits, de leurs propriétés et applications ainsi que de la façon dont ils sont utilisés),
 - les techniques de production ou d'utilisation,
- probabilité d'émission du produit lors de sa mise en œuvre complétée par la fréquence et la durée des tâches,
- quantité de « produit » manipulé aux différentes étapes,
- identification des voies d'exposition les plus probables,
- informations sur les méthodes de stockage, de transport, de transfert et d'élimination,
- Niveau actuel des mesures de réduction du potentiel d'exposition incluant :
 - les systèmes de confinement des installations,
 - les équipements de protection collective,
 - les modes opératoires, procédures et techniques de manipulation,
 - les équipements de protection individuelle en place.

Mesures de l'exposition

Ce point soulève la question de la disponibilité des méthodes de prélèvement et d'analyse de substances à l'état nanoparticulaire. La question est abordée dans les annexes 1 à 7 de ce document.

En l'état actuel, l'évaluation quantitative de l'exposition se heurte à des difficultés techniques et scientifiques certaines. L'AFSSET rejoint cette conclusion dans son rapport : « Les experts constatent des difficultés métrologiques pour caractériser de manière pertinente l'exposition des professionnels qui manipulent des nanomatériaux. Les experts ont notamment mis en évidence le manque de méthodes de mesures adaptées aux nanomatériaux. »



3.3. Caractérisation des risques

3.3.1. Rappel du contexte réglementaire

Dans la circulaire du 18 février 2008 concernant la protection de la santé en milieu de travail contre les risques liés à l'exposition aux substances chimiques sous forme de particules de taille nanométrique, le ministère du travail indique que *« malgré le contexte d'incertitude sur les dangers, il importe de rappeler que la réglementation existante en matière de prévention des risques professionnels doit s'appliquer, sous la responsabilité des employeurs »*.

Ainsi la réglementation relative à la prévention contre le risque chimique s'applique en tenant compte du classement des substances (ACD ou CMR de catégories 1 et 2) lorsqu'elles ne sont pas sous forme nanométrique (Code du Travail, articles R 4412-1 à R 4412-58 pour les ACD et articles R 4412-59 à R 4412-96 pour les CMR 1&2) :

« En outre, il appartient à l'employeur de procéder à une évaluation spécifique des risques prenant en compte la problématique de la taille des particules même si celle-ci peut être rendue difficile par le manque de connaissances sur les dangers de ces substances. »

« En conséquence, le chef d'établissement devra mettre en adéquation les mesures de protection techniques et organisationnelles les plus adaptées et les plus efficaces en fonction des situations d'exposition à des nanoparticules, avérées ou potentielles, identifiées dans l'évaluation spécifique des risques. Ces mesures de protection doivent permettre de supprimer les risques de contact avec l'opérateur, ou en cas d'impossibilité de réduire l'exposition à un niveau aussi bas que possible.

Concernant les équipements de protection collective (EPC) et individuelle (EPI) mis en œuvre, le chef d'établissement doit s'assurer que ces derniers sont adaptés à la rétention des nanoparticules ».

Un complément d'information sur l'évaluation et la prévention des risques professionnels liés aux agents Chimiques peut être trouvé dans le document DT 80.⁶

3.3.2. Méthodologie de caractérisation des risques

Afin de caractériser le plus précisément possible le niveau d'exposition résiduelle des opérateurs aux nanomatériaux et dans la mesure des moyens de métrologie disponibles, il est recommandé de mettre en œuvre des mesurages au poste de travail (mesurage de l'ambiance des locaux ou sur le personnel). Ces mesurages viseront à bien distinguer les nanomatériaux manufacturés émis dans les atmosphères de travail du bruit de fond ambiant (nanoparticules naturelles, nanoparticules émises par les moteurs diesels, ...).

⁶ Guide UIC concernant l'évaluation et la prévention des risques professionnels liés aux agents chimiques

Toutefois, compte tenu des incertitudes marquant à la fois la détermination des dangers et celles des niveaux d'exposition, la caractérisation des risques reste incertaine. C'est pourquoi la tendance actuelle est d'appliquer d'emblée les mesures de prévention les plus protectrices dans la limite des possibilités techniques. Cette approche conservatrice peut s'appuyer sur des méthodes telles que le "Control Banding" qui peuvent être ajustées sur la base du jugement d'expert en présence de données scientifiques.

Le "Control Banding" constitue une démarche d'évaluation et de gestion des risques développée afin de maîtriser les expositions potentielles au poste de travail. Ce processus permet d'identifier les actions de maîtrise de risque à mettre en place au regard du danger d'une substance. Plus le danger sera élevé, plus le niveau de maîtrise nécessaire pour gérer la situation sera élevé. Sur la base des propriétés contribuant à leur danger (ou du manque de connaissance sur ces propriétés), les substances sont affectées dans des "bandes" de danger (en général 4 ou 5 bandes). Pour chacune de ces bandes sont définies des technologies ou des stratégies de maîtrise des risques adaptées.

L'évaluation des risques en utilisant cette démarche consiste à caractériser le risque chimique à chaque poste de travail selon une grille d'évaluation qualitative prenant en compte des paramètres liés aux dangers des produits (toxicité, caractéristiques physico-chimiques) d'une part et aux technologies d'assainissement en place (niveau de confinement, en particulier), d'autre part. Cette démarche permet de hiérarchiser les postes de travail en fonction de leur risque, et de prioriser les actions de prévention.

Une démarche de ce type est décrite dans le document DT 80⁽⁶⁾.

Toutefois, dans le cas de substances à l'état nanoparticulaire, compte tenu de l'incertitude relative à la connaissance des dangers, un niveau de danger élevé sera d'emblée attribué et ce, même si la substance ne répond pas aux critères de classement (§ règlement CL)⁷. L'affectation d'un niveau de danger ne peut être réalisée que par un groupe pluridisciplinaire d'experts (hygiénistes, toxicologues, médecins, etc.). Sur la base d'éléments scientifiques, le groupe d'experts pourra décider d'ajuster le niveau de danger en sortant en tout ou partie de l'approche conservatrice proposée d'emblée et par défaut dans ce contexte d'incertitude.

⁷ Règlement CLP règlement CE n°1272/2008 (Classification, Labelling and Packaging) du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

L'utilisation d'une approche du même type a fait l'objet d'une recommandation R 409 adoptée par le Comité Technique National de la chimie, du caoutchouc et de la plasturgie (CTN) le 23 juin 2004⁸.

3.4. Gestion des risques

3.4.1. Hiérarchisation des mesures de protection

Pour les produits présentant un danger ou considérés comme tels, il convient de prévenir l'exposition en évitant dès que cela est possible leur utilisation, en les remplaçant ou en modifiant le mode de mise en œuvre de façon à maîtriser les risques pour la santé. Toutefois, si cela est impossible, il conviendra de maîtriser l'exposition en appliquant des mesures de protections adaptées à l'activité et au danger du produit.

La ligne de conduite à adopter pour définir les actions de protection est listée ci-après et conforme au principe STOP⁹.

3.4.1.1 Option de substitution

La recherche d'une solution de substitution permettant de réduire les risques pour la santé, la sécurité et l'environnement et offrant des caractéristiques techniques comparables fait partie des dispositions à explorer obligatoirement en application du code de travail. Cependant, la substitution de ces nanomatériaux, particulièrement innovants pour la croissance durable et pour les applications médicales, peut s'avérer très complexe et ne peut être interprétée dans ce cas précis comme le remplacement par des substances microparticulaires qui auraient perdu la quasi-totalité de leur intérêt. En revanche, les techniques mises en œuvre peuvent réduire ou supprimer le risque d'exposition à des substances à l'état nanoparticulaire.

- Réduction du caractère libre et/ou dispersif des substances nanoparticulaires : il est nécessaire d'examiner si les substances ou les procédés techniques présentant un risque pour la santé peuvent être remplacés par des substances ou des procédés moins dangereux.
- Changement de procédé : mise en œuvre des nanomatériaux pulvérulents en milieu liquide.
- Modification de la forme physico-chimique : dispersion des nanomatériaux dans des pâtes ou des compounds au lieu de la mise en œuvre des substances sous forme de poudre pulvérulente.

⁸ Méthode d'évaluation simplifiée du Risque Chimique ND2233-200-05, publiée par l'INRS.

⁹ Rapport AFSSET juillet 2008

3.4.1.2 Mesures techniques

- Utiliser des installations dotées d'un niveau de confinement qui sera ajusté au niveau de danger retenu dans la phase de caractérisation du danger ;
- Réaliser des activités dans des installations dotées d'un niveau de confinement adapté à chaque fois que possible ;
- Adapter le niveau de protection collective : capter, limiter et éliminer les émissions, si possible à la source ;
- Si c'est impossible, éviter la formation de poussières ou d'aérosols. Si cela s'avère impossible, extraire les poussières ou aérosols éventuellement en formation, directement à leur source (par exemple lors des opérations de remplissage et de vidange), en fonction des matériaux produits et des conditions opératoires. Veiller à tester régulièrement l'entretien et le fonctionnement des dispositifs d'extraction ;
- L'air extrait doit être filtré sur des médias adaptés avant d'être rejeté dans l'atmosphère extérieure. Il ne doit pas être recyclé.

3.4.1.3 Mesures organisationnelles

Prévoir des installations de nettoyage adéquates, un stockage séparé des vêtements civils et vêtements de travail, d'autres mesures d'hygiène si nécessaire, une organisation du travail permettant une réduction des fréquences et des durées de mise en œuvre, une réduction des quantités utilisées, une formation et une information des travailleurs, des modes opératoires, des procédures, des instructions, des règles d'accès aux zones concernées et de règles de stockage, etc.

- Informer les travailleurs concernés par la mise en œuvre de substances à l'état nanoparticulaire, sur les propriétés de danger, les résultats de l'évaluation des risques, les moyens de protection et leur efficacité. Inclure des informations pertinentes dans les consignes d'utilisation ou modes opératoires.
- Réduire au minimum le nombre d'opérateurs effectuant les manipulations. Interdire par ailleurs l'accès des personnes non autorisées aux zones de travail concernées. Veiller à la propreté des vêtements de travail. Les vêtements de travail doivent être nettoyés par l'entreprise. Il faut prévoir des vestiaires distincts pour séparer les vêtements de travail et les tenues de ville. Garantir le nettoyage régulier des postes de travail avec des moyens adaptés, notamment avec des aspirateurs HEPA (High Efficiency Particulate Air Filter).

3.4.1.4 Mesures de protection individuelle

La protection individuelle constitue le dernier rempart en termes de protection des personnes. Compte tenu des contraintes qu'elle impose et de la difficulté à évaluer la performance au fil du temps, elle doit être préconisée en dernier recours après avoir exploré l'ensemble des moyens techniques, collectifs et organisationnels.

- Le port d'Équipement de Protection Respiratoire (EPR) est recommandé pour toute activité susceptible d'émettre des nanoparticules dans l'air (par exemple : opération en milieu non confiné avec poudres ou aérosols). Le type d'EPR doit être défini sur la base des résultats de l'analyse de risque effectuée préalablement. Lorsque qu'un EPR est requis, il est recommandé de porter un équipement à pression positive (appareil filtrant à ventilation assistée équipé de filtres TH3P ou TM3P¹⁰). Les appareils de protection respiratoire à pression négative (type Pièce Faciale Filtrante FFP3 ou masque équipé d'un filtre P3) sont à réserver pour des tâches de courte durée avec des risques d'émission faible car un défaut de protection peut intervenir du fait d'un manque d'étanchéité entre le visage et le masque lié à un mauvais ajustement, ce qui permettrait l'introduction de nanoparticules dans le respirateur. Lorsqu'on utilise un équipement de protection des voies respiratoires, il convient de respecter des temps de port limités.
- En fonction des propriétés des substances, il peut également être nécessaire de porter des gants, des lunettes avec une protection latérale et des vêtements de protection. Lors du choix des gants de protection, il faut s'assurer que la matière du gant est appropriée. Il est nécessaire d'intégrer que les nanoparticules peuvent pénétrer au travers de gants mis sur le marché¹¹. C'est pourquoi, il peut s'avérer pertinent d'utiliser 2 paires de gants superposées.
Outre la protection des mains, il peut s'avérer nécessaire de protéger d'autres parties de la peau avec un équipement de protection. Cela comprend notamment des tenues, tabliers et bottes de protection.
- En plus des mesures de protection contre les aérosols susmentionnées, il est également nécessaire de respecter d'autres mesures prenant en compte des propriétés spécifiques de la substance (par exemple des mesures

¹⁰ Pour plus de précision, voir document INRS : ED 780 : Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation

¹¹ Efficiency of fibrous filters and personal protective equipments against nanoaerosols - Dissemination report January 2008 - DR-325/326-200801-1 - Project Nanosafe 2 ID: NMP2-CT-2005-515843

supplémentaires anti-explosion pour la manipulation de nanomatériaux combustibles, explosifs ou des mesures de protection spécifiques pour la manipulation de nanomatériaux réactifs ou catalyseurs). Il faut également se conformer à toutes les mesures résultant de l'évaluation des risques en dehors de celles conçues spécifiquement pour les nanomatériaux, de façon à ce que la maîtrise des risques soit effective pour l'ensemble des substances utilisées sur le lieu de travail (par exemple pour des solvants).

- L'efficacité des mesures de protection appliquées (par exemple l'équipement de protection individuelle) doit être contrôlée. Il faut rappeler que les EPI ne sont généralement pas pris en compte pour juger de l'acceptabilité d'une situation de mise en œuvre de produits chimiques sauf situations accidentelles. L'EPI est le dernier ressort en termes de protection.
- Un programme de management des EPI doit être mis en place, en incluant la formation du personnel à son port, son entretien, son remplacement, ainsi que les audits de vérification du port effectif de ces protections individuelles.

3.4.1.5 Entretien des systèmes de ventilation et de captage de polluant

Il convient de mettre en place des systèmes de ventilation et de captage de polluants adaptés aux substances et aux conditions spécifiques de mise en œuvre. L'efficacité des systèmes dans le temps fera l'objet de contrôles en application de la réglementation en vigueur conformément au Décret du 23 décembre 2003 et à l'Arrêté du 8 octobre 1987 et la note technique INRS du 5 novembre 1990. Pour plus de précisions il existe un document¹² concernant la réglementation sur les ventilations.

3.4.2. Evaluation de l'efficacité des mesures en place

Comme pour toutes les autres substances à manipuler, l'efficacité des mesures mises en place doit également être évaluée régulièrement. Une fois les mesures pertinentes appliquées, il conviendra de vérifier, le cas échéant et en fonction de la disponibilité des méthodes l'efficacité sur le niveau de pollution par la réalisation d'une campagne de mesures même si aucune valeur limite pour la santé n'a été définie jusqu'ici.

¹² [www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/BC59B8C674A34467C1256CC600461922/\\$FILE/tj5.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/BC59B8C674A34467C1256CC600461922/$FILE/tj5.pdf)

3.4.3. Surveillance médicale

La surveillance médicale consiste en l'évaluation de l'état de santé d'un salarié en fonction notamment de son exposition à des agents chimiques sur les lieux de travail.

Elle a pour but de définir l'aptitude médicale en s'assurant notamment de l'absence de contre-indication. Le médecin s'attache également à :

- rechercher des états pathologiques préexistants ou des situations d'excès de risque pouvant contre-indiquer l'affectation au poste ;
- établir un état sanitaire initial de référence ;
- rechercher l'apparition de signes de désadaptation au poste ;
- rechercher des pathologies professionnelles ou à caractère professionnel ;
- informer l'employeur afin de compléter l'évaluation des risques ;
- donner des informations générales en matière de santé et d'hygiène de vie ;
-

Le contenu de la surveillance médicale est à adapter aux agents rencontrés sur les lieux de travail et aux conditions de mise en œuvre et de protection. Dans le cas des substances à l'état nanoparticulaire, il n'existe pas à ce jour d'examen spécifique. Cependant, le médecin s'appuiera sur les données disponibles, notamment sur la toxicité des substances sous leur forme non nanoparticulaire et tiendra compte de la possibilité pour les substances à l'état nanoparticulaire de pénétrer dans l'organisme compte tenu de leur taille et de leurs caractéristiques physico-chimiques particulières. Il s'attachera à vérifier l'absence d'effet précoce sur les principaux organes cibles, en particulier sur l'appareil respiratoire.

Surveillance Médicale Renforcée (SMR)

En fonction des résultats de l'évaluation des risques, de certaines caractéristiques de danger (CMR 1&2) ou encore selon l'appréciation du médecin du travail, une surveillance médicale réglementaire dite renforcée ou encore des modalités particulières de suivi médical permettent d'ajuster la périodicité et le contenu du suivi médical, le cas échéant.

Le médecin du travail assure une veille régulière des données scientifiques permettant d'adapter, le cas échéant, la surveillance de la santé.

3.5. Documentation - Traçabilité

Il convient de dépasser le cadre défini par la réglementation pour organiser et conserver les données relatives aux substances à l'état nanoparticulaire et aux conditions de mise en œuvre. Il est notamment recommandé d'établir un dossier « substance » qui reprendra l'ensemble des données relatives aux propriétés intrinsèques de la substance.

La documentation relative à la caractérisation des dangers et à l'évaluation des risques alimentant le document unique est une obligation légale. Dans le cas des nanomatériaux notamment, pour lesquels aucune valeur limite spécifique tenant compte de l'état particulaire pour la santé n'a encore été établie, il est particulièrement important de documenter les mesures de protection prises, les substances utilisées, les conditions de travail et les résultats de mesures éventuellement disponibles en cas d'exposition accidentelle.

La conservation des données doit être assurée dans le temps.

4 Conclusions

Les spécificités des substances à l'état nanoparticulaire font qu'elles ne peuvent pas entrer dans un schéma classique d'évaluation des risques sur les lieux de travail faisant appel aux méthodes connues et reconnues pour les substances classiques.

A défaut de données sur les dangers, l'application du principe de précaution conduit à une approche conservatrice qui entraîne l'attribution d'un très haut niveau de danger conduisant à la mise en place d'un arsenal de mesures de protection et de prévention allant du confinement des installations à la protection individuelle en prenant en compte la protection collective et l'organisation du travail.

Seuls les experts en hygiène industrielle sur la base de données scientifiques sont à même de recommander des mesures moins conservatrices.

L'évaluation des risques au poste de travail est donc un processus continu enrichi avec de nouvelles données et qui ne peut être conduit qu'au cas par cas.

La réévaluation du processus doit être réalisée régulièrement et dès lors que de nouvelles informations sont disponibles afin de vérifier que les informations, évaluations, décisions et actions sont toujours d'actualité. Il s'agit d'organiser l'accompagnement du déploiement des nanotechnologies au plan collectif et individuel. La transparence est de mise au même titre que la formation et l'information réactualisée.

La traçabilité des informations disponibles au moment de la constitution des dossiers et leur mise à jour est essentielle.

L'ensemble des Guides de Bonnes Pratiques devront être mis à jour à la lumière des nouvelles connaissances ; ce guide n'échappe pas à la règle.

Les lignes directrices doivent inclure l'impact environnemental des nanomatériaux mais sans perdre de vue que l'ensemble du cycle de vie du produit doit être couvert (y compris le stade déchet).

5 Glossaire

ACD : Agent Chimique Dangereux

AFNOR X457 : Commission de Normalisation “Nanotechnologies et Nanomatériaux”

AFSSET : Agence Française de Sécurité Sanitaire de l’Environnement et du Travail

CEFIC : Conseil Européen des Fédérations de l’Industrie Chimique / European Chemical Industry Council

CEN TC 352 : Comité Technique européen “Nanotechnologies”

CRAM : Caisses Régionales d’Assurance Maladie

EPC : Equipement de Protection Collective

EPI : Equipement de Protection Individuelle

EPR : Equipement de Protection Respiratoire

FDS : Fiche de Données de Sécurité

HEPA : High efficiency Particulate Air Filter

ICCA : International Council of Chemical Associations. A council of trade associations representing chemicals manufacturers worldwide

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

ISO TC 229 : Comité Technique International “Nanotechnologies”

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique

PCRD : Programme Cadre de Recherche et Développement technologique

Règlement CLP : règlement CE (**C**lassification, **L**abelling and **P**ackaging)

Responsible Care : Programme volontaire de l’industrie chimique d’amélioration des performances en hygiène, environnement et sécurité

SCENHIR : Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (European Commission Health & Consumer Protection DG)

VLEP : Valeurs Limites d’Exposition Professionnelle

6 Bibliographie

- ◆ Responsible Production and Use of nanomaterials ;
Verband der Chemischen Industrie (VCI) March 2008
- ◆ Les nanomatériaux, sécurité au travail
AFSSET Juillet 2008
- ◆ Nano Risk Framework Nanopartnership
Environmental Defense -DuPont, june 2007
<http://www.nanoriskframework.com/page.cfm?tagID=1095>
- ◆ Nanotechnologies Part 2 : Guide to safe handling and disposal manufactured nanomaterials PD6699-2:2007 BSI 2007, ISBN 978 0580 60832 21
- ◆ Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques liés aux nanoparticules de synthèse *Guide IRSST 2008*
<http://www.irsst.qc.ca/files/documents/PubIRSST/R-586.pdf>
- ◆ Nanosafe 2 efficacités de filtre p 17
- ◆ Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles,
Thomas Schneider et al., TemaNord 2007:581 Norden
- ◆ *Document technique UIC DT 80 : Evaluation et prévention des risques professionnels liés aux agents chimiques (déc. 2008)*
- ◆ *Document du SCENIHR : opinion on the scientific aspects of the existing and proposed definitions relating to products of nanoscience and nanotechnologies (29 nov. 2007)*
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihhr/docs/scenihhr_o_012.pdf
- ◆ Dossier *INRS*

7 Annexes

Annexe 1

La synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules noté NP peuvent être synthétisées selon une approche ascendante (bottom-up) ou descendante (top-down). L'approche ascendante consiste à fabriquer les NP un atome ou une molécule à la fois à l'aide de procédés tels que la synthèse chimique, l'autoassemblage et l'assemblage par positionnement individuel. L'approche descendante consiste à prendre une substance de grand format et de la modifier pour atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte, l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées en salle blanche dans l'industrie électronique. Les deux approches, ascendante et descendante, tendent à converger en termes de dimension des particules synthétisées. L'approche ascendante paraît plus riche en ce sens qu'elle permet la production d'une plus grande diversité d'architecture et souvent un meilleur contrôle de l'état nanométrique (positionnement des molécules, homogénéité des produits, taille et distribution granulométrique relativement monodisperse) alors que l'approche descendante, souvent capable de productions plus volumineuses, rend le contrôle de l'état nanométrique plus délicat.

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire et de l'Environnement du Travail (AFSSET) partage les procédés de synthèse en trois catégories selon l'approche utilisée par l'Institut Québécois (IRSST) : les méthodes chimiques, les méthodes physiques et les méthodes mécaniques (Tableau ci-après)¹³.

◆ ¹³ Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques liés aux nanoparticules de synthèse *Guide IRSST 2008*
<http://www.irsst.qc.ca/files/documents/PubIRSST/R-586.pdf>

Principales approches à la synthèse des nanoparticules

METHODES CHIMIQUES

- Réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.)
- Réactions en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes)
- Réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes)
- Techniques sol-gel (la plupart des oxydes)
- Fluides supercritiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures)
- Réactions par co-précipitation chimique ou hydrolyse

METHODES PHYSIQUES

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes)
- La pyrolyse laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, etc.)
- Les flammes de combustion
- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs)
- Les micro-ondes (Ni, Ag)
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice)
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base de Al, Zr, Fe.)
- Le plasma thermique (des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures (MoSi₂), des oxydes dopés (TiO₂) ou complexes (pérovskites))
- Le dépôt physique en phase vapeur (des dépôts de TiN, CrN, (Ti, Al)N, notamment)

METHODES MECANIQUES

- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres – broyage à haute énergie (tous les types de matériaux (céramiques, métalliques, polymères, semi-conducteurs))
- La consolidation et la densification
- La forte déformation par torsion, laminage ou friction

Annexe.2

Situation actuelle et développement des méthodes de mesure pour les nanoparticules

Il est encore actuellement impossible d'indiquer le meilleur moyen de caractériser les nanoparticules pour appréhender leurs effets HSE. Les études visent la surface spécifique et des concentrations en nombre de particules ainsi que la structure et la concentration des nanoparticules par dosimétrie. Dans ce contexte, la répartition en masse des particules semble revêtir une moindre importance. Néanmoins, les procédés de mesure gravimétrique standard peuvent être utilisés comme étapes d'accompagnement lors de l'évaluation de l'exposition aux nanoparticules.

L'utilisation d'un équipement à poste fixe du type de ceux décrits dans l'annexe 4 ci-après permet de déterminer la concentration en nombre de particules et permet à l'aide d'autres techniques de déterminer la surface spécifique des nanomatériaux émis dans l'atmosphère des lieux de travail. Il s'agit là de méthodes de mesures complexes, mais qui n'ont pas encore été normalisées, ni validées¹⁴.

Les mesures de ce type ne permettent généralement pas de différencier les particules produites industriellement et intentionnellement, des nanomatériaux provenant d'autres sources (exposition naturelle sur le lieu de production : pollens, poussières émises par les moteurs à combustion, fumées tabagiques,...). De telles contributions doivent être prises en compte lors d'évaluations quantitatives (par exemple la dosimétrie montre qu'il y a environ 1 million de particules/cm³ dans une salle fumeur ou 100 000 particules/cm³ sur des routes à forte circulation). Le fait de ne pouvoir faire la distinction entre ces différents types de particules constitue une difficulté supplémentaire.

¹⁴ Cette description des méthodes de mesure comprend des méthodes communément utilisées, mais n'a pas la prétention d'être exhaustive. En métrologie, le terme de particule est utilisé non seulement pour des particules simples, mais aussi pour des agglomérats et des agrégats.

Annexe 3

Exemples de quelques méthodes de mesure

Les méthodes de mesure suivantes sont actuellement disponibles :

- ◆ Le compteur de noyaux de condensation (CPC : Condensation Particle Counter) est la méthode de mesure de concentration en nombre de particules de l'ordre du nanomètre la plus largement répandue. Le CPC permet de décompter les particules de l'ordre du nanomètre et au-delà en les détectant par la dispersion de la lumière, mais le CPC ne permet néanmoins pas d'obtenir des données sur la granulométrie, ni sur la composition chimique des particules. Très souvent, le CPC est utilisé en tandem avec un instrument de mesure et de classification de la taille des particules de type granulomètre à balayage (SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer). Le SMPS est l'instrument le plus fréquemment utilisé pour mesurer la granulométrie de l'ordre de 3 à 800 nm. La méthode SMPS détermine respectivement le diamètre équivalent de mobilité ou de diffusion. La modification de cette méthode permet d'élargir la plage de dimensions mesurables. Néanmoins, les possibilités d'utilisation de cette méthode sont limitées en raison de sa nature complexe.
- ◆ La spectroscopie de masse d'aérosols est une méthode largement répandue pour l'analyse chimique en ligne de particules et d'agrégats de l'ordre de 100 nm et plus.
- ◆ La microscopie électronique (MET/MEB) est la méthode *off line* disponible pour déterminer la granulométrie, la morphologie et la structure des particules mais l'utilisation facile de méthodes de mesures est rendue complexe par des aspects techniques.
- ◆ L'analyse de fluorescence X à dispersion d'énergie associée à la microscopie électronique, permet de déterminer essentiellement les particules avec une résolution de distribution spatiale des éléments. Jusqu'ici, cette méthode ne permet qu'une analyse semi-quantitative.
- ◆ Outre le SMPS, l'échantillonneur de nano-aérosol (NAS) est une autre option pour séparer des particules de l'ordre de 1 à 1000 nm, par exemple sur une grille MET pour une caractérisation ultérieure en termes de morphologie et de composition des éléments à l'aide de MET/spectroscopie X dispersive. Néanmoins, jusqu'à présent, seule une évaluation semi-quantitative est possible.

Annexe 4

Utilisation des méthodes de mesure dans la pratique opérationnelle

Jusqu'à présent, les différents types de particules étaient évalués sur la base de la concentration pondérale. Néanmoins, la caractérisation de nanomatériaux sur la base de la masse n'a qu'une valeur informative limitée : la masse totale des nanomatériaux reste comparativement faible à des concentrations élevées de particules. Il faut notamment souligner que des résultats de mesure individuels pour des nanomatériaux dans l'air ne peuvent pas réellement être comparés les uns aux autres parce que les méthodes de mesure de l'exposition ne sont pas encore complètement normalisées pour le moment.

Une méthode normalisée (et donc généralement acceptée) est la surveillance des zones de travail par la mesure de l'empoussiérement (fraction alvéolaire)¹⁵. Dans le débat scientifique, cette méthode est considérée comme insuffisante. Il faut développer des méthodes normalisées et surtout des méthodes de mesure ambulatoires pour la granulométrie et le décompte des particules. A l'avenir, la mesure à l'aide de la technique du « granulomètre à balayage SMPS » pour le décompte des particules et leur composition granulométrique pourrait donner de plus amples informations sur l'exposition dans les zones de travail.

¹⁵ NF X 43-259 -Prélèvement individuel ou à poste fixe de la fraction alvéolaire de la pollution particulaire. Méthode de séparation par cyclone 10 mm
Mesure de la tendance de certaines substances à dégager des poussières

Annexe 5

Normalisation des méthodes de mesure

L'Organisation de Normalisation Internationale (ISO : International Standardization Organization) dans le cadre du TC 229 Nanotechnology, en liaison avec l'OCDE, a entrepris la préparation de normes internationales pour la caractérisation, la métrologie, et la détection des nanoparticules, ainsi que la mise au point de nanomatériaux de référence, d'une part, pour la détermination des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques, et la définition de bonnes pratiques de manipulation, ainsi que de santé et sécurité au travail d'autre part.

Les organismes nationaux de normalisation, dont l'AFNOR par l'intermédiaire de son Comité X457 Nanotechnologies et nanomatériaux, sont associés étroitement à ce processus.

Annexe 6

Initiatives internationales sur la maîtrise des risques liés aux nanotechnologies

De nombreuses initiatives sont apparues ces dernières années à tous les niveaux nationaux ou internationaux, mobilisant aussi bien les institutionnels que les industriels autour de la question des nanotechnologies au travers de la maîtrise des risques.

Au niveau Français

L'industrie chimique française apporte sa contribution et joue un rôle dans des projets européens importants, tels que « Nanosafe II » et SAPHIR.

Toujours au niveau français, l'AFSSET a réalisé un recueil d'informations scientifiques sur les caractéristiques, les applications et la toxicité des nanomatériaux en réponse à une première saisine de ses ministères de tutelle en 2005. 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 travail¹⁶ Afin de :

- obtenir des informations sur les procédures de caractérisation des dangers et d'évaluation des risques 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. Le rapport a été publié en juillet 2008¹⁷.

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

¹⁶ 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

¹⁷ Rapport AFSSET juillet 2008

- l'application d'une stratégie de priorité dans les mesures de prévention conformément au principe STOP (Substitution, Technologie, Organisation, Protection) ;
- la signalisation des dangers « 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 ;
- la mesure 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).

Au niveau européen

En novembre 2006 et 2008, l'AFSSET sous la saisine des Ministères de la santé, du travail et les organismes allemands BAuA (Institut fédéral de sécurité au travail et de santé au travail), le UBA (Office fédéral de l'environnement) et le BfR (Institut fédéral pour l'évaluation des risques) et les ministères fédéraux BMAS (du travail et des affaires sociales), BMU (de l'environnement, de la protection de la nature et de la sécurité nucléaire) et BMELV (chargé de l'alimentation, de l'agriculture et de la protection des consommateurs), ont débattu de leur avant-projet pour la stratégie de recherche relative aux éventuels risques des nanotechnologies avec des représentants du monde des sciences, de la recherche et de l'industrie. La mise en application de ce projet a permis de franchir une première étape clé.

Le CEFIC dans le cadre du LRI (*Long range Research Initiative*) soutient à hauteur de 5 M€ par an des projets de recherche traitant de la problématique de l'utilisation de nanoparticules d'un point de vue toxicologique et écotoxicologique.

« NanoCare » est un projet de coopération des sociétés de l'industrie chimique allemande et des instituts de recherche universitaire, promu par le Ministère fédéral allemand de l'éducation et de la recherche (BMBF). Le projet examine entre autre le comportement d'agglomération et d'agrégation ainsi que la stabilité des agglomérats et des agrégats de particules primaires à l'échelle du nanomètre. De plus, NanoCare compare des méthodes de mesure existantes pour déterminer des aérosols et des particules en suspension dans l'air à l'aide de matériaux qui sont modifiés et réglés de manière ciblée pour

servir de matériaux de référence dans ce projet. Une autre activité de NanoCare est le développement continu de méthodes de mesure pour les paramètres d'empoussiérement.

Au niveau international

On peut noter une grande initiative récente au niveau des instituts de normalisation (ISO TC 229, CEN et AFNOR) et de l'OCDE qui s'allient pour travailler sur quatorze types de nanoparticule comme modèle pour réaliser un espace dédié tout spécifiquement à la production de normes concernant les nanomatériaux.

Afin d'aller au plus vite et de favoriser les synergies : il a été créé huit groupes de travail au niveau de l'OCDE :

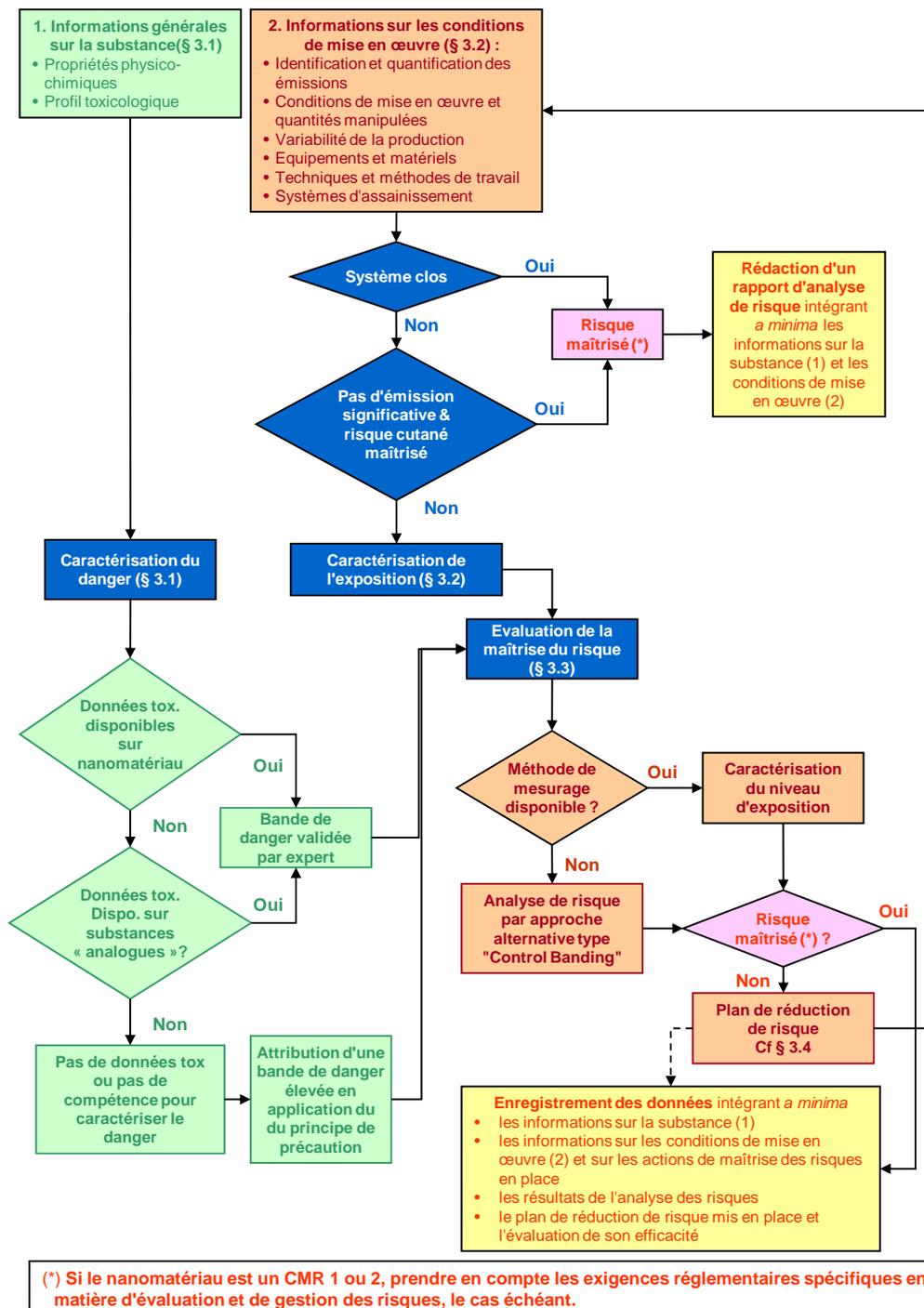
- OECD database on safety research,
- research strategies on manufactured nanomaterials,
- safety testing of a representative set of manufactured nanomatériaux,
- manufactured nanomaterials and test guidelines,
- voluntary schemes +regulatory programmes,
- risk assessment,
- alternative methods of toxicity testing,
- exposure measures and mitigation.

A noter la position forte de l'AFNOR et ISO sur la thématique « Conceptual framework for the risk management of occupational applied to engineered nanomaterials based on a “control banding” approach ».

Annexe 7

Organigramme : évaluation des risques pour les nanoparticules (logigramme fonctionnel)

Evaluation des risques pour les nanoparticules - Logigramme fonctionnel



Réalisé par la Cellule Innovation de l'U.I.C.

Imprimé et édité par **CP**Chimie Promotion
Le Diamant A – 92909 PARIS La Défense Cedex

Achevé d'imprimer : avril 2009
Dépôt légal : avril 2009

© Union des Industries Chimiques - Droits réservés