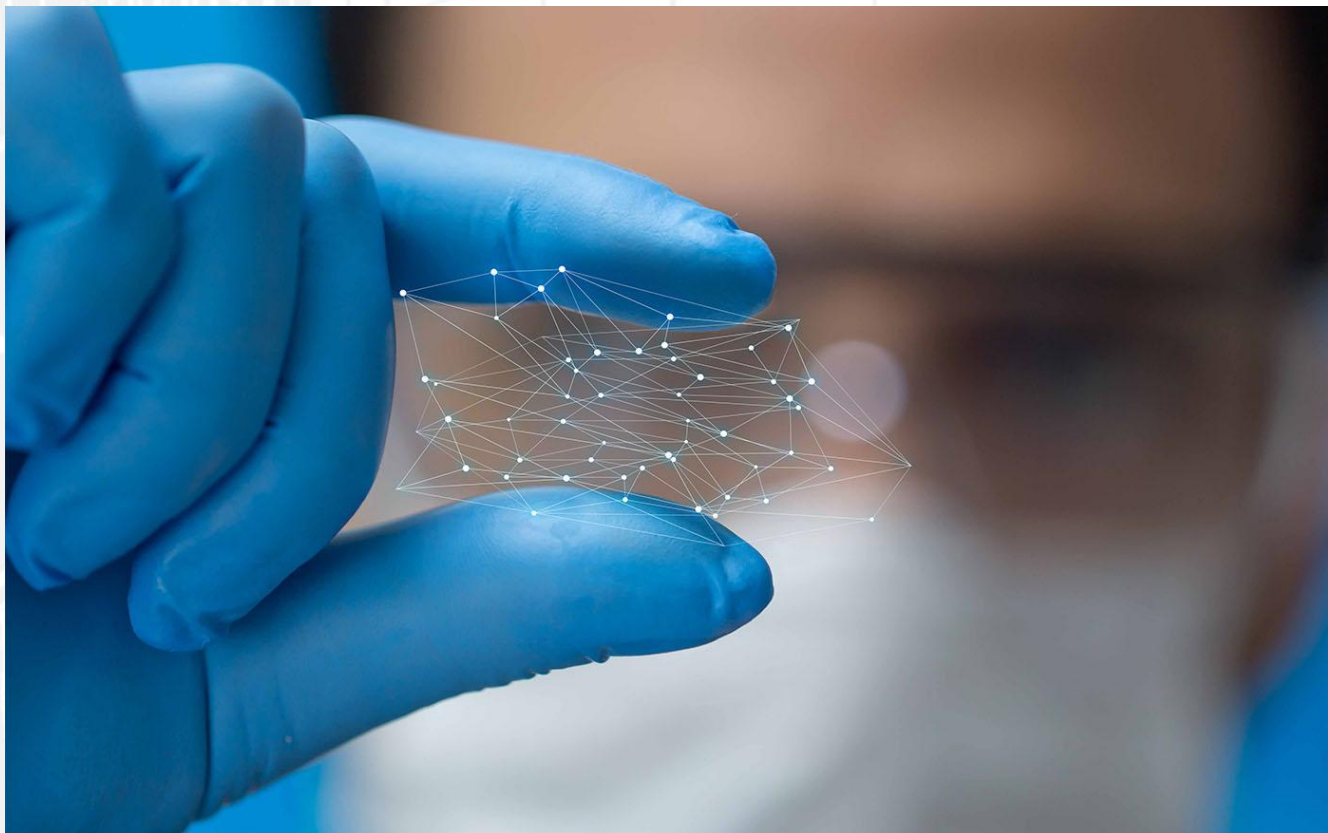


NANOMATÉRIAUX, NANOPARTICULES



Ce qu'il faut retenir

Les nanomatériaux ouvrent à la recherche et à l'industrie des perspectives nombreuses et variées. L'émergence de ces nouveaux matériaux et la prise en compte des particules ultra-fines émises lors de certains procédés industriels amènent à se poser la question des risques encourus lors de l'exposition professionnelle.

À l'échelle des nanotechnologies, les distances se mesurent en milliardièmes de mètres. La matière acquiert de nouvelles propriétés (physiques, chimiques, biologiques...), rendant possible la fabrication de matériaux aux caractéristiques souvent inédites. Les nanomatériaux constituent ainsi une nouvelle famille d'agents chimiques qui présentent de multiples différences en termes de composition, de caractéristiques dimensionnelles et de propriétés physico-chimiques.

De l'industrie pharmaceutique aux télécommunications, de l'aéronautique à la chimie, les champs d'application des nanotechnologies apparaissent chaque jour plus nombreux.

Situations d'exposition professionnelle

De nombreuses situations de travail peuvent exposer les salariés à des nanomatériaux :

- Transfert, échantillonnage, pesée, mise en suspension et incorporation de nanopoudres dans une matrice minérale ou organique.
- Transvasement, agitation, mélange et séchage d'une suspension liquide contenant des nano-objets.
- Usinage de nanocomposites : découpe, polissage, ponçage...
- Conditionnement, stockage et transport des produits.
- Nettoyage, entretien et maintenance des équipements et des locaux : nettoyage d'une paillasse, changement de filtres usagés...
- Collecte, conditionnement, entreposage et transport des déchets.
- Fonctionnements dégradés ou incidents : fuite d'un réacteur ou d'un système clos.

Caractérisation de l'exposition professionnelle

L'approche actuelle d'évaluation de l'exposition professionnelle aux aérosols classiques ne semble pas être adaptée au cas des nano-aérosols. En effet, au vu des premières données toxicologiques, outre la masse et la composition chimique des objets, 2 autres indicateurs d'exposition semblent devoir être mesurés : la surface et le nombre. D'un point de vue pratique, il s'agit de déterminer la concentration en surface, en nombre et en masse des nano-aérosols, mais également dans la mesure du possible la distribution granulométrique, la composition chimique, la structure cristalline...

À l'heure actuelle, il n'y a pas de méthode de mesure unique et simple qui fasse l'objet d'un consensus pour caractériser l'exposition professionnelle aux nano-objets. Néanmoins, il existe aujourd'hui un certain nombre d'instruments permettant de caractériser les nano-aérosols, la majorité d'entre eux demeurent relativement complexes, encombrants et coûteux.

Terminologie et définitions

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. Voici quelques clés pour comprendre le nanomonde.

Le nanomonde

L'unité de référence du nanomonde est le nanomètre (noté en abrégé nm). Le préfixe nano vient du grec nanos qui signifie nain. Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$) soit approximativement 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain (figure 1 de la ED 6050).

Les nanotechnologies et les nanosciences

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est-à-dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

Les nanomatériaux

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m²/cm³.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

Les nano-objets qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

- les nanoparticules qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc ;
- les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
- les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénium de cadmium, etc.).

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

Les matériaux nanostructurés qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

-

- les agrégats et agglomérats de nano-objets. Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
- les nanocomposites. Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.
- les matériaux nanoporeux. Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « nanomatériaux manufacturés ».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'Homme de façon non intentionnelle, appelés parfois particules ultra-fines, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc.

Enfin, des particules ultra-fines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.

Applications

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en termes de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées. Par exemple, l'or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur de réactions chimiques lorsqu'il prend des dimensions nanométriques.

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

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique.

Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

Deux exemples de nanomatériaux et d'applications associées

Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est l'un des pigments minéraux synthétiques les plus utilisés à travers le monde depuis les années 20 (notamment dans les peintures, les encres, les plastiques, les bitumes, etc.) avec les oxydes de fer et le noir de carbone. Ce pigment blanc est aujourd'hui incorporé dans les ciments, mais également les verres, en raison de ses propriétés photocatalytiques qui permettent de décomposer une large variété de matières organiques, inorganiques et de micro-organismes (NOX, CO, O3, etc.). Le ciment acquiert ainsi des caractéristiques autonettoyantes (intéressantes pour la maintenance et la durabilité des bâtiments) et antipollutions. Le dioxyde de titane nanométrique est également utilisé actuellement dans les produits de protection solaire, tout comme l'oxyde de zinc, en tant que filtres ultraviolets.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone constituent, avec d'autres molécules nommées fullerènes, la troisième forme cristalline du carbone. Leur structure peut être représentée par un ou plusieurs feuillets ou parois de graphène enroulés sur eux-mêmes ou les uns autour des autres : on distingue ainsi les nanotubes de carbone mono-paroi (ou mono-feuillet) des nanotubes de carbone multi-parois (ou multi-feuillets). Ces cylindres creux démontrent des propriétés mécaniques et électriques remarquables (un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier à section équivalente) qui induisent de nombreuses applications : élaboration de matériaux composites haute performance, de polymères conducteurs ou encore de textiles techniques. Ils sont ainsi utilisés dans l'aéronautique (aile d'avion), les équipements sportifs (raquette, vélo), l'électronique (diode, transistor, etc.).

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

procédés par voie physique :

- l'évaporation/condensation,
- l'ablation laser,
- la décharge électrique,
- les flammes de combustion,
- la pyrolyse laser,
- les micro-ondes,
- l'irradiation ionique ou électronique,
- la décomposition catalytique,
- les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.

procédés par voie chimique :

- les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- les réactions en milieu solide,
- les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

procédés par voie mécanique :

- le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- la consolidation et la densification,
- les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.

Les pathologies associées

La toxicité des nanomatériaux dépend de multiples paramètres physico-chimiques : composition chimique, taille, forme, structure... Chaque nanomatériau possède un profil toxicologique qui lui est propre. Peu de connaissances sont actuellement disponibles sur leurs effets sur la santé humaine. Mais des études laissent suspecter la possibilité de survenue d'effets inflammatoires, respiratoires, cardiovasculaires ou neurologiques.

Peu de connaissances sont actuellement disponibles sur la toxicité des nanomatériaux manufacturés chez l'Homme. La plupart des données proviennent d'études expérimentales réalisées sur des cultures cellulaires ou chez l'animal, dont les résultats sont difficilement extrapolables à l'Homme.

Cependant, les effets des particules ultrafines issues de la pollution atmosphérique (produites par exemple par les moteurs diesel) ou émises lors de certaines activités industrielles (par exemple lors des procédés de soudage) ont été largement étudiés. Les études épidémiologiques et les essais chez l'Homme en condition d'exposition contrôlée sur ce type de particules suggèrent la possibilité de survenue d'effets respiratoires (réactions inflammatoires, obstruction réversible des petites voies aériennes) et cardiovasculaires (affections ischémiques myocardiques), notamment chez les personnes fragilisées. De tels effets sont suspectés en cas d'exposition à certains nanomatériaux manufacturés.

Par ailleurs, même s'il est impossible de généraliser ce principe à l'ensemble des nanomatériaux, de nombreuses études sont en faveur d'une plus grande toxicité des particules de taille nanométrique par rapport aux particules de même nature chimique sous forme micro ou macroscopique (notamment au regard des effets inflammatoires pulmonaires).

Dangers potentiels pour la santé

L'appareil respiratoire constitue la voie principale de pénétration des nano-objets dans l'organisme humain. Ils peuvent également se retrouver dans le système gastro-intestinal après avoir été ingérés ou après déglutition lorsqu'ils ont été inhalés. La pénétration à travers la peau des nano-objets est une hypothèse encore à l'étude.

Compte tenu de leur taille, les nano-objets inhalés ou ingérés seraient capables de franchir les barrières biologiques (nasale, bronchique, alvéolaire...) et de migrer vers différents sites de l'organisme via le sang et la lymphe (processus de translocation).

Les connaissances sur la toxicité des nano-objets demeurent lacunaires. La plupart des données toxicologiques proviennent d'études réalisées sur des cellules ou chez l'animal difficilement extrapolables à l'homme. Néanmoins, elles indiquent que :

- À masse équivalente, les objets nanométriques présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les objets micro et macroscopiques et de même nature chimique.
- Chaque nano-objet possède un potentiel de toxicité qui lui est propre.

Voies de pénétration dans l'organisme

En milieu professionnel, l'inhalation constitue la principale voie de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain. Une fois inhalés, les nanomatériaux peuvent soit être exhalés, soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire que sont les voies aériennes supérieures (les fosses nasales, la bouche, le pharynx et le larynx), l'arbre trachéo-bronchique (la trachée, les bronches et les bronchioles) et les alvéoles pulmonaires. Ce dépôt n'est généralement pas uniforme dans l'ensemble des voies respiratoires : il varie considérablement en fonction du diamètre, des degrés d'agréation et d'agglomération ainsi que du comportement dans l'air des nanomatériaux. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans le poumon profond (au niveau des alvéoles pulmonaires), dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. Les particules plus petites, quant à elles, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et, dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique. La pénétration des nanomatériaux par voie respiratoire est plus importante à l'effort, ainsi que chez les sujets présentant une altération des fonctions pulmonaires (personnes souffrant de bronchite chronique...).

Le passage transcutané des nanomatériaux est une hypothèse encore à l'étude. De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la pénétration des particules à travers la peau (taille, élasticité et propriétés de surface des particules, état de la peau, contraintes mécaniques, présence de sueur...). La plupart des études concernant des nanomatériaux insolubles tels que le dioxyde de titane semble indiquer que la pénétration des particules est peu probable sauf dans le cas où la peau est endommagée. Les données sur le sujet sont cependant parfois contradictoires et ne permettent pas d'exclure formellement tout risque de passage transcutané.

Devenir dans l'organisme et effets potentiels sur la santé

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

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

D'après les résultats des études expérimentales certains nanomatériaux inhalés sont de surcroît capables de traverser la paroi alvéolaire, migrer vers la plèvre, les structures ganglionnaires, rejoindre les systèmes sanguin et lymphatique et atteindre différents organes comme le foie, le cœur ou la rate. Ils peuvent également dans certains cas traverser la muqueuse nasale et être transportés via les nerfs jusqu'au cerveau.

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

Principaux facteurs responsables des effets toxicologiques

L'ensemble des données disponibles montre qu'il n'est pas possible d'émettre une hypothèse générale sur la toxicité des nanomatériaux. Chaque nanomatériau, y compris pour une même composition chimique, possède un profil toxicologique qui lui est propre. Il est à ce jour impossible de prédire a priori les effets potentiels d'un nanomatériau du fait de la multiplicité des paramètres physico-chimiques influençant la toxicité.

Liste non exhaustive des propriétés physico-chimiques liées aux nanomatériaux déterminant leur toxicité

Composition chimique	La nature chimique des nanomatériaux (notamment métallique), ainsi que la présence d'autres composés (comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les métaux de transition : fer, nickel, etc.) adsorbés sur leur surface, sont susceptibles d'influer sur leur toxicité. En effet, les métaux de transition interviennent dans des réactions aboutissant à la formation d'espèces réactives de l'oxygène qui ont un rôle essentiel dans les processus de toxicité cellulaire et d'inflammation.
Taille	La taille conditionne le site de dépôt des nanomatériaux lors des expositions par voie respiratoire. Par ailleurs, une diminution de la taille des particules ou des fibres favorise leur pénétration dans les cellules, le passage des barrières biologiques et leur migration vers divers organes (par exemple, via le sang ou les nerfs)
Surface	La « surface spécifique » d'une particule est inversement proportionnelle à sa taille. Or la réactivité chimique d'une particule dépend notamment de sa surface. Ainsi, une diminution de la taille des particules et des fibres induit une augmentation de leur réactivité chimique et biologique (interactions avec les différents tissus, cellules et fluides biologiques de l'organisme, dénaturation des protéines...). Elle favorise également la pénétration dans l'organisme de substances adsorbées qui peuvent atteindre divers organes et entraîner des effets toxiques spécifiques.
Nombre	L'augmentation du nombre des particules favorise la pénétration et la persistance des nanomatériaux dans les tissus de l'organisme, en saturant les systèmes de clairance pulmonaire.
Forme	La toxicité semble être aggravée par la forme fibreuse ou filamenteuse des nano-objets. Les particules longues comme les nanotubes ou les nanofilaments seraient plus toxiques que les particules sphériques de composition chimique identique.
Structure	La structure cristalline, pour les composés minéraux (comme la silice), peut contribuer à moduler les propriétés toxicologiques des nanomatériaux. Par exemple, dans le cas du dioxyde de titane, la forme anatase génère spontanément plus d'espèces réactives de l'oxygène et entraîne plus d'effets cytotoxiques que la forme rutile.
Solubilité	La solubilité conditionne le devenir des nanomatériaux dans l'organisme humain. La production d'espèces ionisées à partir de nanomatériaux plus ou moins solubles peut contribuer au développement d'effets toxiques.
Degrés d'agrégation et d'agglomération	Dans la réalité, les nanoparticules sont rarement isolées les unes par rapport aux autres en tant que particules primaires mais ont tendance à s'agréger (par des liaisons chimiques « fortes ») ou s'agglomérer (par des liaisons physiques « faibles ») en amas de plus grande dimension. (pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres). Ces deux phénomènes peuvent modifier le dépôt des nanomatériaux dans l'organisme, leur pénétration dans ou à travers les cellules et leurs effets biologiques.

Effets sur la santé

La toxicité des nanomatériaux dépend de multiples paramètres physico-chimiques : composition chimique, taille, forme, structure... Chaque nanomatériau possède un profil toxicologique qui lui est propre. Peu de connaissances sont actuellement disponibles sur leurs effets sur la santé humaine. Mais des études laissent suspecter la possibilité de survenue d'effets inflammatoires, respiratoires, cardiovasculaires ou neurologiques.

Peu de connaissances sont actuellement disponibles sur la toxicité des nanomatériaux manufacturés chez l'Homme. La plupart des données proviennent d'études expérimentales réalisées sur des cultures cellulaires ou chez l'animal, dont les résultats sont difficilement extrapolables à l'Homme.

Cependant, les effets des particules ultrafines issues de la pollution atmosphérique (produites par exemple par les moteurs diesel) ou émises lors de certaines activités industrielles (par exemple lors des procédés de soudage) ont été largement étudiés. Les études épidémiologiques et les essais chez l'Homme en condition d'exposition contrôlée sur ce type de particules suggèrent la possibilité de survenue d'effets respiratoires (réactions inflammatoires, obstruction réversible des petites voies aériennes) et cardiovasculaires (affections ischémiques myocardiques), notamment chez les personnes fragilisées. De tels effets sont suspectés en cas d'exposition à certains nanomatériaux manufacturés.

Par ailleurs, même s'il est impossible de généraliser ce principe à l'ensemble des nanomatériaux, de nombreuses études sont en faveur d'une plus grande toxicité des particules de taille nanométrique par rapport aux particules de même nature chimique sous forme micro ou macroscopique (notamment au regard des effets inflammatoires pulmonaires).

Voies de pénétration dans l'organisme

En milieu professionnel, l'inhalation constitue la principale voie de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain. Une fois inhalés, les nanomatériaux peuvent soit être exhalés, soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire que sont les voies aériennes supérieures (les fosses nasales, la bouche, le pharynx et le larynx), l'arbre trachéo-bronchique (la trachée, les bronches et les bronchioles) et les alvéoles pulmonaires. Ce dépôt n'est généralement pas uniforme dans l'ensemble des voies respiratoires : il varie considérablement en fonction du diamètre, des degrés d'aggrégation et d'agglomération ainsi que du comportement dans l'air des nanomatériaux. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans le poumon profond (au niveau des alvéoles pulmonaires), dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. Les particules plus petites, quant à elles, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et, dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique. La pénétration des nanomatériaux par voie respiratoire est plus importante à l'effort, ainsi que chez les sujets présentant une altération des fonctions pulmonaires (personnes souffrant de bronchite chronique...).

Le passage transcutané des nanomatériaux est une hypothèse encore à l'étude. De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la pénétration des particules à travers la peau (taille, élasticité et propriétés de surface des particules, état de la peau, contraintes mécaniques, présence de sueur...). La plupart des études concernant des nanomatériaux insolubles tels que le dioxyde de titane semble indiquer que la

pénétration des particules est peu probable sauf dans le cas où la peau est endommagée. Les données sur le sujet sont cependant parfois contradictoires et ne permettent pas d'exclure formellement tout risque de passage transcutané.

Devenir dans l'organisme et effets potentiels sur la santé

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

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

D'après les résultats des études expérimentales certains nanomatériaux inhalés sont de surcroît capables de traverser la paroi alvéolaire, migrer vers la plèvre, les structures ganglionnaires, rejoindre les systèmes sanguin et lymphatique et atteindre différents organes comme le foie, le cœur ou la rate. Ils peuvent également dans certains cas traverser la muqueuse nasale et être transportés via les nerfs jusqu'au cerveau.

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

Principaux facteurs responsables des effets toxicologiques

L'ensemble des données disponibles montre qu'il n'est pas possible d'émettre une hypothèse générale sur la toxicité des nanomatériaux. Chaque nanomatériau, y compris pour une même composition chimique, possède un profil toxicologique qui lui est propre. Il est à ce jour impossible de prédire a priori les effets potentiels d'un nanomatériau du fait de la multiplicité des paramètres physico-chimiques influençant la toxicité.

Composition chimique	La nature chimique des nanomatériaux (notamment métallique), ainsi que la présence d'autres composés (comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les métaux de transition : fer, nickel, etc.) adsorbés sur leur surface, sont susceptibles d'influer sur leur toxicité. En effet, les métaux de transition interviennent dans des réactions aboutissant à la formation d'espèces réactives de l'oxygène qui ont un rôle essentiel dans les processus de toxicité cellulaire et d'inflammation.
Taille	La taille conditionne le site de dépôt des nanomatériaux lors des expositions par voie respiratoire. Par ailleurs, une diminution de la taille des particules ou des fibres favorise leur pénétration dans les cellules, le passage des barrières biologiques et leur migration vers divers organes (par exemple, via le sang ou les nerfs)
Surface	La « surface spécifique » d'une particule est inversement proportionnelle à sa taille. Or la réactivité chimique d'une particule dépend notamment de sa surface. Ainsi, une diminution de la taille des particules et des fibres induit une augmentation de leur réactivité chimique et biologique (interactions avec les différents tissus, cellules et fluides biologiques de l'organisme, dénaturation des protéines...). Elle favorise également la pénétration dans l'organisme de substances adsorbées qui peuvent atteindre divers organes et entraîner des effets toxiques spécifiques.
Nombre	L'augmentation du nombre des particules favorise la pénétration et la persistance des nanomatériaux dans les tissus de l'organisme, en saturant les systèmes de clairance pulmonaire.
Forme	La toxicité semble être aggravée par la forme fibreuse ou filamenteuse des nano-objets. Les particules longues comme les nanotubes ou les nanofilaments seraient plus toxiques que les particules sphériques de composition chimique identique.
Structure	La structure cristalline, pour les composés minéraux (comme la silice), peut contribuer à moduler les propriétés toxicologiques des nanomatériaux. Par exemple, dans le cas du dioxyde de titane, la forme anatase génère spontanément plus d'espèces réactives de l'oxygène et entraîne plus d'effets cytotoxiques que la forme rutile.
Solubilité	La solubilité conditionne le devenir des nanomatériaux dans l'organisme humain. La production d'espèces ionisées à partir de nanomatériaux plus ou moins solubles peut contribuer au développement d'effets toxiques.
Degrés d'agrégation et d'agglomération	Dans la réalité, les nanoparticules sont rarement isolées les unes par rapport aux autres en tant que particules primaires mais ont tendance à s'agréger (par des liaisons chimiques « fortes ») ou s'agglomérer (par des liaisons physiques « faibles ») en amas de plus grande dimension. (pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres). Ces deux phénomènes peuvent modifier le dépôt des nanomatériaux dans l'organisme, leur pénétration dans ou à travers les cellules et leurs effets biologiques.

Les méthodes de fabrication, les traitements de surface ainsi que le vieillissement des nanomatériaux au cours de leur cycle de vie sont également susceptibles d'influer sur leur toxicité

Outre les paramètres physico-chimiques, d'autres facteurs peuvent déterminer les effets toxicologiques des nanomatériaux sur l'organisme :

- facteurs liés à l'exposition : voies de pénétration dans l'organisme, importance et durée de l'exposition,
- facteurs liés à l'organisme exposé : susceptibilité individuelle, charge physique, paramètres biocinétiques (déposition, distribution et migration des particules dans l'organisme),
- facteurs liés aux nano-objets : plusieurs caractéristiques physico-chimiques sont également impliquées dans le degré de toxicité des nanomatériaux (voir l'encadré ci-dessous).

Les données toxicologiques actuelles, bien que parcellaires, incitent à s'interroger sur les risques encourus suite à des expositions à certains nano-objets, y compris pour des composés réputés inertes (sans effet spécifique) à l'échelle micrométrique. Un certain nombre d'études démontrent déjà clairement que les nanomatériaux présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les objets micrométriques de même nature chimique.

Les études épidémiologiques

Les données épidémiologiques publiées sur les effets des nanomatériaux manufacturés dans les populations de travailleurs exposés sont très limitées. Dans les industries les plus anciennes, comme celles du dioxyde de titane ou du noir de carbone, plusieurs études de morbidité et de mortalité ont été effectuées mais ne concernent pas exclusivement la fraction nanométrique. En février 2006, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a publié les résultats des réévaluations du potentiel cancérigène du noir de carbone et du dioxyde de titane. Il a confirmé pour le noir de carbone le classement établi en 1996 – à savoir cancérigène possible chez l'Homme (catégorie 2B) – et a modifié pour le dioxyde de titane celui établi en 1989, qui passe ainsi de la catégorie 3 (classification impossible quant au pouvoir cancérigène pour les humains) à la catégorie 2B.

En France, le dispositif de surveillance épidémiologique des personnes exposées professionnellement aux nanomatériaux (EpiNano), mis en place par l'Institut de veille sanitaire (InVS), pourrait constituer la base de futures études épidémiologiques. Ce dispositif prévoit dans un premier temps l'enregistrement des travailleurs potentiellement exposés et l'évaluation des expositions de manière qualitative ou semi-quantitative. Une étude de cohorte prospective devrait ensuite permettre d'exercer un suivi généraliste des effets sanitaires à moyen et long termes et d'étudier un éventuel lien avec l'exposition. Elle devrait d'abord concerner les salariés exposés à des poudres de dioxyde de titane ou de nanotubes de carbone mais pourrait être secondairement étendue à d'autres types de nanomatériaux.

Que dit la réglementation ?

Aucune réglementation spécifique ne régit actuellement la manipulation de nanomatériaux en France. Les principes généraux relatifs à la protection de la santé des salariés demeurent applicables, ainsi que les textes consacrés à la mise sur le marché des substances chimiques, des médicaments, des produits cosmétiques ou des aliments.

Les règles de prévention du risque chimique

Aucune réglementation spécifique ne régit actuellement la manipulation de nanomatériaux en France. Il n'existe pas pour autant de vide réglementaire. En effet, les principes généraux relatifs à la protection de la santé des salariés demeurent applicables, ainsi que les textes consacrés à la mise sur le marché des substances chimiques, des médicaments, des produits cosmétiques ou des aliments.

Les nanomatériaux sont des agents chimiques. A ce titre, la réglementation en matière de prévention du risque chimique, prévue par le Code du travail, s'applique aux nanomatériaux. Les règles de prévention du risque chimique s'appuient sur les principes généraux de prévention définis à l'article L.4121-2 du Code du travail et se déclinent en deux volets :

- les règles générales de prévention du risque chimique énoncées aux articles R.4412-1 à R.4412-58 du Code du travail,
- les règles particulières de prévention du risque chimique pour les activités impliquant des agents chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1A et 1B définies aux articles R.4412-59 à R.4412-93 du Code du travail.

En conséquence, les dispositions issues de la réglementation du travail relative à la prévention du risque chimique permettent d'appréhender les risques liés aux nanomatériaux et de distinguer des mesures propres aux nanomatériaux cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction de catégorie 1A et 1B.

La déclaration annuelle des nanomatériaux mis sur le marché en France

Les articles L. 523-1 à L. 523-3 du Code de l'environnement prévoient un dispositif de déclaration annuelle des « substances à l'état nanoparticulaire ». Cette déclaration, qui est entrée en vigueur au 1er janvier 2013, concerne les fabricants, les importateurs et les distributeurs de telles substances mises sur le marché en France.

La déclaration doit comporter l'identité du déclarant, la quantité, les propriétés physico-chimiques et les usages de ces substances ainsi que les noms des utilisateurs professionnels. De même, toutes les informations disponibles relatives aux dangers de ces substances et aux expositions auxquelles elles sont susceptibles de conduire, ou utiles à l'évaluation des risques pour la santé et l'environnement, doivent être transmises.

Les modalités d'application de cette déclaration sont définies dans les décrets n° 2012-232 et 2012-233 du 17 février 2012. Le décret n° 2012-232 précise notamment les définitions (« substance à l'état nanoparticulaire », « particule », « agrégat », etc.) mais également le seuil minimal à partir duquel la déclaration annuelle est obligatoire (100 grammes par an et par substance), ainsi que l'organisme en charge de la gestion de ces données (ANSES) et la date limite d'envoi des informations (avant le 1er mai de chaque année par voie électronique : <https://www.r-nano.fr>). Des dispositions sont également prévues concernant les intérêts liés à la Défense nationale, au respect du secret industriel et commercial et aux activités de recherche et développement. Le décret n° 2012-233 désigne, quant à lui, les organismes auxquels l'ANSES peut transmettre les informations qu'elle détient au titre de cette déclaration. Un arrêté publié le 6 août 2012 explicite le contenu et les conditions de présentation de cette déclaration.

Ce dispositif vise à mieux connaître les « substances à l'état nanoparticulaire » et leurs usages, à disposer d'une traçabilité des filières d'utilisation, d'une meilleure connaissance du marché et des volumes commercialisés et enfin à collecter des informations sur leurs propriétés toxicologiques et écotoxicologiques.

Les valeurs limites d'exposition professionnelle

A l'heure actuelle, il n'a pas été défini dans les réglementations française et européenne de valeurs limites d'exposition professionnelle pour les nanomatériaux. En France, il existe des valeurs limites d'exposition relatives à différentes catégories de poussières : poussières réputées sans effet spécifique, dioxyde de titane, graphite sous forme non fibreuse, certains oxydes et sels métalliques, etc. Cependant, ces valeurs limites ne sont pas pertinentes, en l'état, aux substances sous forme nanométrique.

En 2011, le National institute for occupational safety and health (NIOSH) a établi deux valeurs limites d'exposition professionnelle pour le dioxyde de titane : 2,4 mg/m³ pour le dioxyde de titane fin et 0,3 mg/m³ pour le dioxyde de titane ultra-fin (particules de diamètre inférieur à 100 nm). En 2013, il a également proposé une valeur limite d'exposition pour les nanotubes de carbone de 1 µg/m³. D'autres organismes tels que le British Standards Institution (BSI) ou l'Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) définissent des valeurs seuils en distinguant certaines catégories de nanomatériaux : fibres, CMR, nano-objets insolubles et solubles, etc. Ces instituts indiquent que les valeurs proposées visent à réduire l'exposition des salariés conformément à l'état de l'art. Ils précisent également qu'elles ne sont pas fondées sur des résultats d'études toxicologiques, et que leur respect ne saurait constituer une garantie de ne pas développer une pathologie. Les connaissances sur la toxicité des nanomatériaux sont, pour l'heure, insuffisantes pour établir des valeurs limites d'exposition professionnelle. Il convient donc de rechercher, quelle que soit l'opération effectuée, le niveau d'exposition le plus bas possible.

La classification Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) du noir de carbone et du dioxyde de titane

En raison du caractère récent du secteur des nanomatériaux manufacturés, il n'existe pas aujourd'hui d'étude épidémiologique publiée sur les populations de travailleurs exposés. Dans les industries les plus anciennes, comme celles du dioxyde de titane ou du noir de carbone, plusieurs études de morbidité et de mortalité ont été effectuées. En février 2006, le CIRC a publié les résultats des réévaluations du potentiel cancérigène du noir de carbone et du dioxyde de titane sous formes nanométrique et micrométrique. Il a confirmé pour le noir de carbone le classement établi en 1996 – à savoir cancérigène possible chez l'Homme (catégorie 2B) – et a modifié pour le dioxyde de titane celui établi en 1989, qui passe ainsi de la catégorie 3 (classification impossible quant au pouvoir cancérigène pour les humains) à la catégorie 2B. Ces deux substances ne sont pas classées comme telles par l'Union Européenne.

Quels sont les facteurs de risques d'exposition ?

L'exposition professionnelle aux nanomatériaux peut survenir lors de la fabrication et de l'utilisation des nanomatériaux. Elle peut aussi être liée à des procédés dont la mise en œuvre en génère des particules ultra-fines.

On distingue deux types d'expositions professionnelles :

- L'exposition liée à des procédés dont la finalité n'est pas la production de nanomatériaux mais dont la mise en œuvre en génère (dans ce cas il est question de particules ultra-fines).

Procédés générant des nanomatériaux de façon non intentionnelle

CATÉGORIES DE PROCÉDÉ	EXEMPLES DE PROCÉDÉS
Procédés thermiques	Fonderie et affinage des métaux (acier, aluminium, fer, etc.) Métallisation (galvanisation, etc.) Soudage et gougeage Coupage de métaux (laser, torche thermique, etc.) Traitement thermique de surface (laser, projection thermique, etc.) Application de résines, de cires, etc
Procédés mécaniques	Usinage (dont électro-érosion) Ponçage Perçage Polissage
Combustion	Émissions de moteur diesel, essence ou gaz Centrale d'incinération, thermique, crémation Fumage de denrées alimentaires Chauffage au gazi

L'exposition est liée à la fabrication et à l'utilisation intentionnelle de nanomatériaux. Toutes les étapes de la production - de la réception et de l'entreposage des matières premières jusqu'au conditionnement et à l'expédition des produits finis, en passant par le transfert éventuel de produits intermédiaires - peuvent exposer les salariés aux nanomatériaux. La nature des nanomatériaux (poudre, suspension dans un liquide, gel, etc.), les méthodes de synthèse utilisées (procédé en phase gazeuse ou en phase liquide), le degré de confinement des différentes étapes et la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré d'exposition.

De même, l'utilisation et plus précisément la manipulation et l'incorporation dans diverses matrices et l'usinage (découpe, polissage, nettoyage, perçage, etc.) de nanomatériaux constituent des sources d'exposition supplémentaires.

Quelques exemples de situations d'exposition professionnelle aux nanomatériaux manufacturés

- Transfert, échantillonnage, pesée, mise en suspension et incorporation dans une matrice de nanopoudres (formation d'aérosols),
- Transvasement, agitation, mélange et séchage d'une suspension liquide contenant des nanomatériaux (formation de gouttelettes),
- Chargement ou vidange d'un réacteur,
- Usinage de nanocomposites : découpe, polissage, perçage...,
- Conditionnement, emballage, stockage et transport des produits,
- Nettoyage des équipements et des locaux : nettoyage d'un réacteur, d'une boîte à gants, d'une paille, etc.,
- Entretien et maintenance des équipements et des locaux : démontage d'un réacteur, changement de filtres usagés, etc.,
- Collecte, conditionnement, entreposage et transport des déchets,
- Fonctionnements dégradés ou incidents : fuite d'un réacteur ou d'un système clos.

La prévention

Compte tenu des nombreuses inconnues, il importe d'instaurer dans tous les environnements professionnels mettant en œuvre des nanomatériaux (entreprises, laboratoires de recherche, universités...) et tout au long du cycle de vie des produits, des procédures spécifiques de prévention des risques.

Ces mesures visent à éviter, ou tout au moins à réduire au minimum, les expositions professionnelles. Elles ne sont pas très différentes de celles recommandées pour toute activité exposant à des agents chimiques dangereux. Mais elles prennent une importance particulière en raison de la très grande capacité de persistance et de diffusion des nano-objets dans l'atmosphère des lieux de travail.

Les nanomatériaux étant des produits chimiques, les règles générales de prévention du risque chimique définies dans le Code du travail s'appliquent (notamment en matière de substitution, de protection collective, de formation et d'information des salariés, ou de suivi médical).

Les stratégies de prévention des risques liés aux nanomatériaux et les bonnes pratiques de travail doivent être élaborées au cas par cas. Compte tenu des connaissances encore limitées sur la toxicité des nanomatériaux, la prévention repose principalement sur la limitation des expositions professionnelles.

La démarche de prévention

Les nanomatériaux manufacturés constituent une nouvelle famille d'agents chimiques qui présentent de multiples différences en termes de composition chimique, de propriétés physico-chimiques, de profils toxicologiques et de caractéristiques dimensionnelles.

Les stratégies de prévention et les bonnes pratiques de travail qu'il convient de mettre en place dans les entreprises et les laboratoires doivent donc être élaborées au cas par cas. Elles visent à réduire l'exposition des salariés au niveau le plus bas possible. En effet, compte tenu des connaissances encore limitées sur la toxicité des nanomatériaux, la prévention des risques repose principalement sur la limitation des expositions professionnelles (niveau d'exposition, durée d'exposition, nombre de salariés exposés, etc.).

Concrètement, il s'agit de définir et de mettre en place des pratiques de travail sécurisées et adaptées en fonction des résultats de l'évaluation des risques. Elles seront amenées à évoluer au fur et à mesure de la publication d'informations stabilisées sur les dangers des nanomatériaux pour la santé et la sécurité. Ces pratiques sécurisées ne sont pas très différentes de celles qui sont recommandées pour toute activité exposant à des agents chimiques dangereux, mais elles prennent une importance particulière en raison de la très grande capacité de persistance et de diffusion (aérosolisation et dispersion) des nanomatériaux dans l'atmosphère des lieux de travail.

Une attention particulière doit être portée aux nanomatériaux pour lesquels il y a peu de données toxicologiques ou pour lesquels les premières recherches font apparaître de possibles effets toxiques, notamment chez l'animal.

Le schéma général de la démarche de prévention édictée par le Code du travail comporte six étapes :

- identifier les dangers présentés par le ou les nanomatériaux,
- éviter les risques si possible en les supprimant,
- évaluer les risques pour la santé et la sécurité au travail, qui ne peuvent être évités, en fonction des procédés appliqués et des modes de travail (apprécier la nature et l'importance des risques),
- mettre en place des mesures visant à prévenir ou à limiter les risques (utiliser des équipements de protection individuelle uniquement en complément des protections collectives ou à défaut de protections collectives efficaces),
- vérifier l'efficacité des mesures prises,
- assurer la formation et l'information des salariés.

Les principales voies de la démarche de prévention sont alors les suivantes :

- modifier le procédé ou l'activité de façon à ne plus produire ou utiliser le ou les nanomatériaux,
- remplacer le ou les nanomatériaux par des substances dont les effets sur la santé sont moindres,
- optimiser le procédé pour obtenir un niveau d'empoussièrement aussi faible que possible afin de limiter les expositions : privilégier les systèmes clos, les procédés mécanisés et les opérations automatisées,
- capter les polluants à la source : mettre en place une ventilation locale,
- filtrer l'air avant rejet à l'extérieur des bâtiments,
- employer un équipement de protection individuelle si les mesures de protection collective s'avèrent insuffisantes,
- collecter et traiter les déchets,
- former et informer les salariés exposés sur les risques potentiels et les mesures de prévention en l'état des connaissances : donner aux salariés les informations nécessaires à l'exécution de leurs tâches dans des conditions de sécurité optimales,
- mettre en place un suivi médical des travailleurs potentiellement exposés
- assurer une traçabilité des expositions des opérateurs c'est-à-dire noter et conserver toutes les informations pertinentes relatives à leur exposition : types de nanomatériaux manipulés, quantités mises en œuvre, opérations et tâches effectuées, moyens de prévention mis en place, etc..
- analyser et exploiter les incidents et accidents survenus.

La zone de travail

La zone de travail doit être clairement signalisée et délimitée.

Des pictogrammes, ou symboles graphiques, peuvent être apposés à l'entrée des zones de travail indiquant par exemple « Risque d'exposition aux nanomatériaux ».

Il n'existe pas de pictogramme harmonisé en France ou en Europe, l'INRS propose d'utiliser celui-ci.

Quelques mesures spécifiques de prévention :

- Manipuler les nano-objets sous forme de suspension liquide ou de gel plutôt qu'à l'état de poudre
- Délimiter, et restreindre la zone de travail aux seuls salariés directement concernés par la manipulation de nano-objets
- Apposer dans les locaux où sont manipulés des nanomatériaux des panneaux d'avertissement et de signalisation, en utilisant le pictogramme de signalisation préconisé par l'INRS pour les nanomatériaux
- Optimiser le procédé pour obtenir un niveau d'empoussièrement aussi faible que possible : privilégier les systèmes clos et des techniques automatisées
- Capturer les polluants à la source (sorbonne de laboratoire, boîte à gants, buse ou anneau aspirant...) et filtrer l'air avant rejet à l'extérieur du local de travail (filtres à fibres à très haute efficacité, de classe supérieure à H13)
- Porter un appareil de protection respiratoire filtrant (filtre de classe 3) ou isolant, une combinaison à capuche jetable contre le risque chimique (type 5), des gants et des lunettes
- Nettoyer régulièrement et soigneusement les sols et les surfaces de travail
- Collecter et traiter les déchets

La substitution / l'action sur le procédé

Dans le cas des nanomatériaux, qui sont généralement utilisés en raison des propriétés inédites qu'ils confèrent aux produits dans lesquels ils sont incorporés, la démarche de substitution consiste principalement à optimiser ou à modifier les procédés et les modes opératoires :

- manipuler les nanomatériaux sous forme de suspension liquide, de gel, à l'état agrégé ou aggloméré, en pastilles ou incorporés dans des matrices plutôt que sous forme de poudre afin de limiter la formation de nano-aérosols ;
- privilégier les méthodes de fabrication en phase liquide au détriment des techniques en phase vapeur et des méthodes mécaniques ;
- modifier les équipements afin de fabriquer en continu plutôt que par campagne ;
- éliminer ou limiter certaines opérations critiques telles que le transvasement, la pesée, l'échantillonnage, etc. ;
- optimiser les procédés afin d'utiliser des quantités de nanomatériaux plus faibles ;
- se doter d'installations fiables et régulièrement entretenues.

La protection collective

La ventilation

La concentration des nanomatériaux manufacturés présents dans l'atmosphère des lieux de travail doit toujours être maintenue la plus basse possible. Pour atteindre cet objectif, il convient de mettre en place une ventilation et prioritairement une ventilation locale. Le transport des nano-aérosols demeurant très largement dominé par les écoulements d'air, la ventilation reste le moyen privilégié d'assainissement de l'air des lieux de travail.

En complément de la ventilation locale, il est fortement recommandé de mettre en place une ventilation générale assurée par un moyen mécanique.

Les nano-aérosols présentent les spécificités suivantes qui doivent être prises en compte lors de la conception des dispositifs d'assainissement :

- un taux de déposition très nettement accru,
- une évolution rapide de leur granulométrie par agglomération.

Cette propriété d'agglomération concerne aussi bien l'auto-agglomération des objets nanométriques que leur agglomération sur des particules de plus grande taille, telles que celles de l'aérosol atmosphérique ambiant, où celles provenant d'un autre procédé mis en œuvre dans l'atelier ou le laboratoire.

Les particularités précitées induisent les préconisations suivantes concernant le choix des dispositifs de ventilation locale à mettre en place :

- à performance de captage égale, il convient de retenir le dispositif qui minimise les surfaces exposées,
- sur le trajet de l'air capté, il est conseillé d'interposer le média filtrant adéquat le plus près possible de la source de pollution afin de limiter le dépôt dans les conduits d'extraction.

Les dispositifs de ventilation visent à établir une barrière entre les travailleurs et les polluants potentiellement dangereux. Dans le cas des nanomatériaux, le principe de la double barrière doit systématiquement être adopté ; la première barrière devant être placée au plus près de la source potentielle d'émission des nanomatériaux.

Une barrière de protection peut être matérielle (enceinte close, boîte à gant, réacteur de synthèse, etc.) ou immatérielle (confinement dynamique réalisé par une aspiration d'air).

Les barrières disponibles sont les suivantes, par ordre décroissant d'efficacité :

- les systèmes clos ;
- les enceintes ventilées en dépression ;
- les locaux mis en dépression et pourvu d'un sas d'accès (en notant qu'ils ne constituent une barrière que pour les salariés situés à l'extérieur) ;
- les dispositifs de captage localisés.

Un dossier d'installation concernant l'ensemble des dispositifs de ventilation mis en place doit, par ailleurs, être constitué et tenu à jour. Après installation, il est fortement recommandé de faire procéder à la réception des dispositifs de ventilation sur site par un organisme indépendant. Un contrôle annuel doit également être réalisé.

L'air extrait doit être rejeté dans l'atmosphère extérieure après avoir subi un traitement préalable de filtration. Les dispositifs de ventilation doivent être reliés à un réseau de ventilation centralisé avec un ventilateur et un conduit d'extraction communs.

1) Dans les laboratoires, les dispositifs de ventilation locale à privilégier sont les enceintes ventilées en dépression. La manipulation de nanomatériaux dans des enceintes isolées et ventilées permet d'éviter leur dissémination dans l'ensemble de l'atmosphère des laboratoires. Plusieurs enceintes ventilées peuvent être employées dès lors qu'elles respectent l'état de l'art c'est-à-dire qu'elles sont conformes aux normes de sécurité en vigueur :

- les sorbonnes de laboratoires : il est recommandé d'utiliser des sorbonnes possédant une vitesse d'air frontale comprise entre 0,4 et 0,6 m/s (figure 23). L'utilisation de sorbonnes à recirculation, anciennement nommées enceintes pour toxiques à recyclage d'air filtré (ETRAF), est à proscrire, l'air filtré étant recyclé, dans ce cas, dans le laboratoire.
- les postes de sécurité microbiologique (PSM) de type I et II, les postes de sécurité pour cytotoxiques (PSC) et les enceintes à flux laminaire.
- les boîtes à gants ou isolateurs et les postes de sécurité microbiologique (PSM) de type III : du fait de la stagnation de l'air dans la boîte à gants et de la propension des nanomatériaux à se déposer sur les surfaces, une importante contamination de l'intérieur de la boîte à gants est attendue. Il convient donc de demeurer vigilant à la survenue de fuites et lors des opérations de nettoyage et d'entretien.

2) Dans les ateliers, un dispositif de captage des nanomatériaux disposé au plus proche de leur point d'émission doit être mis en place. Il existe plusieurs dispositifs de captage à la source mobiles ou non : plan de travail perforé, dossieret aspirant, entonnoir aspirant, anneau aspirant, buse aspirante, etc. Idéalement, les opérations qui nécessitent la manipulation de nanopoudres et qui sont par conséquent particulièrement exposantes (formulation, pesée, déconditionnement, etc.) doivent être réalisées dans des salles ou des cabines mises en dépression vis-à-vis du reste des locaux et munies d'une ventilation par extraction localisée.

Les dispositifs de captage à la source qui ont fait la preuve de leur efficacité pour le captage des gaz et des vapeurs devraient se montrer performants pour le captage des nano-aérosols dès lors que l'entrée du dispositif de captage est bien positionnée et qu'une vitesse de captage adéquate est continuellement maintenue : entre 0,4 et 0,5 m/s au point d'émission.

L'efficacité de ces installations de captage à la source est étroitement liée à leur conception et à leur dimensionnement, à la mise en place d'une compensation efficace de l'air extrait mais également à leur entretien ainsi qu'aux méthodes de travail.

3) Sur les chantiers, l'utilisation d'outils mécaniques portatifs (scie, perceuse, etc.) munis de systèmes intégrés de captage des polluants et équipés de filtres à air à très haute efficacité est recommandée notamment par exemple lors de l'usinage de nanocomposites.

La filtration

L'air des lieux de travail dans lesquels des nanomatériaux sont fabriqués ou utilisés doit être filtré avant tout rejet à l'extérieur. La filtration au moyen de médias fibreux (filtres constitués de fibres synthétiques, métalliques ou naturelles) reste la technique la plus courante en raison de ses performances, de son faible coût et de sa grande adaptabilité. La filtration est le résultat d'interactions complexes entre un aérosol et les fibres du filtre. Cette complexité est accrue du fait des performances évolutives du média au cours du processus de filtration (colmatage du filtre).

A l'état neuf, un filtre à fibres est caractérisé par sa perte de charge (différence de pression entre l'amont et l'aval du filtre) et par son efficacité dite initiale (rapport de la différence entre concentrations amont et aval à la concentration amont).

En filtration des aérosols, une erreur très répandue consiste à supposer que seul un effet tamis est responsable de la capture des particules par un filtre à fibres c'est-à-dire que les particules collectées ont une taille supérieure à la dimension des pores du filtre. Or, il s'avère qu'en réalité, la capture des particules par un filtre à fibres est fonction, en l'absence de champ électrique, de plusieurs mécanismes physiques.

Dans le domaine des particules nanométriques, le mécanisme de collection dominant est la diffusion brownienne. Ce mécanisme est d'autant plus important que les particules sont petites. Les particules de diamètre inférieur à 100 nm sont animées d'un mouvement brownien causé par leur interaction avec les molécules de l'air, elles-mêmes soumises à l'agitation thermique. Ces déplacements aléatoires accroissent la probabilité de collision des particules de diamètre inférieur à 100 nm avec les fibres du filtre.

Il existe de nombreuses expressions, tant empiriques que théoriques, pour estimer l'efficacité d'un filtre à fibres par diffusion brownienne. Toutes convergent et s'accordent avec l'expérience pour décrire une augmentation de l'efficacité des filtres à fibres avec la diminution de la taille des particules. Cette conclusion a été validée expérimentalement et théoriquement jusqu'à 1 nm, taille en dessous de laquelle les limites de détection des appareils sont atteintes. Par ailleurs, pour les particules nanométriques, l'efficacité de filtration diminue lorsque la vitesse de filtration augmente. Les filtres à fibres constituent donc une barrière efficace vis-à-vis des nanomatériaux (quelle que soit leur morphologie : nanoparticule, nanofibre, etc.) dont la taille est supérieure à 1 nm.

Dans le domaine de la protection des personnes, des lieux de travail et de l'environnement, l'utilisation de filtres à fibres à air à très haute efficacité de classe supérieure à H 13 selon la norme EN 1822-1 est recommandée. Les locaux, les dispositifs de captage à la source, etc. doivent ainsi être équipés de filtres à fibres à air à très haute efficacité de classe supérieure à H 13. Pour les appareils de filtration mobiles (aspirateurs industriels), la norme EN 60335-2-69 s'applique et des dispositifs de classe H doivent être utilisés lors de la manipulation de nanomatériaux.

Lors de l'entretien et de la maintenance des installations de filtration, les opérateurs doivent être munis d'équipements de protection individuelle. L'emploi d'une soufflette, d'un balai ou d'une brosse est formellement interdit lors de ces travaux. Les filtres contaminés doivent être considérés comme des déchets de nanomatériaux et traités comme tels.

Si des polluants gazeux sont également émis, il convient de procéder à l'épuration de ces derniers (à l'aide par exemple de filtres à charbon actif) en complément de la filtration des polluants nanoparticulaires.

La protection individuelle

Le choix des équipements de protection individuelle doit résulter du meilleur compromis possible entre le plus haut niveau de sécurité pouvant être atteint et la nécessité d'exécuter sa tâche dans des conditions de confort maximal. L'ensemble des équipements de protection individuelle doit être maintenu en bon état et nettoyé, pour ceux qui ne sont pas jetables, après chaque usage.

La protection respiratoire

Dès lors que la ventilation locale de l'atmosphère de travail s'avère insuffisante, les opérateurs doivent porter un appareil de protection respiratoire, en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite (problème d'étanchéité de la pièce faciale en contact avec le visage, perforation, etc.).

Les performances des médias filtrants qui équipent les appareils de protection respiratoire dépendent de la nature du média, de l'aérosol et des conditions de filtration. En accord avec la théorie classique de la filtration, les performances des filtres anti-aérosols sont similaires à celles des filtres employés dans le domaine de la protection des lieux de travail et de l'environnement. L'efficacité des filtres anti-aérosols a ainsi tendance à croître avec la diminution de la taille des particules.

Pour les travaux peu exposants (transvasement d'une suspension liquide, maintenance d'une pompe, etc.) et lorsque l'air ambiant contient suffisamment d'oxygène (minimum 19 % en volume), il est préconisé de porter un appareil de protection respiratoire filtrant anti-aérosols.

- Lorsque les opérations sont de courte durée, un demi-masque ou un masque complet à ventilation libre muni d'un filtre de classe 3 peut être utilisé (une pièce faciale équipée d'un filtre P3 selon la norme EN 143 ou éventuellement une pièce faciale filtrante jetable FFP3 selon la norme EN 149).
- Si les travaux sont amenés à durer plus d'une heure, il est conseillé de porter un appareil de protection respiratoire filtrant à ventilation assistée et plus précisément un demi-masque (TM2 P), un masque complet (TM3 P) ou une cagoule (TH3 P) à ventilation assistée conformes aux normes EN 12942 et EN 12941. Les appareils de protection respiratoire à ventilation assistée standards fonctionnent avec un débit d'air de 120 l/min. Il est recommandé d'utiliser des appareils à ventilation assistée fournissant un débit d'air de 160 l/min pour assurer un maintien de la pression positive à l'intérieur de l'appareil.

Pour les travaux exposants (transfert ou déconditionnement de nanopoudres de toxicité inconnue par exemple), il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire isolant, plus précisément un masque complet, une cagoule ou une combinaison complète à adduction d'air comprimé.

L'efficacité de protection et les bonnes conditions d'utilisation de l'appareil de protection respiratoire employé doivent être vérifiées en situation réelle et dans la durée (saturation, usure, etc.).

La protection cutanée

La littérature actuelle demeure encore limitée quant à l'efficacité des vêtements de protection contre les produits chimiques vis-à-vis des nanomatériaux. Néanmoins, au vu des premières données, il est recommandé de porter des vêtements de protection contre le risque chimique de type 5 (vêtements de protection contre les produits chimiques sous forme de particules solides) en Tyvek®. Le port d'un vêtement à usage unique, et notamment d'une combinaison à capuche jetable (ou d'une blouse) avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, dépourvue de plis ou de revers, avec des poches à rabats est ainsi préconisé. Le port de manchettes en Tyvek® peut également être envisagé.

De même, des gants étanches et jetables en matière plastique (nitrile, vinyle ou néoprène) ainsi que des lunettes équipées de protection latérale doivent être portés. Les gants en butyle, en vinyle ou en nitrile semblent constituer, au vu des premiers travaux de recherche, une barrière efficace vis-à-vis des nanomatériaux. Dans le cas d'expositions cutanées prolongées et répétées ou de travaux susceptibles d'endommager les gants, le port de deux paires de gants ou de gants plus épais est recommandé.

L'emploi de couvre-chaussures s'avère également nécessaire afin d'éviter la contamination des zones extérieures au local de travail.

Le nettoyage des locaux et des installations

Les installations et les lieux de travail doivent être exempts de toute accumulation de nanomatériaux déposés pouvant être remis en suspension dans l'air.

A ces fins, les installations, les sols et les surfaces de travail doivent être régulièrement et soigneusement dépoussiérés et nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à air à très haute efficacité de classe supérieure à H 13.

Un tel aspirateur doit être exclusivement réservé à cette utilisation et être identifié de manière visible, sur la partie supérieure par exemple, par une mention du type « Usage réservé aux nanomatériaux ».

À la fin de chaque utilisation, il est important d'aspirer l'extérieur de l'appareil et tous ses accessoires et de le laisser fonctionner le temps suffisant pour vider le tuyau. Le remplacement des sacs et des filtres d'aspirateurs contenant des nanomatériaux doit être réalisé régulièrement et avec soin. Pour ce type d'interventions nécessitant l'ouverture de l'appareil, les opérateurs doivent impérativement être équipés d'un appareil de protection respiratoire, d'une combinaison (ou d'une blouse), de gants et de lunettes. Il convient de demeurer vigilant à l'étanchéité et au bon fonctionnement de l'appareil. L'aspirateur devra également être en conformité avec les prescriptions ATEX s'il est envisagé de l'utiliser dans une zone à risque d'explosion.

Lors du nettoyage des locaux et des installations, les opérateurs doivent porter des équipements de protection individuelle : un appareil de protection respiratoire, une combinaison (ou une blouse), des gants et des lunettes.

Les sacs et les filtres d'aspirateurs ainsi que les chiffons de nettoyage doivent être traités comme des déchets de nanomatériaux.

L'utilisation d'un jet d'air (soufflette), d'une brosse, d'un balai ou d'aspirateur de type domestique doit être proscrite, que ce soit lors du nettoyage régulier des équipements et des locaux ou suite à un déversement accidentel.

Le stockage des produits

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

Le stockage des nanomatériaux dans un local central doit toujours être privilégié, la réduction au minimum des stockages tampons et la suppression des stockages sauvages doivent être systématiquement réalisées.

Le local de stockage central est entièrement consacré aux nanomatériaux et identifié comme tel. Si cela n'est pas possible, une zone de stockage dédiée exclusivement aux nanomatériaux doit être créée dans le local central et clairement identifiée à l'aide par exemple d'un panneau d'avertissement « Risque d'exposition aux nanomatériaux ».

Le local de stockage doit être facilement accessible, permettant ainsi une évacuation rapide en cas d'incident ou d'accident. Il est fermé en dehors des heures de travail. Son accès est réservé aux personnes spécialement désignées et formées. Un registre des nanomatériaux stockés doit être maintenu à jour ainsi qu'un plan de stockage comportant la localisation précise des produits (les produits incompatibles doivent en outre être séparés physiquement). Une procédure d'élimination des nanomatériaux inutiles (voire périmés) doit enfin être élaborée.

Des capacités de rétention devront également être prévues (pour les étagères, les chariots de manutention, etc.). Le local de stockage est lui-même en rétention générale, sachant qu'une rétention déportée permettant la récupération des eaux d'extinction est la solution à préférer en cas de réalisation de locaux neufs ou de réaménagement important.

Le local de stockage central doit être équipé d'une ventilation mécanique. Le sol et les murs doivent être lisses (pas de joints), résistants aux produits stockés et imperméables. Ils doivent également, tout comme les rayonnages et étagères, être facilement nettoyables. Lorsque le risque le justifiera, ils seront conducteurs de l'électricité statique pour éviter l'accumulation de charges électriques. Un produit absorbant, destiné à la récupération des fuites et égouttures, des chiffons de nettoyage ainsi qu'un aspirateur équipé de filtres à air à très haute efficacité doivent être mis à disposition dans le local. Des équipements de protection individuelle doivent également être disponibles à proximité de l'entrée du local.

La mise en œuvre d'un procédé de stockage à atmosphère contrôlée (sous azote par exemple) peut être préconisée notamment lors de la manipulation de certaines nanopoudres (aluminium, magnésium, lithium, nanotubes de carbone, etc.).

Les nanomatériaux produits ou utilisés (dès lors qu'ils sont déconditionnés) doivent être stockés (et transportés) dans des contenants étanches, fermés et de préférence rigides : bidons, réservoirs, bouteilles, citernes, fioles, etc. Ils doivent comporter une étiquette mentionnant la présence de nanomatériaux, par exemple « Contient des nanomatériaux » en plus de la nature chimique et de l'étiquetage réglementaire. Si les nanomatériaux sont stockés dans des sacs en plastique, la mise en œuvre d'un emballage double est fortement recommandée. Le sac en plastique peut alors être disposé soit dans un conteneur étanche et étiqueté soit dans un autre sac en plastique étanche et étiqueté.

La gestion des déchets

Les déchets de nanomatériaux doivent être traités comme des déchets dangereux

Des poubelles fermées (voire ventilées en fonction de l'évaluation des risques) et clairement identifiées (« poubelles réservées aux nanomatériaux ») doivent être implantées au plus près des zones de manipulation des nanomatériaux (dans la mesure du possible au plus près de chaque poste de travail afin de limiter le transport des déchets dans le local de travail).

Doivent être considérés comme des déchets de nanomatériaux :

- les produits ne répondant pas aux critères de fabrication exigés, les résidus, les échantillons, etc. qu'ils soient sous forme solide ou liquide (nano-objets sous forme de suspension liquide, de poudre, de gel ou intégrés dans une matrice),
- les contenants vides et emballages souillés des produits,
- les liquides de nettoyage,
- les filtres des installations de ventilation,
- les sacs et filtres des aspirateurs,
- les équipements de protection respiratoire et cutanée jetables (combinaisons, blouses, pièces faciales filtrantes, etc.),
- les linges de nettoyage et les papiers absorbants contaminés.

Les déchets de nanomatériaux doivent être conditionnés de manière étanche dans des emballages fermés. Ils doivent comporter un étiquetage mentionnant la présence de nanomatériaux, par exemple « Contient des nanomatériaux ».

Les produits solides, les filtres, les équipements de protection individuelle jetables, etc. sont, quant à eux, conditionnés dans des sacs en plastique étanches et étiquetés. La mise en œuvre d'un emballage double est fortement recommandé (indispensable lors de la présence de nanopoudres). Le sac en plastique peut alors être disposé soit dans un conteneur étanche et étiqueté soit dans un autre sac en plastique étanche et étiqueté.

Les emballages sont ensuite évacués vers un local d'entreposage adapté, répondant aux mêmes critères que ceux d'un local de stockage central de nanomatériaux, avant enlèvement et traitement. Le local doit être suffisamment spacieux pour créer une zone d'entreposage spécifique pour les déchets de nanomatériaux (munie de capacités de rétention). Il ne doit recevoir que des déchets conditionnés et étiquetés.

Les déchets ainsi conditionnés doivent ensuite être acheminés vers un centre d'élimination ou de traitement approprié : vers une installation de stockage de classe 1 (déchets dangereux), vers un incinérateur (jusqu'à 1000°C) ou vers un four cimentier (jusqu'à 1850°C).

Les entreprises de collecte et de traitement des déchets doivent être informées de la présence de nanomatériaux.

L'entretien et la maintenance des équipements

L'entretien et la maintenance périodiques des équipements et des installations minimisent les risques d'interruptions non planifiées, de dysfonctionnements et de dégagements accidentels (fuites).

Ces opérations doivent être programmées et organisées de façon à éviter toute co-activité. L'accès au local de travail, au cours de ces travaux, doit être strictement restreint aux agents de maintenance et d'entretien. Une information à destination du personnel de l'entreprise doit être apposée sur la porte indiquant par exemple « Accès réservé - Travaux de maintenance / de démantèlement en cours ».

Le dépoussiérage et le nettoyage soigneux des équipements et des installations concernés constituent la première étape de l'intervention. Ils se feront à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à air à très haute efficacité. Les soufflettes, les balais, les brosses et les aspirateurs de type domestique doivent être proscrits.

Après le nettoyage, la pose de films en matière plastique sur les surfaces de travail adjacentes et sur le sol environnant peut être envisagée, permettant ainsi une décontamination plus facile de la zone en fin de travaux.

Les opérateurs amenés à intervenir, qu'ils fassent partie du personnel de l'établissement ou d'une entreprise sous-traitante (dans ce cas un plan de prévention doit être établi), doivent être informés de la présence de nanomatériaux et formés aux risques et aux moyens de prévention adaptés. Ils seront notamment équipés d'un appareil de protection respiratoire, d'un vêtement de protection cutanée, de gants et de lunettes.

A la fin des opérations, les sols et les surfaces de travail (non protégés) seront de nouveau dépoussiérés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à air à très haute efficacité. Les outils qui ont été en contact avec les nanomatériaux doivent également être nettoyés avant d'être rangés. Les films en matière plastique souillés seront considérés comme des déchets de nanomatériaux et traités comme tels.

La prévention des explosions et des incendies

Afin de prévenir la survenue d'une explosion ou d'un incendie, le développement de moyens de prévention et de méthodes de travail spécifiques peut s'avérer nécessaire.

La mise en œuvre d'un procédé de synthèse ou de stockage sous atmosphère contrôlée (sous azote par exemple) peut être envisagée.

Il convient également de :

- limiter certaines opérations susceptibles de générer un aérosol telles que le transvasement de nanopoudres,
- nettoyer régulièrement par aspiration les équipements, les sols et les surfaces de travail afin d'éviter tout dépôt et toute accumulation de nanomatériaux pouvant être remis en suspension dans l'atmosphère (proscrire le balayage et le soufflage),
- limiter la formation de charges électrostatiques notamment en reliant les éléments conducteurs des équipements utilisés à la terre,
- remplacer les produits inflammables ou réactifs utilisés,
- isoler les sources d'énergie.

L'information et la formation

L'information et la formation des salariés répondent aux objectifs suivants :

- donner aux salariés travaillant au contact des nanomatériaux une représentation la plus juste possible des risques pour la santé et la sécurité qu'ils encourent,
- les former à la mise en œuvre des moyens de prévention collective,
- les former à l'utilisation (port, retrait et entretien) des équipements de protection individuelle mis à leur disposition.

Le contenu doit être modulaire et adapté au public et aux conditions particulières de l'entreprise.

La formation est sous la responsabilité de l'employeur, c'est-à-dire du chef d'établissement. Elle peut être élaborée par l'encadrement avec la participation du service médical, des préventeurs et du CHSCT (ou des délégués du personnel).

Elle peut être dispensée par l'encadrement, l'animateur de sécurité ou toute personne compétente sur le sujet en concertation avec le service médical.

Une traçabilité des formations doit, en outre, être assurée.

Compte tenu du caractère récent des nanomatériaux et des lacunes qui demeurent quant à leurs dangers et à l'efficacité des moyens de protection, il convient d'actualiser et de renouveler régulièrement les actions d'information et de formation.

Prévention médicale des travailleurs exposés

Compte tenu des incertitudes médicales actuelles quant aux effets des nanomatériaux sur la santé, il n'existe pas à ce jour de consensus sur le contenu et les modalités du suivi médical des salariés potentiellement exposés aux nanomatériaux.

Au niveau individuel, le suivi devra être adapté en fonction des circonstances des consultations médicales. Il est primordial d'insister sur les risques et les aspects de prévention technique qui permettront de limiter les expositions.

En l'absence de validation dans le cadre des expositions professionnelles aux nanomatériaux, la prescription des examens, tels que la radiographie pulmonaire, les explorations fonctionnelles respiratoires ou l'électrocardiogramme, et l'interprétation de leurs résultats restent discutées et limitées. Ces examens, dont le choix appartient au médecin du travail, présentent cependant l'intérêt de constituer un bilan de référence à l'embauche et une aide à la détermination de l'aptitude aux postes nécessitant le port d'équipements de protection individuelle contraignants. Ces examens pourront être répétés dans le cadre d'un suivi longitudinal de paramètres de santé individuels.

La consignation de l'ensemble des informations recueillies concernant les événements de santé, les résultats d'examens et les expositions y compris accidentelles est fondamentale (fiche de prévention des expositions). Ces informations seront conservées dans le dossier médical individuel des salariés.

Les modalités du suivi médical devront être adaptées en fonction de l'évolution des connaissances et notamment des résultats d'études épidémiologiques réalisées chez les professionnels potentiellement exposés.

