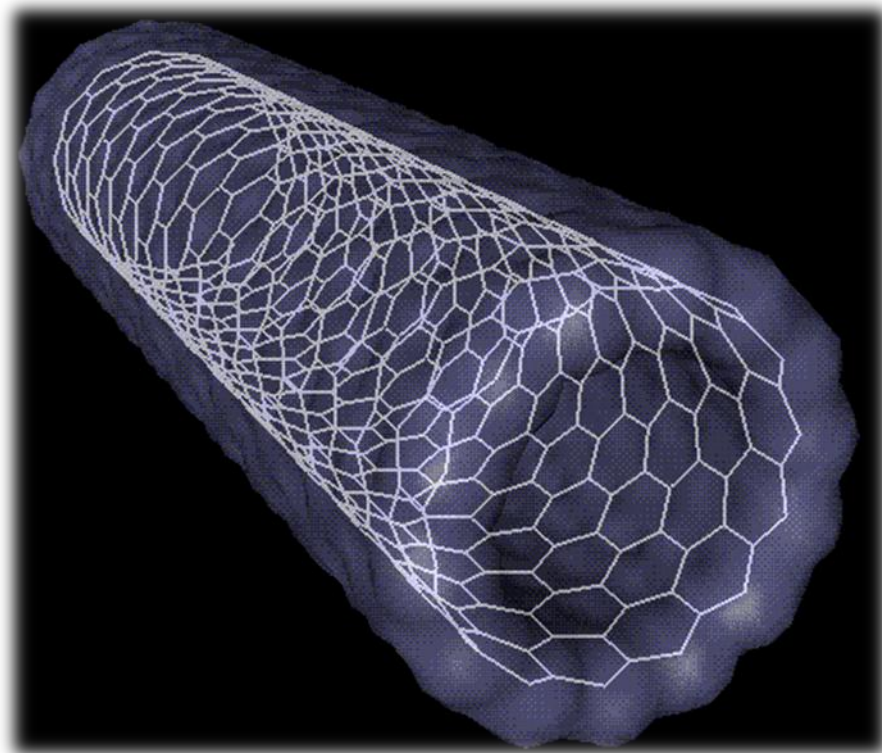


Département Hygiène Sécurité Environnement

Les nanomatériaux



Professeur tuteur : Pierre DAVOUST

Année 2009/2010

Remerciements.

À.

Pierre DAVOUST enseignant tuteur du projet pour les nombreuses sources documentaires qu'il nous a fait parvenir.

Nathalie DEDESSUS-LE-MOUSTIER qui fait partie de l'atelier santé sécurité au travail dans le projet de recherche NanoNorma : « de l'innovation à l'utilisation : quel cadre normatif pour les nano-produits » ; Eric BALNOIS, Mickaël CASTRO, chercheurs et Colin ROBERT, doctorant au laboratoire d'ingénierie des matériaux de Bretagne (LIMATB) pour le temps qu'ils ont consacré à répondre à nos questions.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION.....</u>	<u>5</u>
<u>PARTIE 1 : Présentation de la démarche.....</u>	<u>6</u>
<u>PARTIE 2 : Généralités.....</u>	<u>7</u>
I. Définition.	7
II. Fabrication.	8
III. Utilisation.	10
IV. Enjeux économiques.....	11
<u>PARTIE 3 : Les risques liés à l'utilisation des nanomatériaux.....</u>	<u>12</u>
I. Polémiques autour des nanomatériaux.....	12
II. Les nanomatériaux dans notre environnement et exposition.....	12
III. Les impacts sur l'Homme.....	13
1. Danger pour la santé.....	13
2. Danger pour la sécurité.....	17
IV. Les impacts sur l'environnement.....	17
V. Autres risques.....	18
<u>PARTIE 4 : Étude de cas.....</u>	<u>19</u>
<u>PARTIE 5 : Évaluation des risques nanomatériaux.....</u>	<u>22</u>
I. La réglementation.....	22
II. Évaluation des risques nanomatériaux.....	22
1. Analyse préliminaire des risques (APR).....	23
2. Métrologie et valeurs limites.....	24
3. Évaluation et cotation du risque nanomatériaux.....	25
4. Solution de prévention du risque nanomatériaux.....	28
5. Avantages et limites de la méthode.....	29
<u>CONCLUSION.....</u>	<u>30</u>
<u>SOURCES.....</u>	<u>31</u>
<u>ANNEXES.....</u>	<u>33</u>

INTRODUCTION.

Dans le cadre des projets de deuxième année au département Hygiène Sécurité Environnement de l'IUT de Lorient, nous avons travaillé sur les nanomatériaux. Ils sont en ce moment au cœur d'un débat : les risques possibles liés à leur utilisation, dans les milieux de l'industrie et de la recherche, suscitent des questions. Nous avons voulu par ce projet, présenter aux étudiants, sous forme de note documentaire, les connaissances actuelles sur les nanomatériaux. En gardant à l'esprit qu'ils pourront y être confrontés dans le futur.

Nous sommes partis de la problématique suivante : *en tant que technicien HSE, comment gérer l'utilisation des nanomatériaux en entreprise en limitant leurs impacts sur l'homme et l'environnement ?*

Après avoir exposé notre méthode de travail, nous présenterons les résultats de nos recherches dans quatre parties, la première sera une présentation générale des nanomatériaux. Puis, nous exposerons les risques liés à leur utilisation. Ensuite, nous ferons un état des lieux vu avec les professionnels qui travaillent dans ce domaine. Enfin, nous proposerons une méthode d'évaluation des risques pour les nanomatériaux.

PARTIE 1 : Présentation de la démarche.

Le but de ce projet sur les nanomatériaux est de réaliser une note documentaire afin de présenter aux étudiants de deuxième année les risques engendrés par les nanomatériaux.

Pour mener à bien ce projet, nous avons commencé par réaliser une collecte d'informations documentaires sur le sujet des nanomatériaux. Grâce à Internet, en consultant entre autres des sites spécialisés, comme ceux de l'INRS ou de l'IRSST, mais aussi en lisant la presse quotidienne où le sujet des nanomatériaux prend la forme d'un débat d'actualité. Toutes nos sources documentaires sont répertoriées dans la bibliographie du rapport.

Cette première étape de collecte d'informations sur les nanomatériaux nous a permis de connaître assez précisément ce que sont les nanomatériaux, comment ils sont fabriqués, à quoi ils servent et les risques qu'ils présentent.

Nous nous sommes alors posé la question de savoir s'il existait des moyens de prévenir les risques liés aux nanomatériaux. De nouveau grâce à des recherches dans la littérature scientifique, mais aussi avec la rencontre de professionnels, nous avons fait un état des lieux de ce qui existait concernant la gestion des risques nanomatériaux, puis nous avons réfléchi à la meilleure solution pour réaliser une évaluation des risques, compte tenu de nos connaissances actuelles dans ce domaine. Nous avons pris en compte la méthode IUT, tout en nous aidant de la méthode proposée par l'IRSST.

PARTIE 2 : Généralités.

I. Définition.

Nous avons retenu la définition suivante : « Les nanomatériaux : ce sont des matériaux composés de nano-objet (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres) et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques. »

Plus généralement, les nanotechnologies nécessitent la maîtrise de l'infiniment petit. Leur fabrication nécessite des outils et techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire.

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire du milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain. La figure 1 ci-dessous permet d'illustrer la taille extrêmement fine d'un nanomatériau.

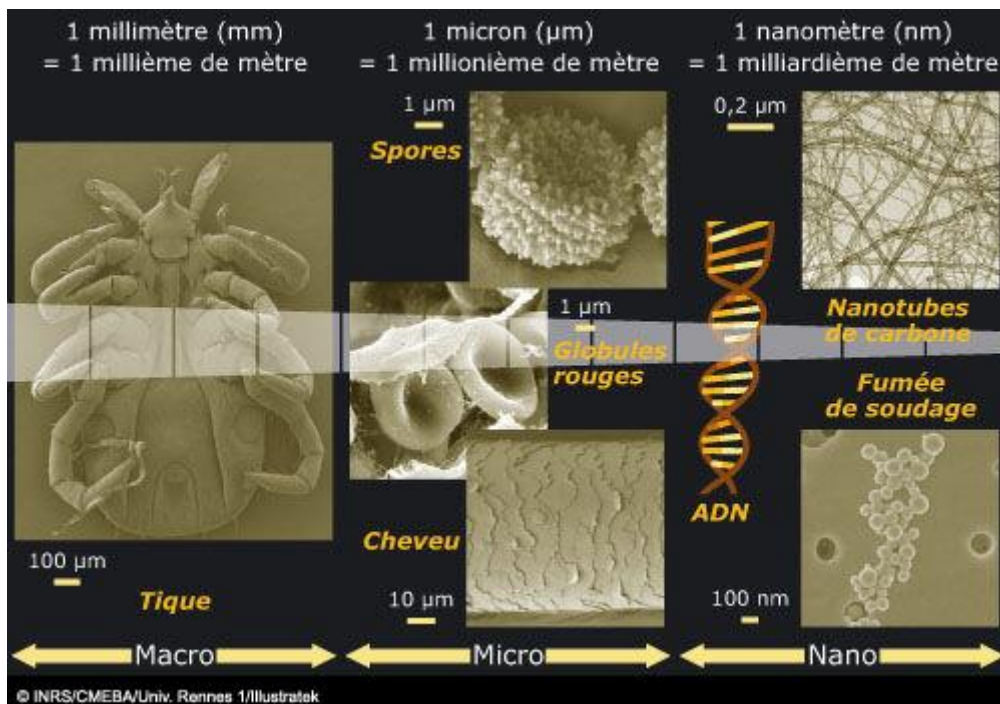


Figure 1 : extrait du dossier les nanomatériaux de l'INRS.

II. Fabrication.

La base de fabrication des nanomatériaux sont les « nano-objets » dont on peut distinguer trois grandes familles :

1. Les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF) dont aucune dimension n'est supérieure à 100 nanomètres.
2. Les nanofibres, nanotubes, nano-filaments, et les nano-bâtonnets qui présentent une section de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui varie de 500 à 10 000 nanomètres.
3. Les nanofilms, les nano-couches et les nano-revêtements, dont au moins deux de leurs dimensions sont supérieures à 100 nanomètres.

Pour fabriquer ces nano-objets deux méthodes existent :

1. Une méthode dite « ascendante » (ou bottom up) :

Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques* et chimiques*.

2. Une méthode dite « descendante » (ou top down) :

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

**voir annexe 1 : différents procédés pour les voies physiques, chimiques ou mécaniques.*

Ces nano-objets sont ensuite utilisés comme tels ou servent à la fabrication de nanomatériaux qui peuvent être classés en trois catégories :

1. Les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés. Ils sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.
2. Les matériaux nanostructurés en surface. Ils sont recouverts d'une ou plusieurs couches de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistances à l'érosion, hydrophile, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.)
3. Les matériaux nanostructurés en volume. Ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, etc.) leur conférant ainsi des propriétés physiques particulières.

III. Utilisation.

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont présents en masse dans des domaines divers et variés. Le tableau suivant présente les principaux secteurs d'activités dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisation actuelle.

Secteur d'activité.	Exemples d'utilisation.
Automobile et aéronautique.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Matériaux renforcés et plus légers. ▪ Peintures anti-rayures/salissures/corrosion ▪ Aditifs pour diesel permettant une meilleure combustion. ▪ Pneumatique plus durable et recyclable.
Électronique et communication.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mémoires hautes densités ▪ Processeurs miniaturisés. ▪ Ordinateurs rapides. ▪ Technologies sans fil. ▪ Écrans plats
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vitres autonettoyantes ▪ Textiles antibactériens et ultra-résistants ▪ Isolation thermique
Pharmacie, biomédicales et biotechnologie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Médicaments sur mesures délivrés uniquement à des organes précis ▪ Régénération des os et tissus
Cosmétiques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Crèmes solaires transparentes ▪ Rouge à lèvres meilleure tenue
Santé	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Destruction de tumeurs par chauffages ▪ Thérapie génique : nano vecteurs pour transfert de gènes ▪ Microchirurgie : nano-implants et prothèses
Énergie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nouveaux types de batterie ▪ Photosynthèse artificielle
Environnement et écologie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Diminution des émissions de dioxyde de carbone ▪ Production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer ▪ Pesticides plus efficaces et moins dommageables
Défense	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Systèmes de surveillance miniaturisés ▪ Système de guidage plus précis

Tableau 1 : les principaux secteurs utilisant les nanomatériaux et exemple.

IV. Enjeux économiques.

Les nanomatériaux, et plus largement les nanotechnologies, sont présents aujourd'hui dans près de 1600 entreprises à travers le monde, et cela regroupe plus de 700 substances différentes.

La figure 2 : présente ci-dessous la répartition des nanotechnologies dans l'économie actuelle.

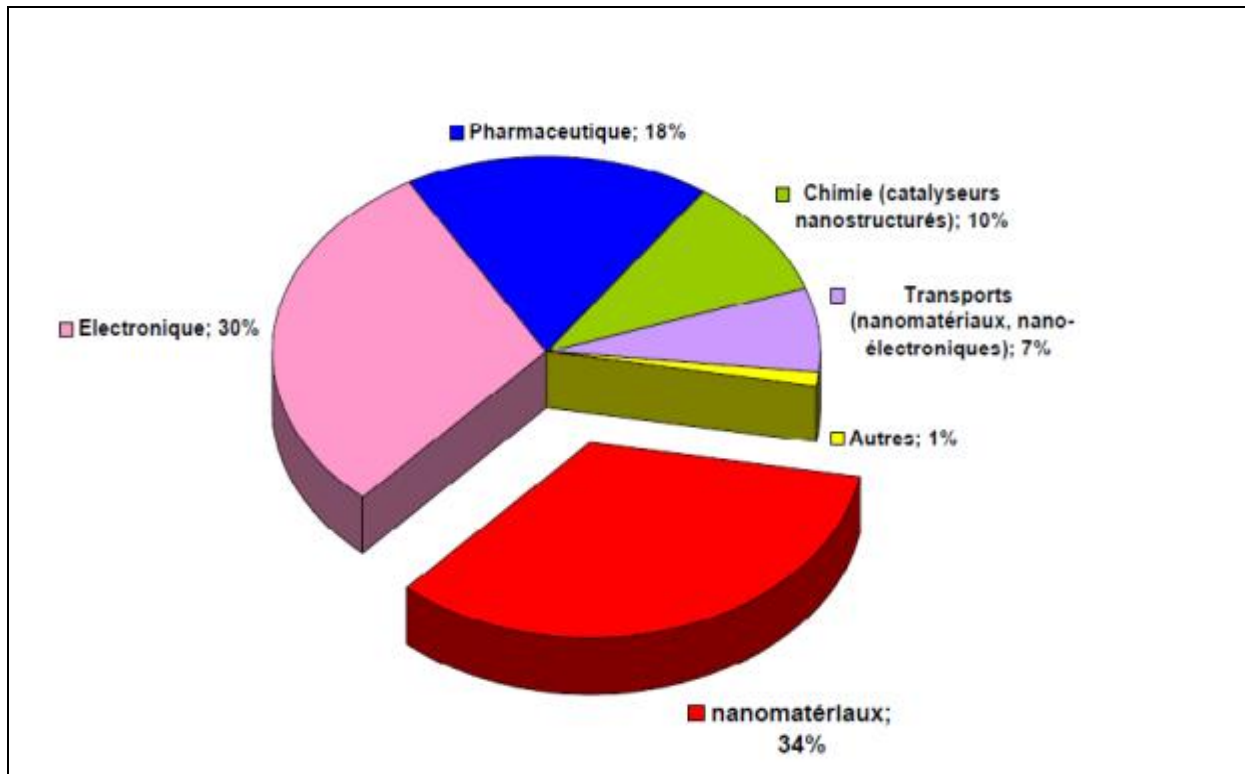


Figure 2 : Répartition de l'impact économique (en pourcentage) des nanotechnologies en 2010.

L'industrie du XXI^e siècle est inondée par les nanotechnologies. Les économistes actuels voient donc l'arrivée des nanotechnologies comme une nouvelle révolution pour le secteur industriel. De plus, l'enjeu financier est important. Selon les études actuelles, l'industrie des nanotechnologies pourrait représenter, dès 2015, plus de 1000 milliards d'euros par an.

PARTIE 3 : Les risques liés à l'utilisation des nanomatériaux.

I. Polémiques autour des nanomatériaux.

Aujourd'hui dans l'actualité les nanomatériaux sont de plus en plus décriés, alors qu'ils sont en train de devenir incontournables dans notre quotidien grâce à leurs propriétés intrinsèques, de nombreux scientifiques et associations s'élèvent pour mettre en garde les utilisateurs et les consommateurs sur les risques potentiels engendrés par les nanomatériaux. Et se heurtent aux lobbies des industries utilisatrices de ceux-ci.

À l'heure actuelle aucune étude sérieuse n'a été menée sur l'impact des nanomatériaux sur l'homme et sur l'environnement. Malgré tout, un certain nombre d'entre eux sont **accusé** d'être à l'origine de maladies, c'est le cas des nanotubes de carbone qui de par leur forme (allongée et cylindrique) sont comparées aux fibres d'amiante, dont il a été prouvé que leur petite taille et leur forme leur permettaient de pénétrer profondément dans les poumons et de développer des tumeurs cancéreuses.

II. Les nanomatériaux dans notre environnement et exposition.

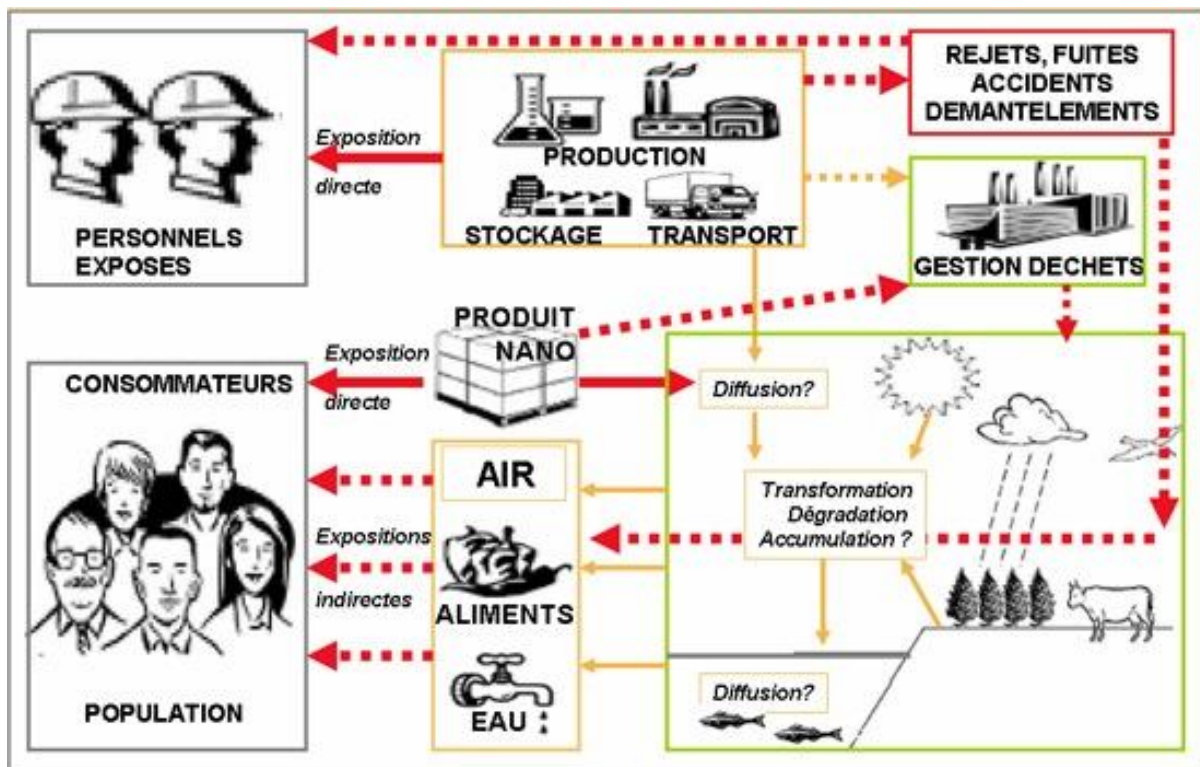


Figure 3 : cycle des nanomatériaux de la production à l'exposition des personnes.

La figure précédente (figure 3) présente le cycle des nanomatériaux, de leur production à l'exposition des personnes, en passant par leur diffusion dans l'environnement.

En ce qui concerne l'exposition des personnes aux nanomatériaux, les opérateurs des industries qui utilisent les nanomatériaux ne sont pas les seuls à être susceptibles d'être exposés aux nanomatériaux. Les consommateurs de produits à base de nanomatériaux peuvent aussi être confrontés aux nanomatériaux, mais aussi plus indirectement l'ensemble de la population.

Les nanomatériaux peuvent aussi avoir un impact plus global sur l'environnement, on distingue alors :

1. Exposition directe, cela concerne les opérateurs des entreprises qui utilisent des nanomatériaux (lors des phases de production, de stockage, ou de transport) ainsi que les consommateurs de ces produits.
2. Exposition indirecte, cela concerne l'ensemble de la population. En effet, la phase de production des nanomatériaux peut être à l'origine de rejet dans l'environnement. Qui par infiltration dans les sols, dans l'eau et par la diffusion dans l'air vont pouvoir pénétrer dans l'organisme humain.

III. Les impacts sur l'Homme.

1. Danger pour la santé.

a. Les voies d'entrées des nanomatériaux dans l'organisme.

De par leurs propriétés physiques, on peut rapprocher le comportement des nanomatériaux sur l'organisme à celui des molécules chimiques.

Il existe trois voies de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain (figure 2) :

- 1) La voie cutanée : certains nanomatériaux peuvent franchir des barrières cellulaires telles que la peau, c'est le cas de ceux que l'on peut trouver dans les crèmes solaires. Les barrières cellulaires seront plus ou moins faciles à franchir en fonction de l'environnement dans lequel la personne se trouve (taux d'humidité, température, pression, etc.) ainsi que l'état dans lequel se trouve sa peau.

- 2) La voie respiratoire : voie privilégiée en exposition directe, certains nanomatériaux par leurs propriétés physiques (nanotubes de carbone) peuvent, s'ils sont inhalés, pénétrer en profondeur dans les poumons.
- 3) La voie digestive : voie de pénétration en exposition indirecte aux nanomatériaux. Il est possible d'être confronté aux nanomatériaux lorsque l'on mange ou l'on boit des aliments contaminés.

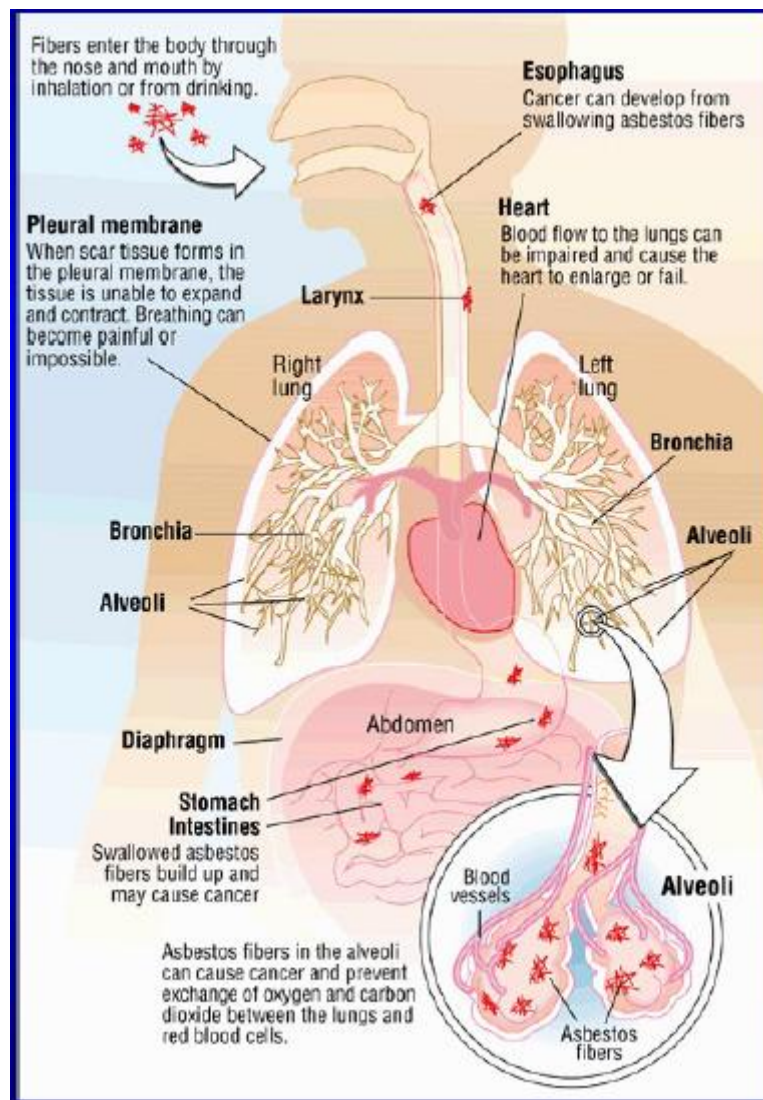


Figure 4 : voies de pénétration des nanomatériaux

b. Études menées sur les impacts des nanomatériaux pour l'homme.

Aujourd'hui, aucune étude sérieuse n'a été menée concernant l'impact des nanomatériaux pour l'Homme.

Les seules études qui ont été menées à ce jour, concernent des tests réalisés sur des souris (il s'agit de souris exposées en laboratoire à de fortes doses de nanomatériaux, équivalent à plus d'une demi-année d'exposition pour une personne travaillant dans une entreprise utilisant du dioxyde de titane). Ces tests montrent une corrélation entre l'exposition aux nanomatériaux et le développement de certaines maladies (en effet, au bout de 5 jours d'exposition les souris présentaient des ruptures au niveau de leurs brins d'ADN significatives du développement de cancer). Cela reste malgré tout difficile à extrapoler vers l'Homme, en effet :

- On ne retrouve jamais de tels niveaux d'exposition dans les entreprises
- Ce n'est pas parce que les souris vont développer certaines maladies que l'Homme développera les mêmes symptômes
- Il existe plus de mille nanomatériaux différents qui n'agissent pas forcément de la même manière les uns et autres sur le corps humain.

c. Critères qui influent sur la toxicité des nanomatériaux.

De par leurs propriétés intrinsèques (et en les comparant aux matériaux dont ils proviennent ou à certaines substances chimiques qui possèdent des propriétés similaires) on peut affirmer que certains facteurs qui les caractérisent peuvent engendrer une toxicité. Le tableau (tableau 2) présente les principales caractéristiques des nanomatériaux qui peuvent déterminer leur toxicité.

Composition chimique	Certains nano-objets sont constitués de composés chimiques (hydrocarbure aromatique polycyclique HAP, des métaux tels que le fer, le nickel, ...) ces composés qui sont déjà considérés comme toxiques à une taille plus classique, le sont tout autant à une taille nanométrique.
Taille	La diminution de taille des matériaux favorise leur pénétration en profondeur dans les poumons, dans les organes, et même au cœur des cellules. De plus, ils migrent facilement dans le sang et peuvent ainsi s'accumuler dans certains organes (les reins)
Nombre	L'augmentation du nombre de nanomatériaux dans l'environnement favorise leur pénétration dans l'organisme (ex : plus il y a des nanomatériaux dans l'air plus l'opérateur sera susceptible d'en retrouver dans ses poumons)
Forme	Il semblerait que la forme joue un rôle dans la toxicité des nanomatériaux. Les formes fibreuses ou filamenteuses étant plus toxiques que les autres
Solubilité	La dissolution plus ou moins importante des nanomatériaux jouera un rôle dans la toxicité de ceux-ci.
Degré d'agglomération	Dans les faits les nanoparticules seulement existent rarement. Elles sont le plus souvent unies à d'autres nanoparticules pour donner des agglomérats. La taille étant modifiée dans ce cas, les nanomatériaux auront plus ou moins de mal à pénétrer dans l'organisme.

Tableau 2 : principales caractéristiques des nanomatériaux pouvant déterminer leur toxicité.

2. Danger pour la sécurité.

A l'image des poussières, dans certaines conditions (figure 5), les nanomatériaux peuvent provoquer un risque d'incendie ou d'explosion pouvant altérer la sécurité des personnes, mais aussi détériorer les biens.

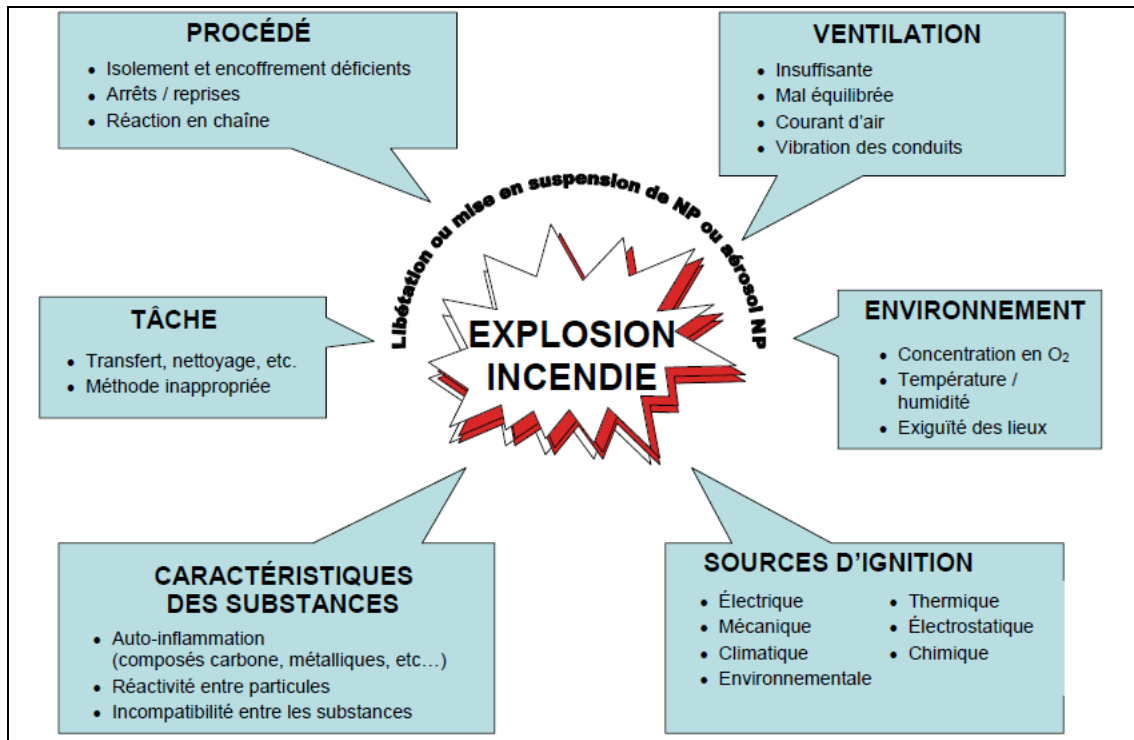


Figure 5 : principaux facteurs favorisant une explosion ou un incendie.

IV. Les impacts sur l'environnement.

De même que concernant l'impact des nanomatériaux sur l'Homme, aucune étude sérieuse n'a été menée à l'heure actuelle sur les impacts potentiels des nanomatériaux sur l'environnement.

En ce qui concerne le risque toxicologique des nanomatériaux, pour le connaître, il faudrait s'intéresser à leur évolution dans l'environnement (migration dans les airs, dans les sols, dans l'eau, changement d'état, etc.).

Le seul effet significatif pour l'environnement aujourd'hui intervient lors de leur fabrication puisqu'elle nécessite de grosses demandes en énergies.

V. Autres risques.

Les risques présentés ci-dessus sont les risques auxquels l'homme et l'environnement sont confrontés principalement dans les conditions d'utilisation des nanomatériaux. Il ne faut pas oublier non plus les risques engendrés par les nanomatériaux lors du transport, du stockage et de la gestion des déchets.

Pour les questions de transport et de stockage aucune condition n'est requise actuellement. Il est nécessaire de transporter et de stocker les nanomatériaux dans des enceintes hermétiquement closes. Les associations réclament la mise en place d'une signalétique (sous forme de pictogramme comme pour les produits chimiques).

En ce qui concerne la gestion des déchets rien n'est fait pour les nanomatériaux qui se trouvent incorporés dans des matrices macroscopiques, ils se retrouvent donc comme les autres déchets dans des centres d'enfouissement technique. La meilleure solution pour se débarrasser des nanomatériaux, est alors de les incinérer.

PARTIE 4 : Étude de cas.

Pour savoir comment est pris en compte le risque « nanomatériaux » dans les milieux qui utilisent cette technologie, nous avons pu rencontrer Messieurs BALNOIS et CASTRO chercheurs au laboratoire d'ingénierie des matériaux de Bretagne (LIMATB) et Monsieur ROBERT doctorant au même laboratoire. Ce laboratoire travaille avec des nanotubes de carbone (utilisés pour leurs propriétés conductrices) qui sont ensuite intégrés dans des matrices. Leur activité les amène aussi à travailler avec de l'argile dont la taille est de l'ordre du nanomètre.

Actuellement, ces chercheurs ont entendu parler des risques potentiels liés à l'exposition aux nanomatériaux et surtout aux nanotubes de carbone (que certains considèrent comme le nouvel amiante). Malgré tout, ils ne sont que peu informés sur ce sujet. Ce manque d'information, et surtout l'absence de réglementation fait, qu'actuellement, quasiment rien n'a été mis en place au laboratoire de recherche pour se protéger contre le risque lié aux nanomatériaux.

Même s'ils sont conscients d'être exposés à un risque, il leur est difficile, pour l'instant, de mettre en œuvre des solutions de prévention. Plusieurs raisons à ceci :

1. Aucune étude sérieuse n'a pu mettre en évidence une corrélation entre exposition aux nanomatériaux et développement de pathologie. Or ils utilisent deux types de nanomatériaux les nanotubes de carbone (ils les considèrent tout de même comme potentiellement dangereux et s'en protègent autant que possible : utilisation d'EPI (gants, blouse et masque), manipulation des nanotubes dans une matrice liquide) et de l'argile ; or pour ce dernier l'argile est utilisée depuis tout temps (entre autres dans les cosmétiques) donc il y a peu de raison de s'inquiéter lors de la manipulation de l'argile.
2. Selon la forme dans laquelle ils utilisent ces nanomatériaux (dans un liquide, dans un solide ou en aérosol) le risque semble plus ou moins important. Au laboratoire, les nanomatériaux sont le plus souvent manipulés en solution ou intégrés dans une matrice solide ; or dans ces cas ; le risque de pénétration par voie pulmonaire est nul puisque les nanomatériaux sont piégés. C'est sous forme d'aérosol que le risque est le plus important.

3. Pour se protéger des nanomatériaux présents sous forme d'aérosol, les équipements de protection individuelle utilisés au laboratoire (gants, blouse, masque) ne sont pas adaptés à la taille des particules. Des EPI existent (utilisés dans les industries où les quantités de nanomatériaux sont importantes), mais pour les faibles quantités utilisées et les petites opérations effectuées, ces EPI sont trop lourds à mettre en œuvre. En ce qui concerne les équipements de protection collectifs, seul le travail en vase clos (pièce hermétique ou boîte à gant) permet une protection efficace. Or les coûts de ces équipements peuvent atteindre plusieurs milliers d'euros (de 5 000 à 30 000 pour une boîte à gant et au moins 100 000 euros pour une salle blanche) : c'est un investissement trop lourd pour le laboratoire surtout que la parution d'une loi sur les nanomatériaux pourrait rendre cet investissement caduc.

Selon eux, le risque nanomatériaux n'est pas à prendre à la légère, il est nécessaire pour protéger ceux qui utilisent ces matériaux de mettre en place une réglementation (qui fixera les normes d'exposition et les moyens adaptés à mettre en œuvre) avant cela aucun investissement lourd ne pourra être risqué pour mettre en œuvre des solutions de protection. Mais la réglementation ne doit pas être faite n'importe comment et prendre en compte les particules au cas par cas en effet certaines d'entre elles sont sans doute moins dangereuses que d'autres. Enfin, il faudra aussi prendre en compte les capacités des utilisateurs à mettre en place les équipements de protection prévus. En effet, une grande entreprise utilisatrice de nanomatériaux aura incontestablement plus de facilité à mettre en place des systèmes de vase clos que les laboratoires qui utilisent ponctuellement de faibles quantités de particule.

Pour savoir ce qu'il en était vraiment au sujet de la réglementation sur les nanomatériaux, nous avons choisi de rencontrer Madame DEDESSUS-LE-MOUSTIER qui fait partie de l'atelier santé sécurité au travail dans le projet de recherche NanoNorma intitulé « de l'innovation à l'utilisation : quel cadre normatif pour les nano-produits ».

Pour l'instant, les juristes ont un regard sur ce qui se fait dans le risque chimique, ainsi que la réglementation et la jurisprudence autour de l'amiante (en effet, on compare souvent les risques nanomatériaux et ceux de l'amiante). Mais une loi est difficile à faire dans les conditions où aucune étude scientifique ne montre clairement la corrélation entre exposition aux nanomatériaux et risques pour la santé et pour l'environnement. Actuellement, les

autorités, les scientifiques et autres associations ne prônent qu'un principe de précaution, or le principe de précaution (il s'applique à un risque incertain) n'est pas un principe du droit du travail qui ne s'applique qu'à un risque qualifiable de certain.

Il faudra donc sans doute attendre encore avant de voir apparaître une réglementation sur les nanomatériaux, même si les opposants aux nanomatériaux espèrent bien que l'exemple français pour la recherche de solution de prévention des nanomatériaux sera repris au niveau européen.

PARTIE 5 : Évaluation des risques nanomatériaux.

L'évaluation des risques est une obligation réglementaire, qui s'inscrit dans un système d'amélioration continue de la santé, de la sécurité et des conditions de travail.

I. La réglementation.

Contrairement à ce qui peut exister pour les produits chimiques (code du travail, réglementation européenne REACH, SGH : Système Général Harmonisé), il n'existe pas, actuellement, de réglementation concernant les nanomatériaux.

En termes de santé sécurité au travail, la seule réglementation applicable est celle du code du travail qui oblige :

→ L'employeur à évaluer les risques, à prendre les mesures nécessaires pour assurer la santé sécurité des salariés.

→ Les salariés à prendre soin de leur santé ainsi que celle de leurs collègues.

**voir annexe 2 : article du code du travail correspondant à l'évaluation des risques*

Dernièrement (le 7 janvier 2009), le haut conseil de la santé publique a émis un avis relatif à la sécurité des travailleurs lors de l'exposition aux nanotubes de carbone. Le haut conseil de la santé publique invite, dans cet avis, le gouvernement à mettre en place une réglementation sur les nanomatériaux et prévoit dans l'attente l'application d'un principe de précaution.

II. Evaluation des risques nanomatériaux.

En réalité, l'évaluation des risques nanomatériaux est très compliquée, pour deux raisons. Premièrement, car il n'existe aucune obligation réglementaire pour évaluer les risques nanomatériaux. Et deuxièmement parce qu'actuellement, il n'existe que très peu de connaissance sur les risques engendrés par les nanomatériaux.

À la suite de plusieurs polémiques autour des nanomatériaux, des quelques études qui ont pu être menées sur leurs risques et en l'absence de conclusions satisfaisantes sur les risques des nanomatériaux, la communauté scientifique, politique et quelques ONG préconisent aux utilisateurs d'appliquer un principe de précaution et de prendre en compte le risque nanomatériaux dans leur évaluation des risques.

Comme aucune démarche d'évaluation des risques n'est prévue pour les nanomatériaux, on se propose de présenter une démarche qui combine la démarche de l'IUT (applicable à la majorité des risques) et des préconisations de l'IRSST (donnée pour les responsables sécurité qui voudraient travailler sur ce risque).

1. Analyse préliminaire des risques (APR).

L'analyse préliminaire des risques (APR) sert au préventeur à :

- Définir les unités de travail et les postes de travail de son analyse.
- Détecter (avec l'aide de l'opérateur) les situations dangereuses ou susceptibles de l'être. Pour cela, il doit obtenir un certain nombre d'informations sur le produit et ses conditions d'utilisation (voir tableau 2).

Caractéristiques à observer.	Exemple.
Compositions chimiques.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Métaux. ▪ Oxydes métalliques. ▪ Carbone. ▪ Polymères. ▪ Biomolécules. ▪ Pureté.
Forme.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cube. ▪ Sphère. ▪ Aiguille. ▪ Tube. ▪ Agrégat/agglomérat. ▪ Coquille.
Propriétés physiques.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Surface spécifique. ▪ Charge de surface. ▪ Solubilité. ▪ Hydrophilicité. ▪ Hydrophobilité. ▪ Biopersistance.

Milieu de dispersion.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aérosols aéroportés. ▪ Gels, colloïdes, liquides. ▪ État solide (surface ou matrice).
Dimension.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Distribution granulométrique. ▪ Nombre. ▪ NP primaires. ▪ Agrégats. ▪ Agglomérats.
Modification de surface.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ NP naturelle. ▪ NP avec recouvrement. ▪ NP chimiquement modifiée.
Sources potentielles d'exposition.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sites de fuites potentielles ou d'émanations. ▪ entretien et réparation des équipements. ▪ transport, entreposage.
Facteurs liés aux locaux	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ventilation ▪ recirculation d'air ▪ filtration et courants d'air ▪ position du travailleur par rapport aux sources d'émission ▪ déplacement des travailleurs

Tableau 2 : Caractéristique à prendre en compte par le préventeur lors de la phase d'APR.

Pour obtenir ces informations, le préventeur peut se référer soit à la fiche produit donnée par le fournisseur si elle existe ou bien à des articles de la littérature scientifique.

Dans de nombreux cas, il n'existe pas d'information sur le produit utilisé. Le préventeur pourra alors estimer que le produit utilisé à la taille nanométrique est au moins aussi dangereux que le même produit à la taille micrométrique.

2. Métrologie et valeurs limites.

Actuellement, en ce qui concerne la métrologie, aucune méthode ne permet de mesurer correctement des niveaux de concentration en nanomatériaux dans l'air. En effet, étant donnée la taille extrêmement petite des particules, il est difficile de trouver des matériels capables de les mesurer. Aucune VLE ou VME n'existent concernant les nanomatériaux.

3. Évaluation et cotation du risque nanomatériaux.

Cette étape permettra au préventeur d'évaluer quantitativement le risque nanomatériaux, cela lui permettra par la suite de détecter les points où il doit concentrer son action de prévention, pour arriver à une acceptabilité du risque.

La difficulté de cette étape réside dans le fait que l'on connaît peu de chose sur la gravité des nanomatériaux, et que contrairement au risque chimique, il n'existe aucune valeur limite d'exposition et aucun moyen de mesurer une concentration d'exposition des travailleurs aux nanomatériaux.

Le risque, c'est la combinaison de la gravité et de la probabilité d'occurrence du risque. Pour évaluer le risque le préventeur va devoir coter séparément la gravité et la probabilité d'occurrence du risque, grâce aux informations qu'il aura pu relever lors de son APR.

Pour coter la gravité, l'IRSST se propose d'étudier un certain nombre de critères (tableau 3). Pour une situation donnée, on retiendra la gravité la plus haute atteinte par l'un des critères.

	Modéré.	Significatif.	Important.	Très important.
	E--	E-	E	E+
Chimie de surface				
Forme de la particule	<i>Sphérique/ compact</i>			<i>Tubulaire/ fibreuse</i>
Diamètre de la particule	<i>40 à 100 nm</i>	<i>20 à 40 nm</i>	<i>10 à 20 nm</i>	<i>< 10 nm</i>
Solubilité	<i>Soluble</i>			<i>Insoluble</i>
Cancérogénicité				
Reprotoxicité				
Mutagénicité				
Gravité sur le produit parent*				

*Le produit parent correspond au même produit mais à une taille plus grande

Tableau 3 : Critères à prendre en compte pour évaluer la gravité

De la même façon, l'IRSST propose un certain nombre de critères pour quantifier la probabilité d'occurrence du risque (voir tableau 4). Ici, on prendra la probabilité la plus faible atteinte par un des critères pour coter la probabilité du risque.

	Bien maîtrisé	Assez bien maîtrisé	Moyennement maîtrisé	Mal/non maîtrisé
Quantité utilisée durant la tâche	< 10 mg	10 à 50 mg	50 à 100 mg	> 100 mg
Capacité d'empoussiéragé				
Fréquence des opérations	<i>Annuelle</i>	<i>Mensuelle</i>	<i>Hebdomadaire</i>	<i>Journalier</i>
Durée des opérations	< 1h	1 à 2h	2 à 4h	> 4h
Qualité de la ventilation				
Isolation des lieux de manipulation				
Qualité des EPI				
Milieu de dispersion	<i>Liquide ou dans une matrice solide</i>			<i>Aérosol</i>

Tableau 4 : Critère à prendre en compte pour l'évaluation de la probabilité d'occurrence.

Ensuite, on regroupe les données obtenues dans un tableau (tableau 5) ce qui permettra au préventeur d'établir un plan d'action et des priorités d'action à mettre en œuvre en fonction des risques qu'il aura détectés.

		Evaluation de la probabilité d'occurrence			
		Probabilité 1 (Vert)	Probabilité 2 (Jaune)	Probabilité 3 (Orange)	Probabilité 4 (Rouge)
Evaluation de la gravité	E--	E--	E--	E--	E--
	E-	E-	E-	E-	E-
	E	E	E	E	E
	E+	E+	E+	E+	E+

Action de niveau 3***	↑
-----------------------	---

Action de niveau 2**	↙ ↘ ↗ ↖
----------------------	---------

Action de niveau 1*	←
---------------------	---

* action à mettre en place en priorité

** action à mettre en place rapidement

*** action à mettre en place s'il n'y a plus d'action de niveau 1 et 2

Tableau 5 : Tableau récapitulatif de l'évaluation des risques

4. Solution de prévention du risque nanomatériaux.

Comme pour les autres risques, la prévention du risque nanomatériaux se fera dans trois directions : Techniques, Humaine et Organisationnelle (THO) et devra intégrer les conditions d'acceptabilité technique, économique et humaine.

Comme la réglementation n'impose pas actuellement aux industriels ou aux laboratoires de se protéger quand ils utilisent des nanomatériaux et qu'il existe peu d'information sur les risques engendrés par les nanomatériaux, les moyens de protection existant restent faibles et coûteux.

En ce qui concerne les mesures humaines, il est nécessaire comme pour les autres risques de former, d'informer le personnel et d'avoir un suivi médical. Du point de vue organisationnel, il vaut mieux limiter le nombre de personnes qui manipulent les nanomatériaux.

C'est au niveau des mesures techniques qu'il existe le plus de solutions pour palier au risque « nanomatériaux ». Le but étant d'empêcher tout contact entre l'homme et les nanomatériaux. Voici quelques exemples de mesures qu'il est possible de mettre en place :

- Travail en milieu clos, dans une pièce étanche où il est impossible aux personnes qui ne travaillent pas sur ces produits de se retrouver en contact avec eux.
- Prévoir une ventilation adaptée qui aspire au plus près possible de la source d'émission.
- Préférer travailler avec les nanomatériaux dans une matrice liquide ou solide.
- Limiter le niveau d'empoussièrement de la pièce pour éviter tout risque d'incendie ou d'explosion.
- Travailler avec les EPI habituels : gants, blouse, masque et lunette de protection (les masques à filtre qui existent aujourd'hui sur le marché ne disposent pas de cartouches adaptées à la taille des nanomatériaux).
- Développer un étiquetage.

5. Avantages et limites de la méthode.

Cette démarche présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients

Avantages :

- Démarche participative : l'opérateur joue un rôle central dans la recherche des sources de danger.
- C'est une démarche simple dans la mise en œuvre de la cotation.

Inconvénients :

- Démarche longue de mise en œuvre, car il est important de bien connaître les nanomatériaux auxquels on est confronté. Il faut donc du temps et un bon niveau d'expertise dans le domaine.
- La démarche ne fait pas la différence entre risque aigu et risque chronique.
- Démarche provisoire, une réglementation sur le sujet va sans doute arriver d'ici peu, il faudra donc réadapter l'évaluation des risques en fonction des nouvelles obligations réglementaires (ex : prise en compte de valeurs seuil)

CONCLUSION.

Lors de ce projet de deuxième année, nous nous sommes aperçus qu'il y avait de nombreuses informations sur le sujet et que les avis sur l'utilisation des nanomatériaux étaient très partagés. Nous avons pu à travers les recherches, apprendre beaucoup sur les nanomatériaux, leurs utilisations, les modes de fabrication. Nous avons voulu nous attarder sur l'aspect santé, sécurité au travail. Les risques n'étant pas démontrés, nous pensons qu'il faut prendre des précautions. Aujourd'hui l'utilisation des nanomatériaux est une évidence. C'est pour cela que nous avons rédigé ce rapport, pour en faire une note documentaire destinés aux étudiants. Enfin nous avons élaboré une méthode d'évaluation des risques pour les futurs technicien HSE. Ils pourront si besoin est, s'en servir de base, lorsqu'ils réaliseront une évaluation des risques nanomatériaux.

Nous pensons qu'il est important de suivre le débat actuel. Des études sont faites sur les risques liés à l'utilisation des nanomatériaux. Il faut s'en préoccuper, des résultats notables vont arriver. Les préventeurs qui travailleront dans des entreprises, où l'on utilise des nanomatériaux, devront tenir compte de ce nouveau risque. La réglementation imposera des valeurs seuils concernant l'exposition. A ce moment là, la méthode d'évaluation des risques que nous avons proposé sera à réactualiser.

SOURCES.

Journaux

- Ouest France
 - 18.10.2009 : « *Les nanoparticules sont là, on ignore leurs effets* » Serge POIROT
 - « *Ces nanoparticules qui tuent à distance* »
 - 23.02.2010 : « *nanotechnologies fin du débat public* »

Sites

- INRS (Institut National de Recherche en Sécurité) : www.inrs.fr
 - Dossier « *Les nanomatériaux* » mis à jour 04.06.2009 : <http://www.inrs.fr/dossiers/nanomateriaux.html>
 - ED-6050 juin 2008 « *les nanomatériaux, définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention* » : [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%206050/\\$FILE/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%206050/$FILE/Visu.html)
 - ND 2286-210-08 1^{er} trimestre 2008 « *nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention* » : http://www.inrs.fr/htm/les_nanotubes_carbone_quels_risques_quelle.html
 - PR 40-216 3^{ème} trimestre 2009 « *la prévention à l'épreuve de l'incertitude* » : [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/PR%2040/\\$File/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/PR%2040/$File/Visu.html)
 - QR 31 « *trois demandes d'assistance* » : [http://www.hst.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/DMT_QR%2031/\\$File/QR31.pdf](http://www.hst.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/DMT_QR%2031/$File/QR31.pdf)
- IRSST (Institut de Recherche en Santé Sécurité au Travail) : www.irsst.qc.ca
 - Guide technique R-586 « *guide des bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse* » : http://www.irsst.qc.ca/fr/_publicationirsst_100423.html
- FNE (France Nature Environnement) : www.fne.asso.fr
 - « *Cahier d'acteur sur le développement et la régulation des nanotechnologies* » octobre 2009 : http://www.fne.asso.fr/com/pdf-2/fne_cahier_acteur_nano.pdf
- AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) : www.afsset.fr
<http://www.afsset.fr/index.php?pageid=707&parentid=424>
- Écosociosystèmes : <http://www.ecosociosystemes.fr/nanomateriaux.html>

- Autres :
 - www.actu-environnement.com
 - www.techno-science.net
 - www.futura-sciences.com
 - la révolution des nanotechnologies (21/04/2008)
http://www.futura-sciences.com/fr/doc/t/technologie/d/les-nanosciences-avancees-risques-problemes-societaux-ethique_790/c3/221/p1/
 - les nanoparticules des crèmes solaires peuvent elles endommager l'ADN
http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/technologie-1/d/les-nanoparticules-des-cremes-solaires-peuvent-elles-endommager-ladn_21433/
 - http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/technologie-1/d/semaine-speciale-plongee-a-lechelle-nanometrique_21264/#xtor=RSS-8
 - www.legifrance.gouv.fr
 - www.nanonorma.org
 - http://www.novethic.fr/novethic/entreprise/pratiques_commerciales/produits/nanotechnologies_nombreuses_incertitudes_pesent_debat/128131.jsp?utm_source=newsletter&utm_medium=Email&utm_content=novethicInfo&newsletter=ok
 - <http://www.debatpublic-nano.org/>

Autres

- Avis du Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) relatif à la sécurité des travailleurs lors de l'exposition aux nanotubes de carbone.

Film

- www.nous-les-dieux.org : film « Le Silence des Nanos »

ANNEXES.

Annexe 1 : procédés d'élaboration des nanomatériaux.

Procédés physiques	<ul style="list-style-type: none">▪ Par évaporation/condensation▪ Par ablation au laser▪ Par décharge électrique▪ Par les flammes de la combustion▪ Par pyrolyse au laser▪ Par des micro-ondes▪ Par irradiation ionique ou électronique▪ Par décomposition catalytique▪ Par dépôts physiques en phase vapeur
Procédés chimiques	<ul style="list-style-type: none">▪ Par réaction en phase vapeur▪ Par réaction en milieu liquide/solide▪ Par technique « sol-gel » à base de silice, alkoxyde métal, etc.
Procédés mécaniques	<ul style="list-style-type: none">▪ Par broyage à haute énergie ou mécano-synthèse▪ Par consolidation et densification▪ Par les techniques de fortes déformations : torsion/friction/laminage

Attention dans l'industrie certains procédés peuvent amener à la fabrication involontaire de nanoparticules.

Procédés thermiques	<ul style="list-style-type: none">▪ Fonderie et affinage des métaux▪ Métallisation▪ Soudage▪ Coupage de métaux (laser etc.)▪ Traitement thermique de surface▪ Application de résines et de cires
Procédés mécaniques	<ul style="list-style-type: none">▪ Usinage▪ Ponçage▪ Perçage▪ Polissage
Combustion	<ul style="list-style-type: none">▪ Emissions de moteur diesel, essence ou gaz

Annexe 2 : article du code du travail concernant l'évaluation des risques.

▪ **Article L4121-1**

L'employeur prend les mesures nécessaires pour assurer la sécurité et protéger la santé physique et mentale des travailleurs.

Ces mesures comprennent :

1. Des actions de prévention des risques professionnels ;
2. Des actions d'information et de formation ;
3. La mise en place d'une organisation et de moyens adaptés.

L'employeur veille à l'adaptation de ces mesures pour tenir compte du changement des circonstances et tendre à l'amélioration des situations existantes.

▪ **Article L4121-2**

L'employeur met en œuvre les mesures prévues à l'article L. 4121-1 sur le fondement des principes généraux de prévention suivants :

1. Eviter les risques ;
2. Evaluer les risques qui ne peuvent pas être évités ;
3. Combattre les risques à la source ;
4. Adapter le travail à l'homme, en particulier en ce qui concerne la conception des postes de travail ainsi que le choix des équipements de travail et des méthodes de travail et de production, en vue notamment de limiter le travail monotone et le travail cadencé et de réduire les effets de ceux-ci sur la santé ;
5. Tenir compte de l'état d'évolution de la technique ;
6. Remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux ;
7. Planifier la prévention en y intégrant, dans un ensemble cohérent, la technique, l'organisation du travail, les conditions de travail, les relations sociales et l'influence des facteurs ambiants, notamment les risques liés au harcèlement moral, tel qu'il est défini à l'article L. 1152-1 ;
8. Prendre des mesures de protection collective en leur donnant la priorité sur les mesures de protection individuelle ;
9. Donner les instructions appropriées aux travailleurs.

▪ **Article L4121-3**

L'employeur, compte tenu de la nature des activités de l'établissement, évalue les risques pour la santé et la sécurité des travailleurs, y compris dans le choix des procédés de fabrication, des équipements de travail, des substances ou préparations chimiques, dans l'aménagement ou le réaménagement des lieux de travail ou des installations et dans la définition des postes de travail.

A la suite de cette évaluation, l'employeur met en œuvre les actions de prévention ainsi que les méthodes de travail et de production garantissant un meilleur niveau de protection de la santé et de la sécurité des travailleurs. Il intègre ces actions et ces méthodes dans l'ensemble des activités de l'établissement et à tous les niveaux de l'encadrement.

▪ **Article L4122-1**

Conformément aux instructions qui lui sont données par l'employeur, dans les conditions prévues au règlement intérieur pour les entreprises tenues d'en élaborer un, il incombe à chaque travailleur de prendre soin, en fonction de sa formation et selon ses possibilités, de sa santé et de sa sécurité ainsi que de celles des autres personnes concernées par ses actes ou ses omissions au travail.

Les instructions de l'employeur précisent, en particulier lorsque la nature des risques le justifie, les conditions d'utilisation des équipements de travail, des moyens de protection, des substances et préparations dangereuses. Elles sont adaptées à la nature des tâches à accomplir.

Les dispositions du premier alinéa sont sans incidence sur le principe de la responsabilité de l'employeur.

▪ **Article R4121-1**

L'employeur transcrit et met à jour dans un document unique les résultats de l'évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs à laquelle il procède en application de l'article L4121-3.

Cette évaluation comporte un inventaire des risques identifiés dans chaque unité de travail de l'entreprise ou de l'établissement, y compris ceux liés aux ambiances thermiques.

Annexe 3 : les nanotubes de carbone.

Voici un petit complément sur les nanotubes de carbone qui font partie des nanomatériaux les plus utilisés en ce moment, ils sont également au cœur d'une polémique autour de leur dangerosité pour l'homme car il semblerait qu'ils se comportent comme les fibres d'amiante. Ce sont entre autres les nanomatériaux avec lesquels travaille le laboratoire de recherche de Lorient.

1. présentation.

Les nanotubes de carbone (figure 1 et 2) ont été découverts en 1985, ils sont constitués de molécules de carbone disposées de telle sorte à former un (mono-feuillet), ou plusieurs (multi-feuillets), tubes creux et concentrique d'une longueur microscopique mais d'un diamètre nanométrique.

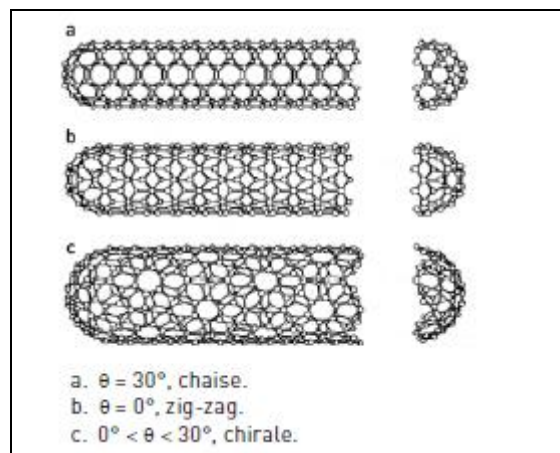


Figure 6 : différentes formes sous lequel peut se présenter un nanotube de carbone.

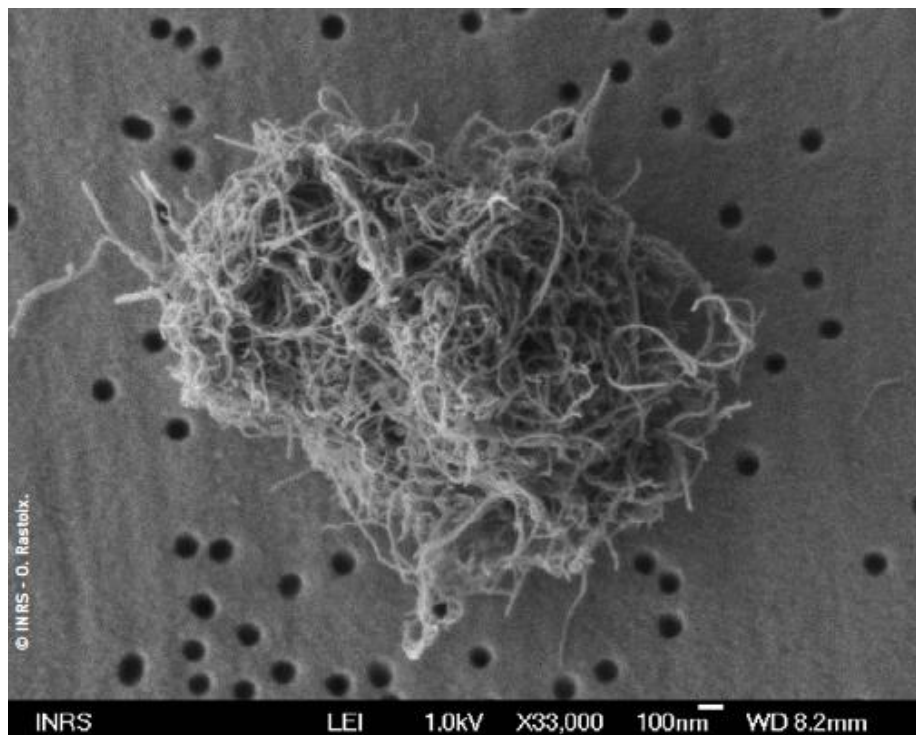


Figure 7 : nanotube de carbone observé au microscope électronique

2. quelques propriétés des nanotubes de carbone.

Propriétés électriques	En fonction de leur configuration les nanotubes de carbone pourront être soit isolant soit conducteur. Les ordres de grandeurs de la résistivité ainsi que celle des densités d'énergie transportée étant plus importants que pour les matériaux de taille micrométrique.
Propriété d'émission de champ	A leurs extrémités les nanotubes de carbone sont capable d'émettre des électrons et de les envoyer sur un endroit bien précis.
Propriété mécanique	Les nanotubes de carbone présentent une résistance mécanique importante (100 à 200 fois supérieure à l'acier pour un poids 6 fois inférieure) et dans le même temps ils présentent une grande facilité à se déformer (jusqu'à un angle de 110°).
Propriété thermique	Les nanotubes de carbone sont considérés comme les matériaux ayant la meilleure conductivité thermique (devant l'argent, le cuivre et le diamant).

3. les risques nanomatériaux.

- Les risques toxicologiques pour l'homme

Peu de connaissance existe en ce qui concerne la toxicité des nanotubes sur l'homme, en effet les seules études qui ont été réalisées l'ont été sur des animaux et les résultats des ces études sont encore difficiles à extrapoler chez l'homme.

On distingue tout de même trois voies principales d'entrée des nanotubes : la voie respiratoire (voie privilégiée), la voie cutanée et la voie digestive.

- Les risques d'incendie et d'explosion

De même que pour le risque toxicologique peu d'information existe concernant le risque d'incendie et d'explosion. Malgré tout on sait que les nanotubes sont très inflammables et forment avec l'air un mélange explosif.

4. la prévention des risques.

Comme pour les autres nanomatériaux, les nanotubes de carbone ne sont pas soumis à une réglementation particulière, il n'existe donc pas à l'heure actuelle de moyens de prévention adaptés au risque nanotube de carbone.