

NANOMATERIAUX

Etat des connaissances Risques & Prévention

Réseau plasmas froids du CNRS – La Rochelle
17 octobre 2016



www.cnrs.fr



ED 6115

ED 6181

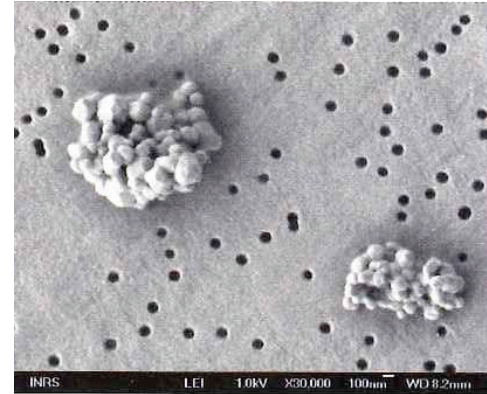


SOMMAIRE

1. Définitions (rappels)
2. Effets sur la santé
3. Etudes de cas
4. Les mesures de prévention
5. Caractérisation de l'exposition professionnelle
L'exemple du Nanobadge



www.cnrs.fr



Dioxyde de titane



Nanotubes de carbone



1. DEFINITIONS

Commission Européenne
portant sur la définition
du terme « nanomatériau »



1. Code de l'environnement

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 et 100 nanomètres.

2. Code du travail

Pas de définition.

Encadrement par la prévention du risque chimique

Nanomatériaux = Agent Chimique Dangereux (Ministère du travail)

3. NORME ISO TS 80004-1

Un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 nm et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [2], [3], [4], [5].

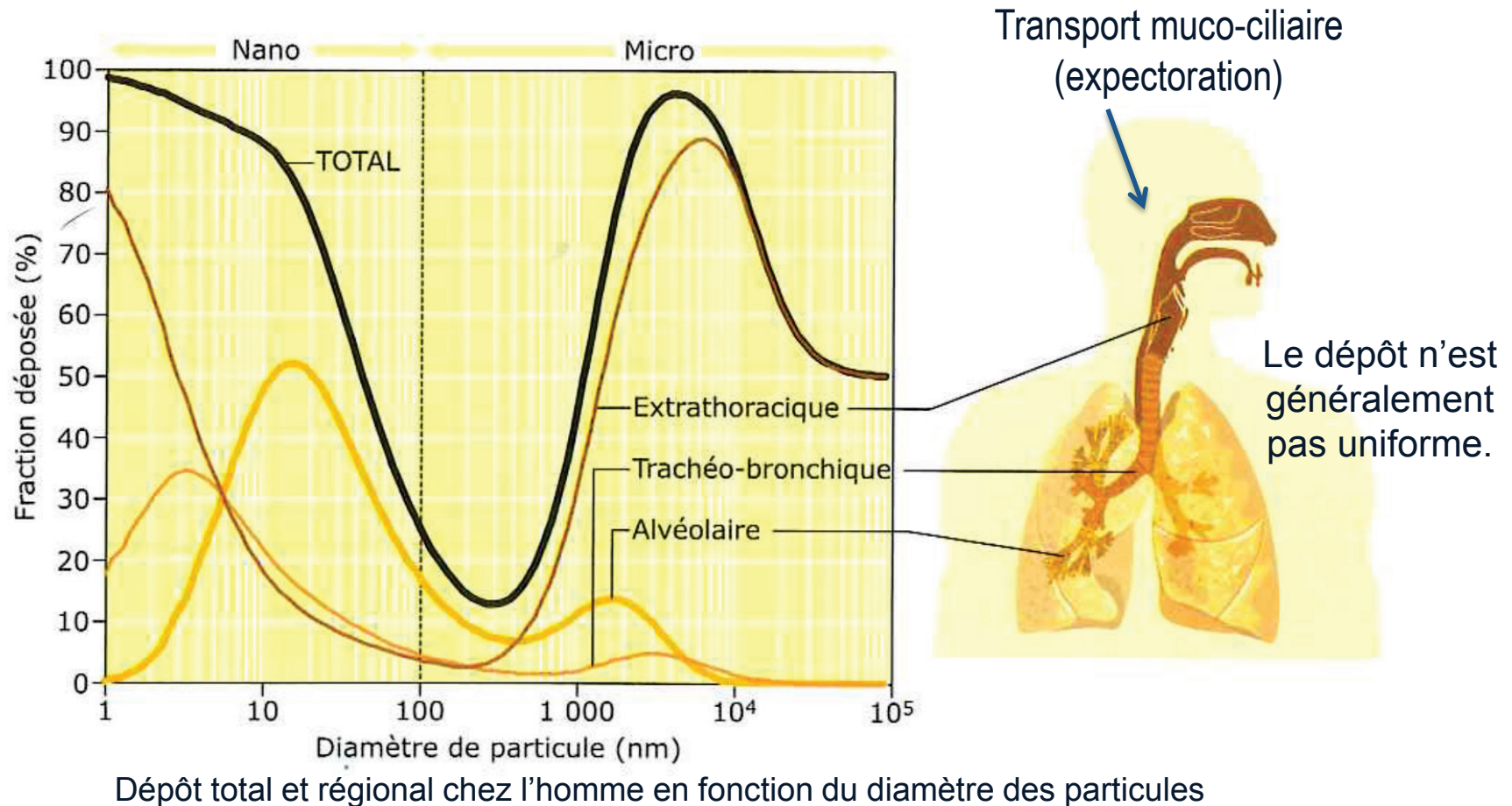


2. EFFETS SUR LA SANTÉ



www.cnrs.fr

Les facteurs liés à l'exposition (voie, durée, fréquence)



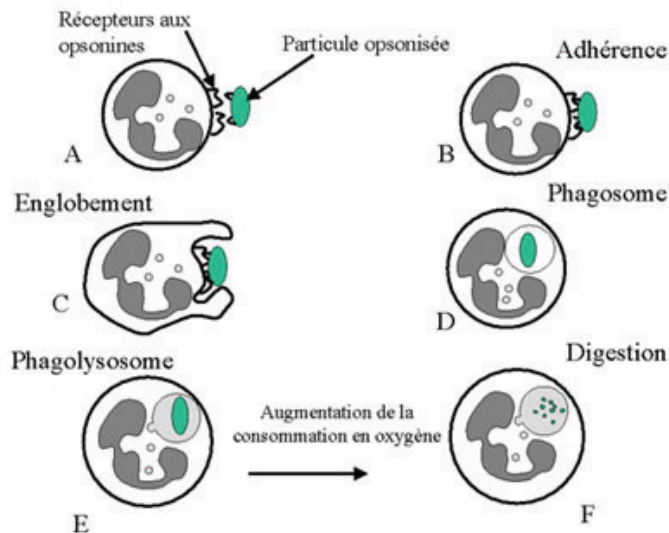
Nanomatériaux solubles => sang, lymphe (ions)

Nanomatériaux insolubles => dépôt

Passage dans le système gastro-intestinal par déglutition

Les facteurs liés à l'organisme exposé

Ceux qui se déposent au niveau des alvéoles pulmonaires sont généralement éliminés par les macrophages via le mécanisme de la phagocytose. Or, plusieurs études indiquent que les nanomatériaux individuels ne sont pas phagocytés de façon efficace par les macrophages.



- une accumulation dans les alvéoles pulmonaires.
- inflammations, pathologies pulmonaires

Les facteurs liés aux nanomatériaux

- distribution granulométrique,
- surface spécifique,
- réactivité de surface,
- nombre,
- morphologie,
- porosité,
- cristallinité,
- solubilité,
- charge électrique,
- degrés d'agrégation et d'agglomération,
- substances absorbées (métaux, hydrocarbures..)
- Méthode de fabrication, vieillissement, traitement de surface...

Un potentiel
de toxicité
spécifique

Les nanomatériaux peuvent être absorbés par l'organisme et migrer vers d'autres organes, induisant un **risque systémique potentiel**.

La capacité des nanomatériaux à **franchir ces barrières** et leur **persistance** dans l'organisme varient en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Des **effets génotoxiques** de plusieurs nanomatériaux ont été mis en évidence *in vitro* (NTC, ZnO) et *in vivo* (NTC, TiO₂).

- **directe**, *via* l'interaction avec l'ADN ou avec l'appareil mitotique,
- **production de radicaux libres** résultant ou non d'un processus inflammatoire.

Des **effets cancérogènes** ont également été mis en évidence chez l'animal (nanotubes de carbone et les nanoparticules de cobalt et de nickel).

Encore peu d'études *in vivo* de toxicité pour le système nerveux ou la reproduction sont disponibles.

Les nanomatériaux peuvent potentiellement interagir spécifiquement avec le **système immunitaire** et être capables de modifier les réponses immunes.

- Résultats parcellaires
- Difficiles de transposer à l'Homme
- Absence de modèle d'étude normalisés

Il convient de prendre les résultats avec une grande prudence

*Bien que parmi l'ensemble des études disponibles, plusieurs puissent être critiquables en raison des **niveaux de doses élevés**, des **modes d'administration des nanomatériaux peu réalistes par rapport à l'exposition humaine**, ou encore des **modèles cellulaires utilisés parfois peu pertinents**, les effets toxiques mis en évidence justifient la réalisation d'études plus approfondies.*

Cependant, au regard des études sur l'animal, il faut réduire les expositions professionnelles au niveau le plus bas possible.



3. ETUDE DE CAS



www.cnrs.fr

Campagne NanoINNOV - CEA

L'objectif de ces mesures était de déterminer s'il y a remise en suspension de nanoparticules lors de la phase de maintenance du bâti de PECVD.

Les mesures réalisées démontrent une nette augmentation de la concentration particulaire et une variation de la granulométrie durant cette maintenance. Les deux manipulations critiques au niveau de la quantité remise en suspension concernent l'utilisation d'un aspirateur dont les filtres paraissent peu efficaces ainsi que d'une ponceuse classique équipée d'un sac de récupération standard laissant passer aisément les nanoparticules. Il est aussi démontré que ces deux opérations se déroulant dans le cœur même de la salle remettent en suspension une quantité de nanoparticules non négligeable dans l'ambiance de la salle.

La caractérisation physico-chimique des particules prélevées confirme l'impact de la maintenance et montre la présence de silicium, élément présent à la surface des électrode et qui est poncé durant la maintenance. Mais cette caractérisation montre aussi la présence de fer qui pourrait provenir d'un précédent ponçage utilisant cette ponceuse ou bien même du sac de l'aspirateur utilisé lors d'une autre opération. Néanmoins, la caractérisation ne permet pas de déterminer précisément la nature chimique des particules détectées par nos appareils dans la gamme de taille comprise entre 5 et 15nm.

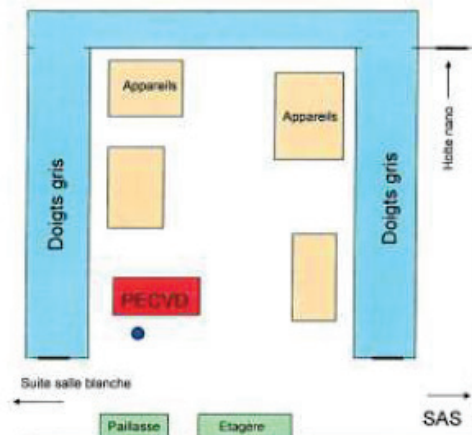


Figure 10 : Schéma de la salle propre



Figure 11 : Bâti de PECVD

Campagne NanoInnov - CEA



L'objectif principal de ces mesures était d'étudier l'éventuelle remise en suspension dans l'air de nanoparticules lors de diverses manipulations dans le laboratoire LAPLACE de Toulouse.

Deux postes de travail ont donné lieu à des mesures, à savoir une sableuse utilisée pour nettoyer des pièces en Inox à l'aide de billes de Silice pure ainsi que la génération de NTC par arcs électriques. Dans le cas de ce second poste, seule l'ambiance de la pièce a été mesurée.

Une mesure de l'ambiance du local dans lequel se situe la sableuse a montré une concentration particulaire (particules de taille comprises entre 5 nm et 3 μm) comprise entre 7500 et 10000 p.cm^{-3} correspondant essentiellement à des particules de taille 60 nm. Pendant les phases d'ouverture de la sableuse, des accroissements de concentration jusqu'à 30000 p.cm^{-3} ont été mesurés à l'intérieur de la sableuse correspondant à des particules de taille 10 nm. Les mêmes mesures réalisées pendant l'ouverture de la sableuse mais au niveau des voies respiratoires de l'opérateur n'ont pas montré d'augmentation par rapport à l'ambiance de la pièce.

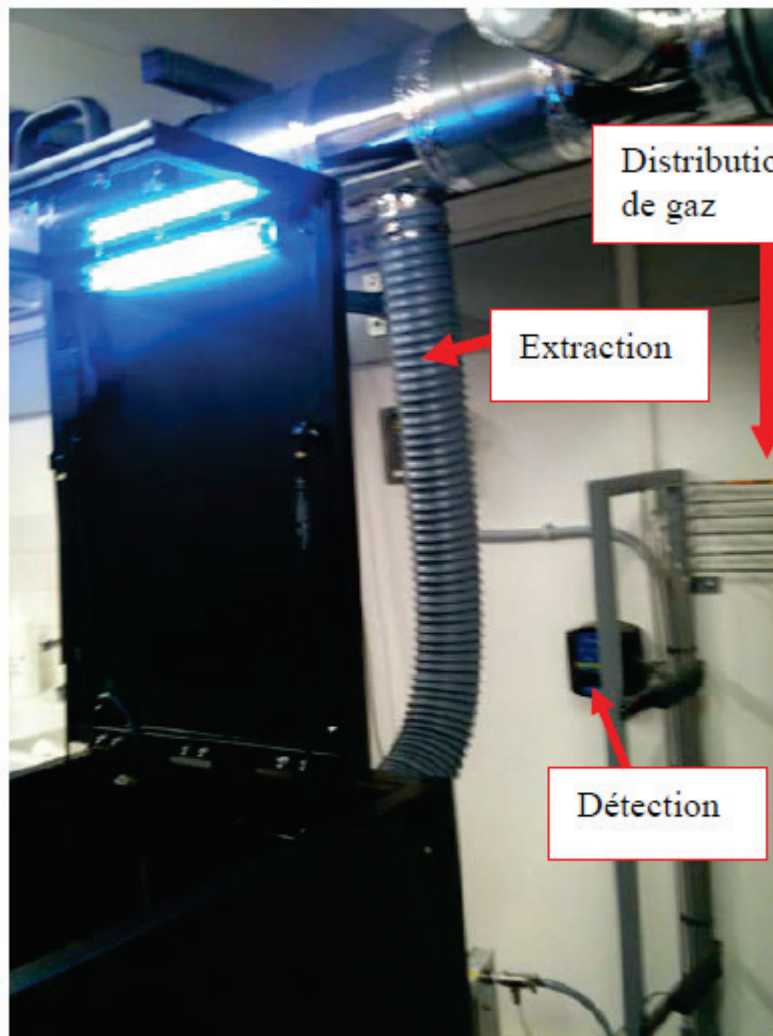
L'ambiance de la pièce dans laquelle a lieu la génération de NTC par arcs électriques a été caractérisée et une concentration comprise entre 8000 et 10000 p.cm^{-3} a été mesurée. L'aérosol correspondant est composée de deux populations de particules, une centrée en 60 nm et une en 10 nm.

Ces valeurs de concentrations particulières sont en adéquation avec les concentrations généralement mesurées dans ce type d'atmosphère non contrôlée, de l'ordre de 10000 p.cm^{-3} .



ETUDE DE CAS N°2

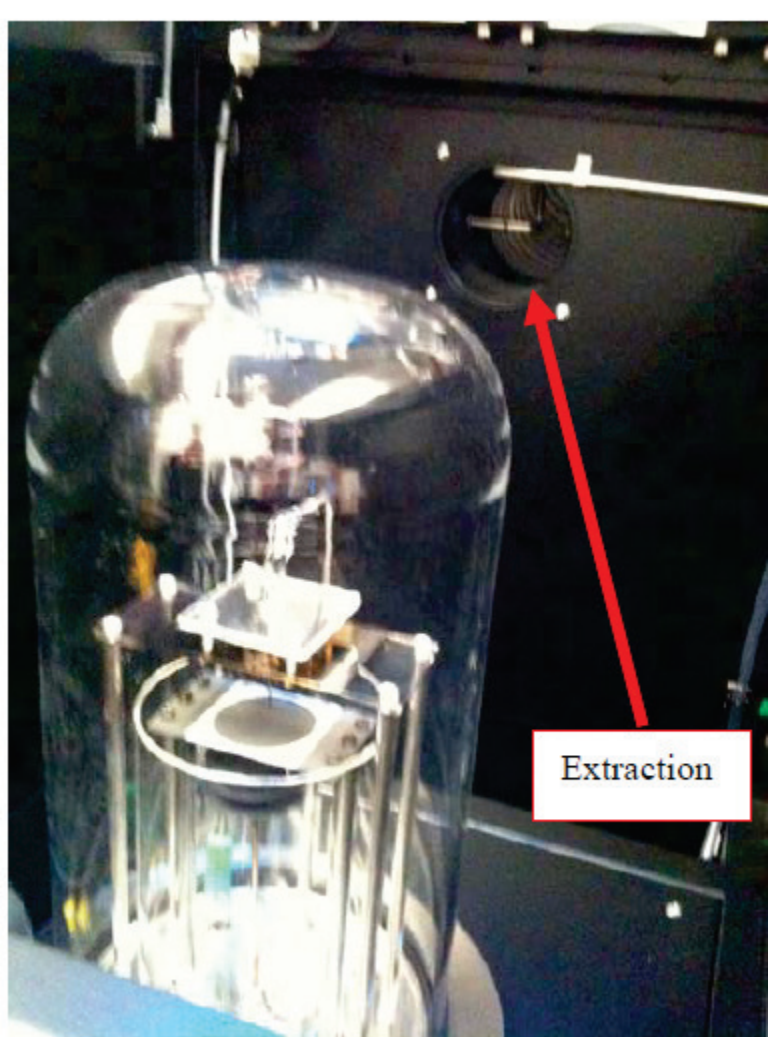




Systeme d'extraction relie à l'enceinte encoffrant la cloche de dépôt



Caisson de filtration H14

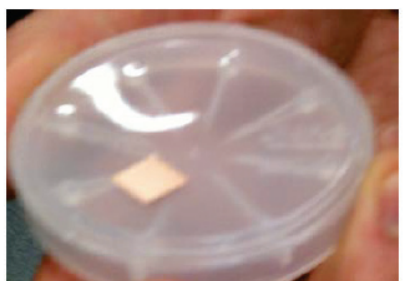


Cloche de dépôt

Extraction



Poubelles - aspirateur



Dépôt d'échantillons sur plaque de cuivre

Problématique
de co-activité

Exposition
indirecte ??



Pièce voisine - lasers en cours d'installation

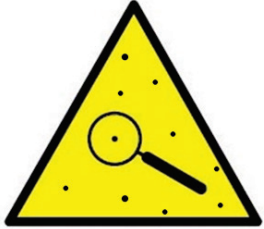


4. MESURES DE PREVENTION



www.cnrs.fr

AMENAGEMENT DES LABORATOIRES / LOCAUX



Risques d'exposition aux nanomatériaux



Contient des nanomatériaux

- ***Les laboratoires doivent être séparés des zones « tertiaires » et signalés***
- ***Prévoir un accès direct ET restreint aux seuls opérateurs (limiter les expositions, formation) et fermés en dehors des heures de travail.***
- ***Equipements et instruments dédiés sinon procédure de nettoyage***
- ***revêtements de sol et muraux et paillasses doivent être lisses, imperméables, non poreux, facilement nettoyables***

VENTILATION

La ventilation locale doit répondre à neuf principes simples [23] :

- *envelopper au maximum la zone de production des nanomatériaux,*
- *capter au plus près de la zone d'émission,*
- *placer le dispositif de manière que l'opérateur ne soit pas entre celui-ci et la source de pollution,*
- *utiliser les mouvements naturels des polluants,*
- *induire une vitesse d'air suffisante (0,4 m/s – 0,6 m/s),*
- *éviter les courants d'air et les sensations d'inconfort thermiques,*
- *rejeter l'air pollué en dehors des zones d'entrée d'air neuf après filtration (HEPA > H13).*

La ventilation générale

- *assure une élimination des polluants résiduels, non directement captés à la source, (10 à 20 renouvellements par heure)*

SORBONNE

Norme EN 14175

Filtration > H13

Extraction totale

~~ETRAF~~

Vers le ventilateur d'extraction

Écran mobile

Fentes d'extraction

Plenum d'extraction

Ouverture

Plan de travail

Biblio : [24], [25], [26]

21

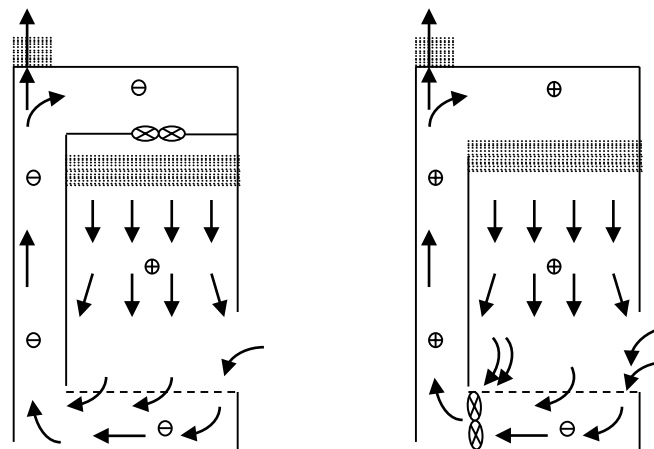
HOTTE A FLUX LAMINAIRE

Norme EN 12469

Filtration > H13

Extraction totale

PSM de type II A



Attention aux conditions de mise en œuvre

BOITE A GANTS

Manipulation de :
CMR

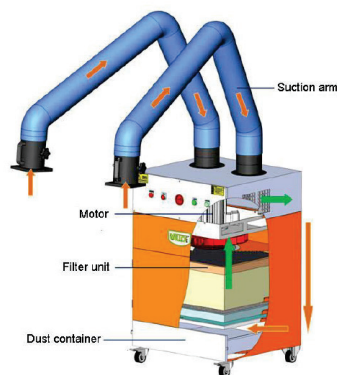
Métaux facilement oxydables



Lors d'équipements trop volumineux qui ne peuvent être placés dans une enceinte ventilée, un dispositif de captage des nanomatériaux disposé au plus proche de leur point d'émission doit être mis en place.

Ex : Hottes de laboratoire, tables aspirantes (plan de travail perforé, dosserets aspirants), buses aspirantes, entonnoirs aspirants, anneaux aspirants, etc.

⇒ Filtration avant rejet (HEPA > H13) à l'extérieur



Recirculation d'air filtré dans les locaux



Exemples d'opérations à effectuer sous EPC :

- ***le déconditionnement,***
- ***la synthèse***
- ***la pesée,***
- ***l'échantillonnage,***
- ***le broyage,***
- ***la mise en suspension et le mélange,***
- ***le transvasement,***
- ***le filtration et le séchage,***
- ***le changement de filtres sur un aspirateur...***

NETTOYAGE

Le nettoyage des surfaces, des instruments, des équipements et du mobilier doit être effectué par les opérateurs.

- **linges humides et/ou d'un aspirateur (HEPA > H 13) dédié et signalé.**
- **Déchets contenant des nanomatériaux**
- **Nettoyer l'aspirateur**
- **Utilisation d'EPI adaptés (ne pas mélanger avec les vêtements de ville ; prévenir l'entreprise de nettoyage le cas échéant)**
- **Hygiène du travail**
- **Lavage des mains, avant-bras ...**

STOCKAGE

Le stockage dans un local central isolé du laboratoire doit toujours être préféré [32] (à proximité immédiate du laboratoire).

- > **identifié** ex : « *Risque d'exposition aux nanomatériaux* »
- > **produits étiquetés**
- > **accès réservé, fermé en dehors des heures ouvrables**
- > **rétenion**
- > **ventilation mécanique**
- > **surfaces facilement nettoyables**
- > **produit de nettoyage et de récupération (absorbant...)**
- > **EPI à disposition**

**Le stockage tampon peut être réalisé en armoire ventilée.
Ne pas stocker sous sorbonne.**

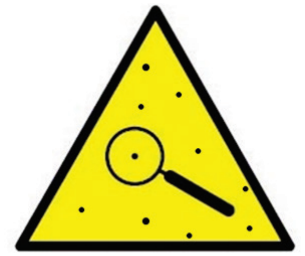
CONDITIONNEMENT / DECONDITIONNEMENT

Le conditionnement, le déconditionnement et le fractionnement des nanomatériaux (et notamment des nanopoudres) doivent être effectués dans une enceinte ventilée.

⇒ Exemple de postes de pesée ventilés (ex : Safetech, Skan AG...)



DECHETS



Contient des nanomatériaux

Les produits liquides

⇒ conteneurs étanches et étiquetés.

Les produits solides, les filtres, les EPI jetables, etc.

⇒ sacs en plastique étanches et étiquetés.

Filières d'élimination

⇒ incinérateur (jusqu'à 1000 °C)

⇒ four cimentier (jusqu'à 1850 °C).

MAINTENANCE

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).

- > programmé
- > accès restreint
- > information des personnels

Le dépoussiérage et le nettoyage soigneux des équipements et des installations concernés constituent la première étape de l'intervention puis à la fin des opérations.

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE

Vêtements de protection contre les produits chimiques sous forme de particules) en Tyvek® de type 5 (plus efficace que le coton et le polypropylène vis-à-vis des nanoaérosols [38], [39]) à usage unique.

NB : manchettes en Tyvek®

Des gants étanches (nitrile, vinyle, latex ou néoprène) [38], [39], / deux paires de gants

Des lunettes équipées de protection latérale si projection

Des masques (anti-poussières) : classe 3 = FFP3



Durée < 1 heure
Étanchéité

FORMATION

- ***donner une représentation la plus juste possible des risques***
- ***mise en œuvre des EPC***
- ***l'utilisation des EPI***
- ***les bonnes pratiques de travail,***
- ***les procédures de nettoyage et de traitement des déchets,***
- ***les mesures d'hygiène ;***
- ***les mesures en cas d'incident / accident.***



Une traçabilité doit être réalisée.

SURVEILLANCE MEDICALE

Il n'existe pas à ce jour de consensus sur le contenu et les modalités de suivi médical des salariés potentiellement exposés aux nanomatériaux [41].

- ***détermination de l'aptitude au poste de travail et l'information des salariés sur les risques et les mesures de protection.***

- ***constituer un bilan de référence à l'embauche***

⇒ ***dossier médical individuel des salariés.***

⇒ ***adaptation en fonction des connaissances à venir***



5. CARACTERISATION DE L'EXPOSITION

Exemple de mesurage avec le Nanobadge



1. Prélèvement de particules



2. Expédition de la cassette



3. Analyse au laboratoire NANO BADGE



1. détection de nanomatériaux

2. analyse complémentaires si nécessaire :

- Microscopie électronique
- Masse éléments chimiques
- Morphologie/taille

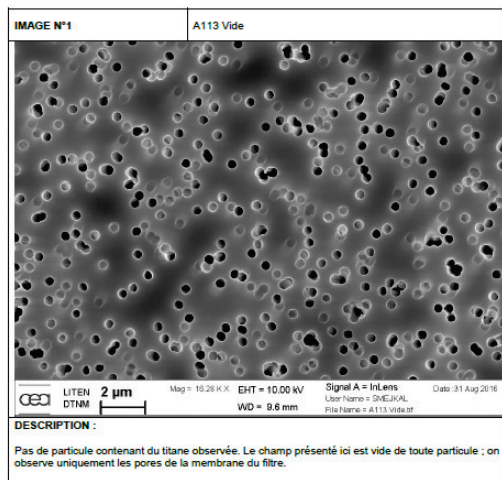
NANO INSPECT
ALCEN








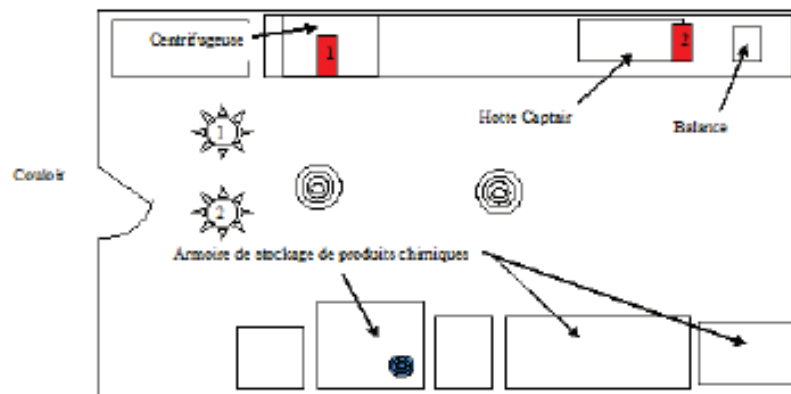
Equipement :
 Nanobadge
 Norme ISO 13137-2013
 Casette fermée
 Tube prolongateur



Produit utilisé :
 TiO₂ de référence NM 103
 Forme rutile, hydrophobic



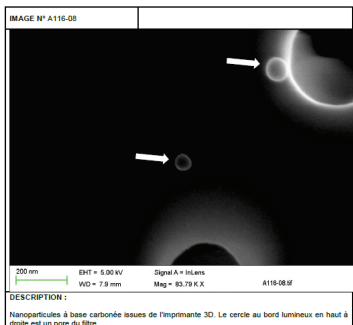
-  Photos
-  Nanobadge : mesure du bruit de fond
-  Nanobadge : mesure d'ambiance lors de la pesée
-  Apport d'air neuf
-  Extraction



Pas de particule de TiO₂ observée



Equipement :
 Nanobadges (4)
 Norme ISO 13137-2013
 Cassettes fermées et
 ouvertes (carbone)
 Tube prolongateur



~ 100 nm

~ 50 nm

Imprimante

ELEMENTS CHIMIQUES	DETECTION	MASSE COLLECTEE	CONCENTRATION
Carbone organique	OUI	15 µg	83 µg/m ³
Carbone élémentaire	NON	< 0,001 µg	< 0,006 µg/m ³ (LD*)

* limite de détection ** limite de quantification

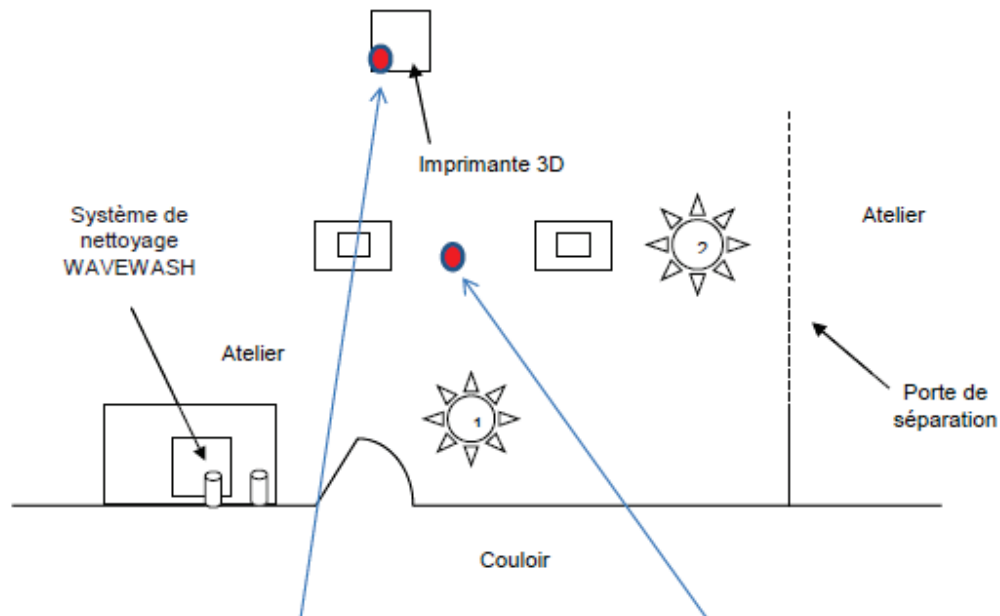
Ambiance

Analyses de la masse :

Informations relatives à l'analyse détaillées plus loin dans le rapport.

ELEMENTS CHIMIQUES	DETECTION	MASSE COLLECTEE	CONCENTRATION
Carbone organique	OUI	10 µg	56 µg/m ³
Carbone élémentaire	NON	< 0,001 µg	< 0,006 µg/m ³ (LD*)

* limite de détection ** limite de quantification



Sur l'imprimante 3D

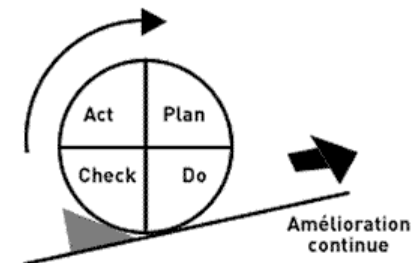
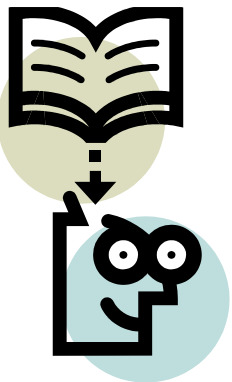


Mesures d'ambiance



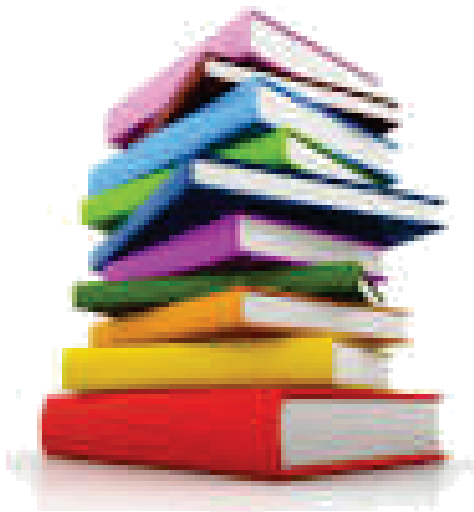
CONCLUSION

- ***Des connaissances parcellaires***
- ***Une réduction de l'exposition au niveau le plus bas possible***
- ***Evaluation des risques itérative***
- ***Bonnes pratiques de laboratoires rigoureuses (manipulations + nettoyage)***
- ***Protections collectives***
- ***Protections individuelles***
- ***Formation des personnels renouvelée***
- ***Maintenance et entretien***
- ***Gestion des déchets***





BIBLIOGRAPHIE



[1] http://www.debatpublic-nano.org/informer/dossier-maitre-ouvrage.html?id_document=23&pointer=3

[2] ISO TS 80004-1, *Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1 : Core terms* (2010)

[3] ISO TS 27687, *Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects. Nanoparticle, nanofibre and nanoplate* (2008)

[4] ISO TS 80004-3, *Nanotechnologies – Vocabulary – Part 3 : carbon nano-objets* (2010)

[5] ISO TS 80004-4, *Nanotechnologies – Vocabulary – Part 4 : nanostructured materials* (à paraître)

[6] http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/recommendation_nano.pdf

[7] *Les nanoparticules : un enjeu majeur pour la santé au travail ?*, EDP Sciences (2007)

[8] *Les nanomatériaux : définitions risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*, INRS, ED 6050 (2009)

[9] *Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention ?*, INRS, ND 2286 (2008)

[10] *Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules*, IRRST, Rapport R-558 (2008)

- [10] *Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules*, IRRST, Rapport R-558 (2008)
- [11] WITSCHGER O., *Nanoparticules : quelles possibilités métrologiques pour caractériser l'exposition des personnes ?*, Spectra Analyse N°264 (2008)
- [12] *Particules ultra-fines et santé au travail – Sources et caractérisation de l'exposition*, INRS, ND 2228 (2005)
- [13] A. GROSSO et coll., *Management of nanomaterials safety in research environment*, Particle and Fibre Toxicology, 7:40 (2010)
- [14] *Development of a specific control banding tool for nanomaterials*, ANSES (2010)
- [15] Current Intelligence Bulletin : *Evaluation of health hazard and recommendations for occupational exposure to titanium dioxide*, NIOSH (2011)
- [16] Current Intelligence Bulletin : *Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers*, NIOSH (2013)
- [17] *Nanotechnologies – Part 2 : Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterial*, BSI (2007)
- [18] <http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmassstaebe/index.jsp>, IFA
- [19] *Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse*, IRRST, Rapport R-586 (2008)
- [20] *Les nanomatériaux : risques pour la santé et mesures de prévention*, INRS, ED 6064 (2009)

- [21] Conception des lieux et des situations de travail. Santé et sécurité : démarche, méthodes et connaissances techniques, INRS, ED 950 (2010)
- [22] *La conception des laboratoires de chimie*, INRS, ND 2173 (2002)
- [23] Principes généraux de ventilation, INRS, ED 695 (1989)
- [24] *Sorbonnes de laboratoire, guide pratique de ventilation n°18*, INRS, ED 795 (2009)
- [25] TSAI S.J et coll., *Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods*, Journal of Nanoparticles Research, 11, pp. 147-161 (2009)
- [26] TSAI S.J et coll., *Airborne nanoparticle exposures while using constant-flow, constant velocity and air curtain isolated fume hoods*, Annals of Occupational Hygiene, 54, pp. 78-87 (2010)
- [27] *Postes de sécurité microbiologique. Poste de sécurité cytotoxique. Choix et utilisation*, INRS, ND 2201 (2003)
- [28] *Filtration des nanoparticules : un problème de taille ?*, INRS, ND 2288 (2008)
- [29] THOMAS D., *Etude de la filtration des aérosols par des filtres à fibres*, Habilitation à Dirigée des Recherches, Spécialité Génie des Procédés, Université Henri Poincaré (2001)
- [30] NF EN 1822-5, *Filtres à air à haute efficacité (EPA, HEPA et ULPA) – Partie 5 : mesure de l'efficacité de l'élément filtrant* (2010)

- [31] NF EN 1822-1, *Filtres à air à haute efficacité (EPA , HEPA et ULPA) – Partie 1 : classification, essais de performance et marquage* (2010)
- [32] *Le stockage des produits en laboratoire*, INRS, ED 6015 (2007)
- [33] *Les appareils de protection respiratoire, choix et utilisation*, INRS, ED 780 (2011)
- [34] NF EN 143 et NF EN 143/A1, *Appareils de protection respiratoire – Filtres à particules – Exigences, essais, marquage* (2000 et 2006)
- [35] NF EN 149 + A1, *Appareils de protection respiratoire – Demi-masques filtrants contre les particules – Exigences, essais, marquage* (2009)
- [36] NF EN 12942, *Appareils de protection respiratoire – Appareils filtrants à ventilation assistée avec masques complets, demi-masques ou quarts de masques – Exigences, essais, marquage* (1998)
- [37] NF EN 12941, *Appareils de protection respiratoire – Appareils filtrants à ventilation assistée avec casques ou cagoules – Exigences, essais, marquage* (1998)
- [38] L. GOLANSKI et coll., *Experimental evaluation of personal protective devices against graphite nanoaerosols : fibrous filter media, masks, protective clothing and gloves*, Human & Experimental Toxicology, 28, pp. 353-359 (2009)

[39] L. GOLANSKI et coll., *Experimental evaluation of individual protection devices against different types of nanoaerosols : graphite, TiO₂ and Pt*, Journal of Nanoparticles Research, 12, pp. 83-89 (2010)

[40] *Fiche de données de sécurité : guide pour les nanomatériaux synthétiques*, SECO, ABCH (2010)

[41] *Surveillance médicale des travailleurs exposés à des nanomatériaux. Les enseignements du congrès de Keystone*, INRS, DMT 124, TP 11 (2010)

Contact



Damien MONCOQ
Chargé de Mission CNRS
Nanomatériaux et prévention des risques

CNRS - Délégation Centre Limousin Poitou-Charentes
Damien.Moncoq@dr8.cnrs.fr
Tél : 02 38 25 52 46