



NANOPARTICULES

Dr Françoise JACQUET



Contexte

Utilisation croissante de nanoparticules depuis les années 70

Avis de l'AFSSET

- Sur la santé Juillet 2006 :
 - Des ***études épidémiologiques*** ont montré que la présence de particules ultrafines dans l'air ambiant pouvait conduire à des impacts respiratoires et cardiovasculaires
- Sur la sécurité au travail Juillet 2008
- Sur la consommation des produits manufacturés Mars 2010



Pouvoirs publics

- Note de la DGT : 18 février 2008
 - Protection de la santé en milieu de travail contre les risques liés à l'exposition aux substances chimiques sous la forme de particules de taille nanométrique

- Débats publics régionaux organisés d'octobre 2009 à février 2010



Définitions NANO-OBJETS

Spécification technique ISO/TS 27687

- □ 1,2,3 dimensions sont à la nano-échelle 1nm à 100 nm*
- □ Nano-objet avec 3 dimensions dans le domaine nanométrique = nanoparticule
- □ Nano-objet avec 2 dimensions dans le domaine nanométrique = nanofibre
- □ Nano-objet avec une dimension dans le domaine nanométrique = nano feuillet* 100 nm = 0.1μ



Définitions

- **Nano-particules** : < 100 nm manufacturées à usages industriels
 - ex: silice et dioxyde de titane
 - forme: poudre, suspension, gel ou solution
- **Nano-fibres, nano-tubes** :
 - une dimension (L) > 100 nm et une dimension (D) < 100 nm
 - ex: nanotubes de carbone (NTC)
- **Nanoparticules = Particules ultra-fines**
- * **100 nm = 0,1 μ**

Définitions

Nanoparticules : Définition



13 700 Km

10^8

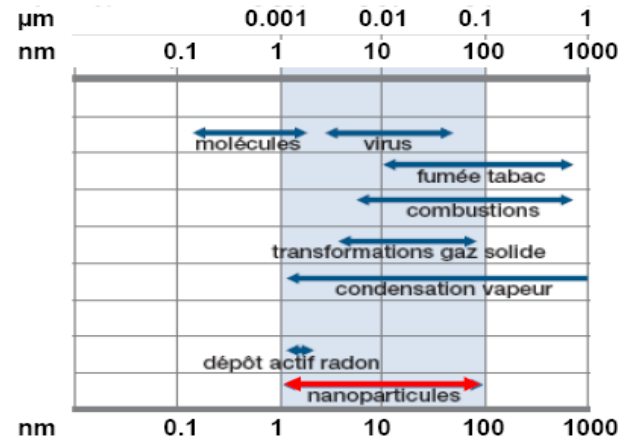
νανος (en alphabet latin *nanos*), signifiant *nain*: 10^{-9} m



20 cm



10 nm





Nanotechnologies

- Rapport technique international juillet 2010 ISO/TR 11360:2010

Nanotechnologies : Méthodologie de classification et catégorisation des nanomatériaux



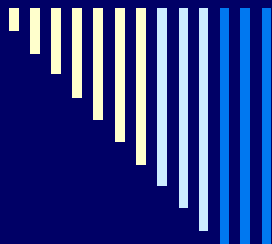
□ **Nano-matériaux** matériaux composés de NP leur conférant propriétés améliorées

- **Matériaux nano-chargés:** NP dans une matrice organique ou minérale:
 - fumées de silice dans le béton pour fluidité ,noir de carbone pour encres, dioxyde de titane contre rayonnement ultra-violet ,nano-composites
- **Matériaux nano-structurés en surface:** matériaux recouverts de nanocouches en surface (résistance à l'abrasion, érosion)
- **Matériaux nano-structurés en volume:** structures nanométriques (NP éléments constitutifs du matériau massif en 3 D)



Nanoparticules naturelles ou produites non intentionnellement

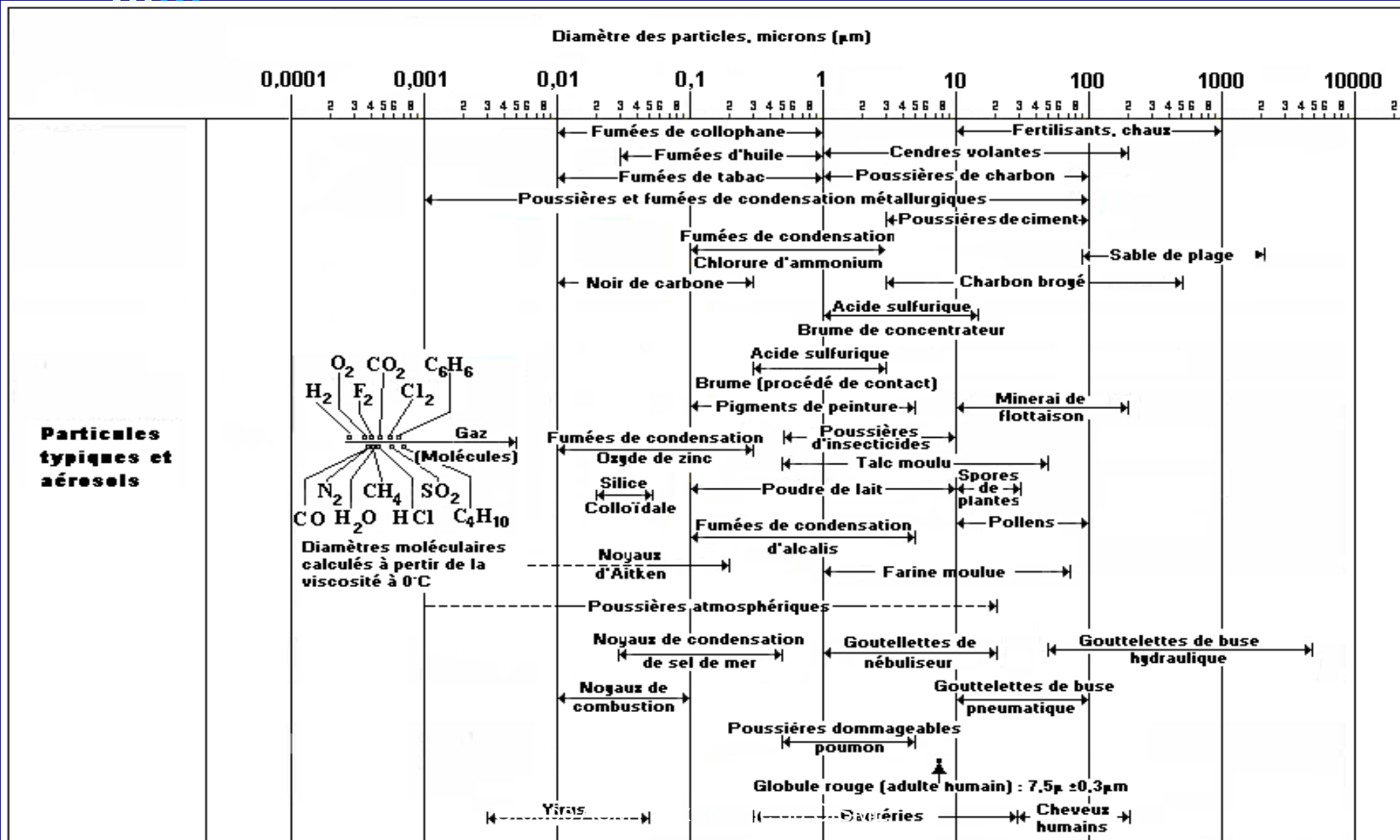
- **Nanoparticules naturelles**(poussières volcaniques...)
- **Nanoparticules produites non intentionnellement** (poussières liées aux transports , fumées diesel...)
- **Nanoparticules émises lors de procédés industriels**
 - procédés thermiques soudage , fonderie ,découpage de métaux..
 - combustion émissions des moteurs diesel,centrale incinération..
 - procédés mécaniques usinage,ponçage ,polissage..



Quelques mesures dans les activités avec production non intentionnelle de nanoparticules - Mohlmann 2004

Procédés	Concentration totale dans la gamme de mesure 14-673 nm en particules/cm ³	Dimensions à la concentration maximale en nm
Extérieur, bureau	10 000	
Fonderie silicium	100 000	280-520
Broyage de métal	130 000	17-170
Soudage	400 000	36-64
Découpe plasma	500 000	120-180
Boulangerie	640 000	32-109
Terrain aéroport	700 000	< 45
Brasage fort	54 000 à 3 500 000	33-126
Soudure autogène	100 000 à 40 000 000	40-600

Distribution des diamètres de particules couramment retrouvées dans l'air. Les nanoparticules sont plus petites que 100 nm ou 0,1 μm .





Principaux types de NP fabriquées en France*

A la dimension NP la matière a des propriétés différentes de l'échelle micro ou macro

Dioxyde de titane (catalyseur, absorbeur UV..)

Silice naturelle, synthétique (résistance à l'abrasion..)

Nanoargiles (antifeu..)

Nanotubes de carbone (résistance mécanique, conductivité++..)

Noir de carbone (pigment..)

Alumine (résistance à l'abrasion..)

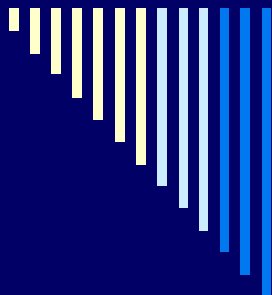
Terres rares (catalyseur, propriétés optiques..)

*étude INRS des filières de fabrication de NP

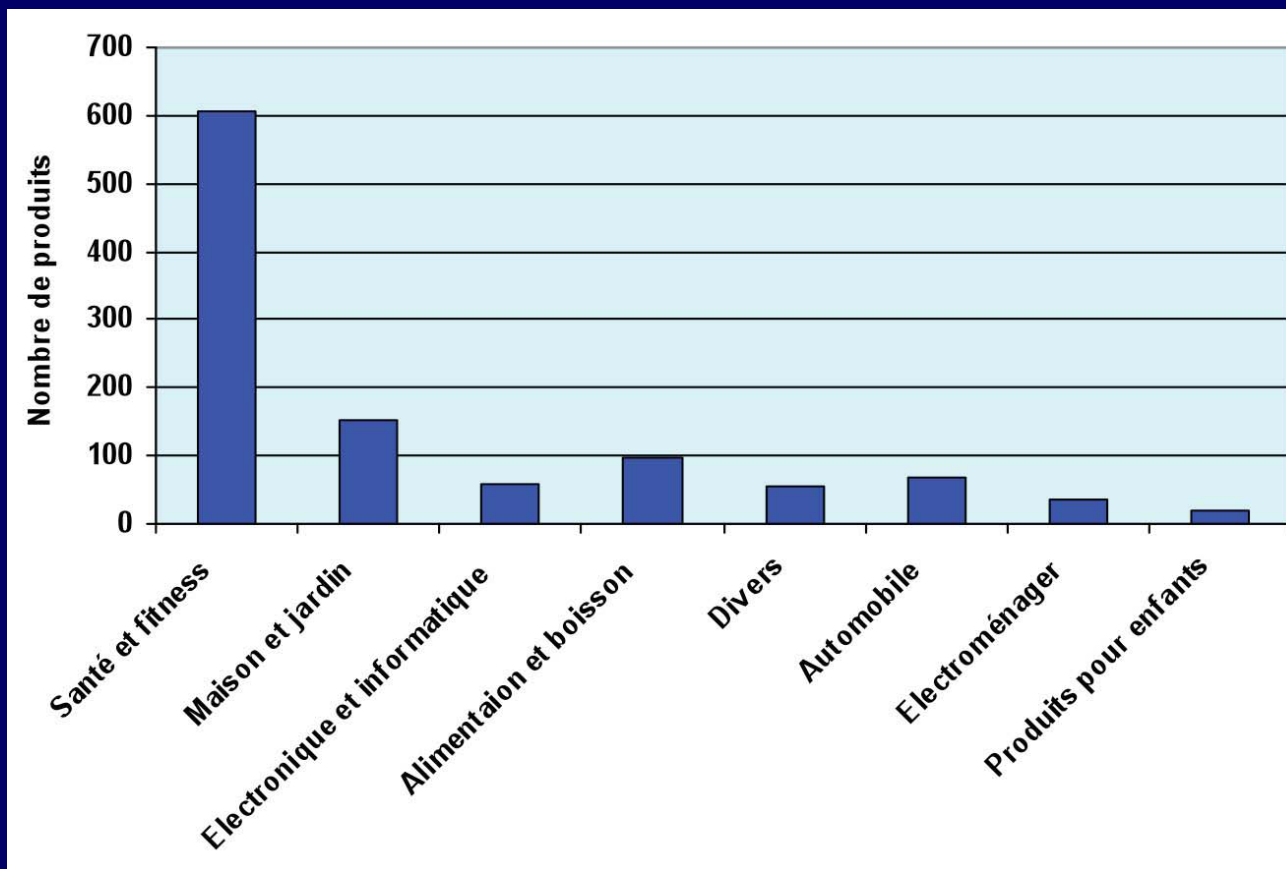


Autres nanoparticules

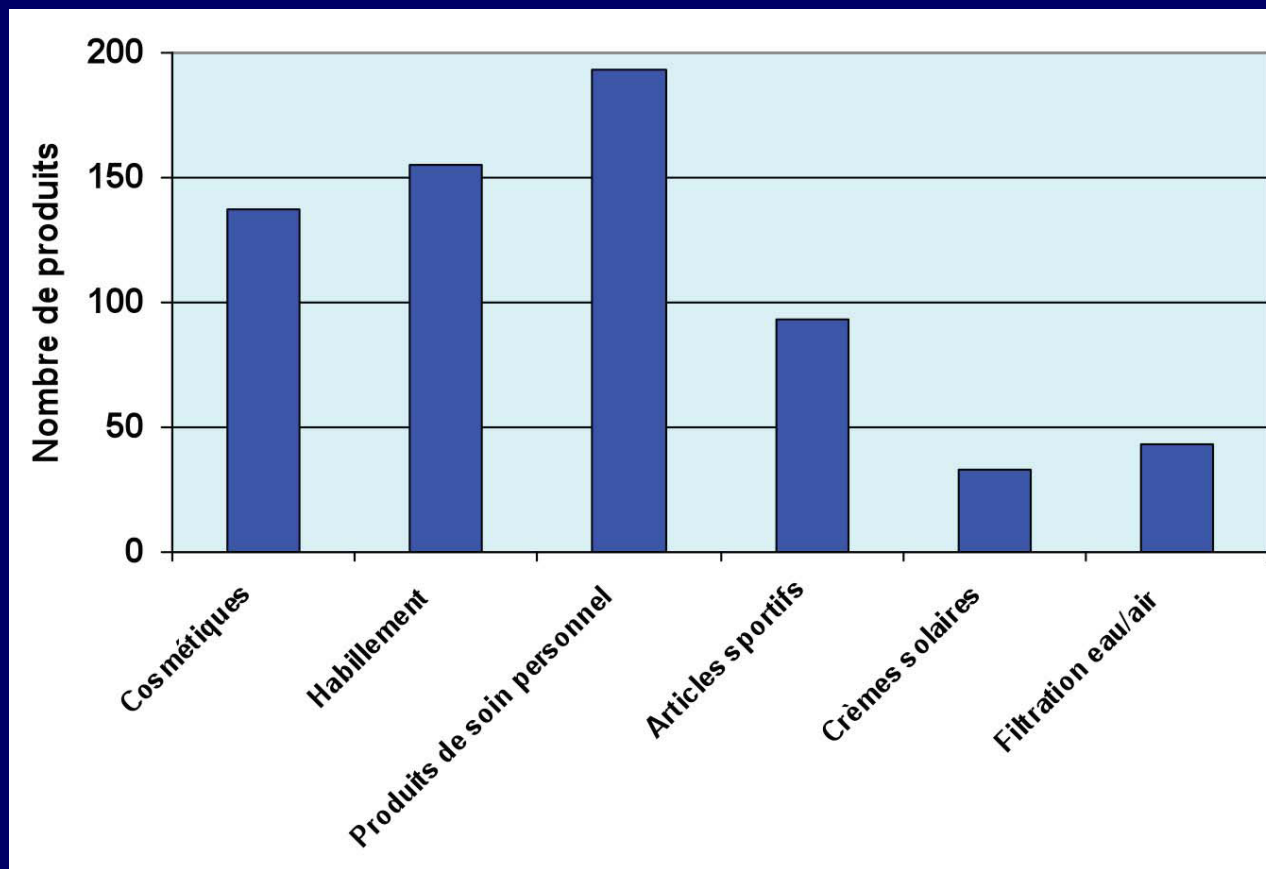
- Oxyde de cérium (catalyseur, abrasif)
- Oxyde de zinc (absorbeur d'UV, antibactérien, antifongique, adhérence)
- Nanoargent (anti infectieux)
- Fullerènes
- Nanofibres de titane
- Points quantiques
- Nanosphères, Nanocapsules, Dendrimères



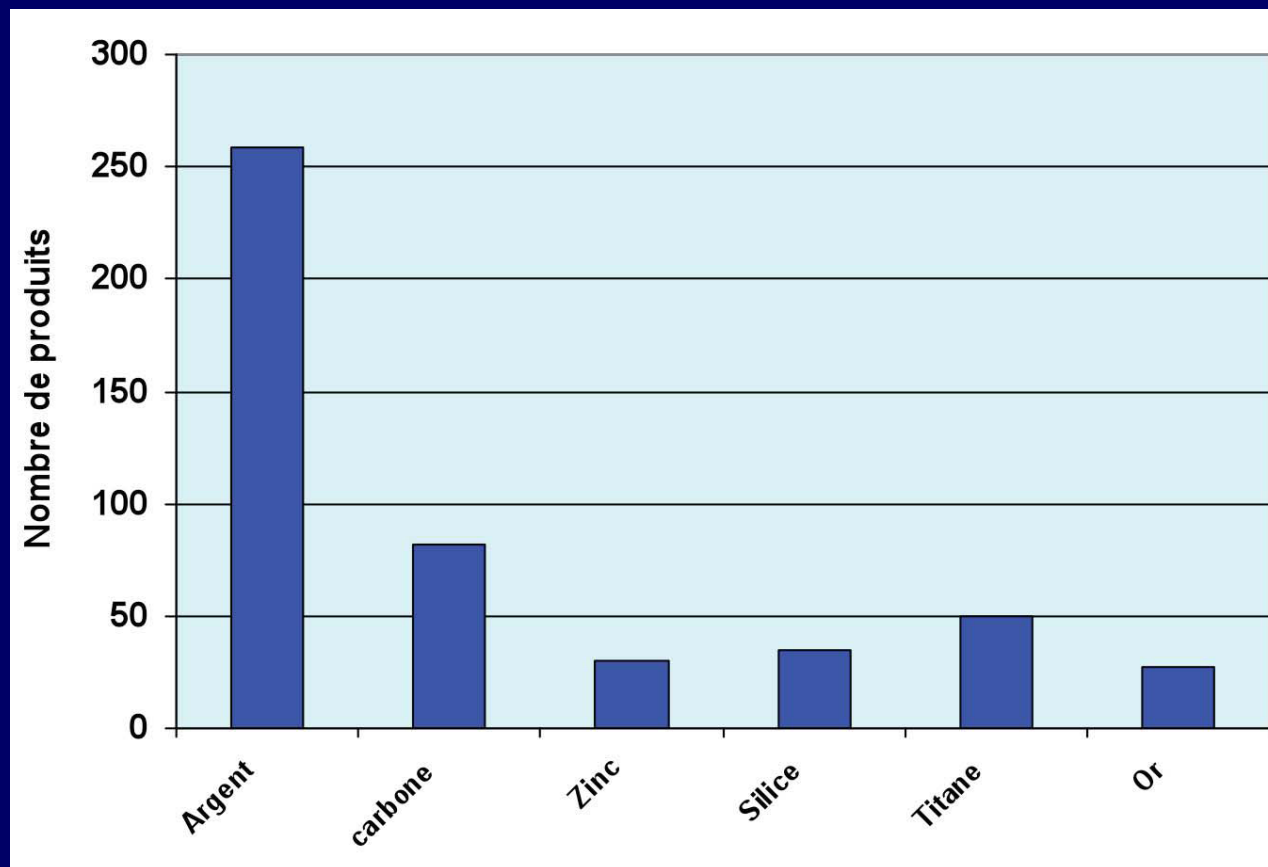
Répartition des nano-produits par catégories (25 août 2009, extrait du *Woodrow Wilson Institute*)



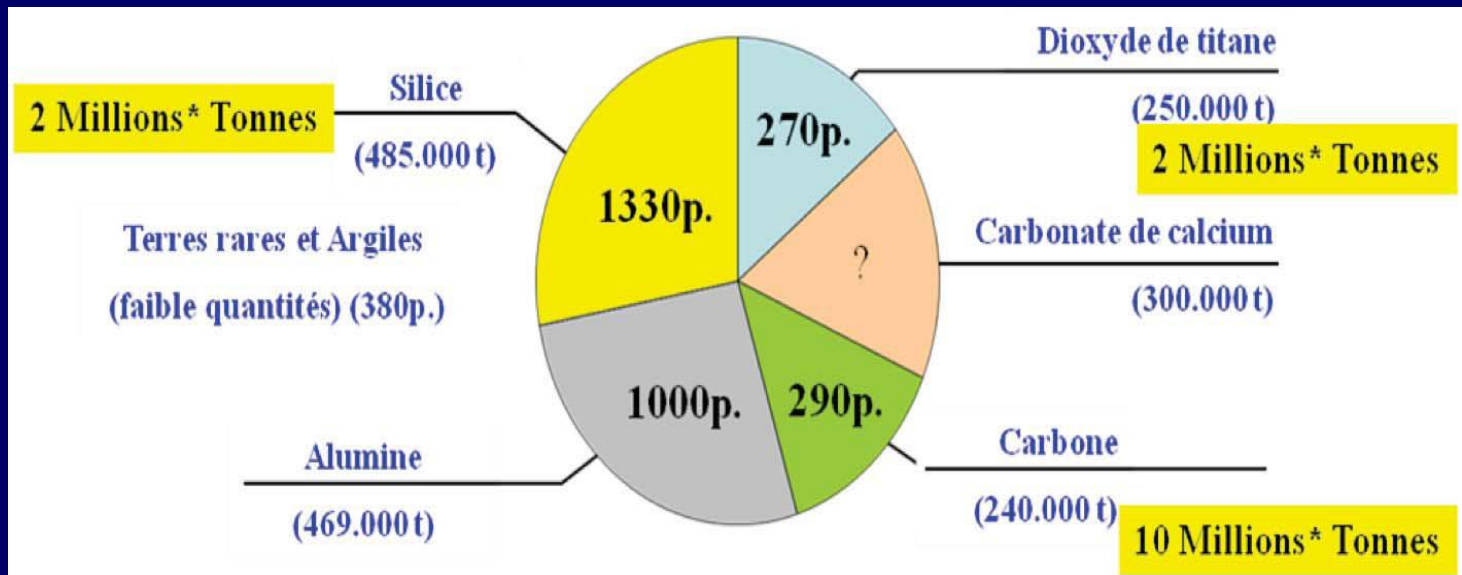
Répartition des nano-produits en sous-catégories de Santé et Fitness : Cosmétiques, Habillement, Produits de soin personnel, Articles sportifs, Crèmes solaires, Filtration (25 août 2009, extrait du *Woodrow Wilson Institute*)



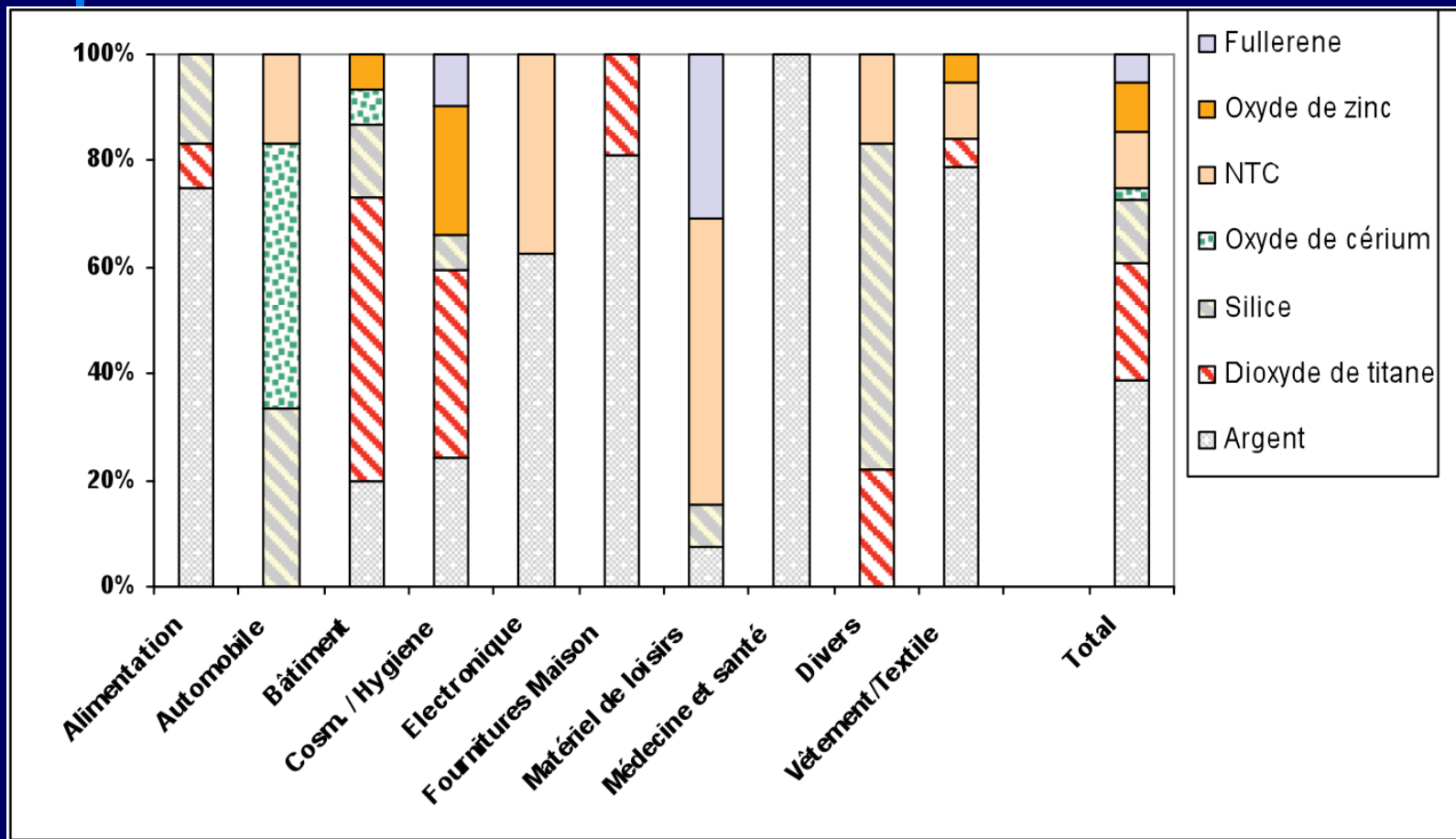
Classement des nano-produits par nature chimique du nanocomposant



Production nationale française de nanoparticules (en fonction de leur nature chimique). En encadré la production mondiale (selon rapport Afsset, Juillet 2008)



Distribution de la nature chimique du nanomatériau parmi les 7 types retenus en fonction des domaines d'application (marché français, 2008).

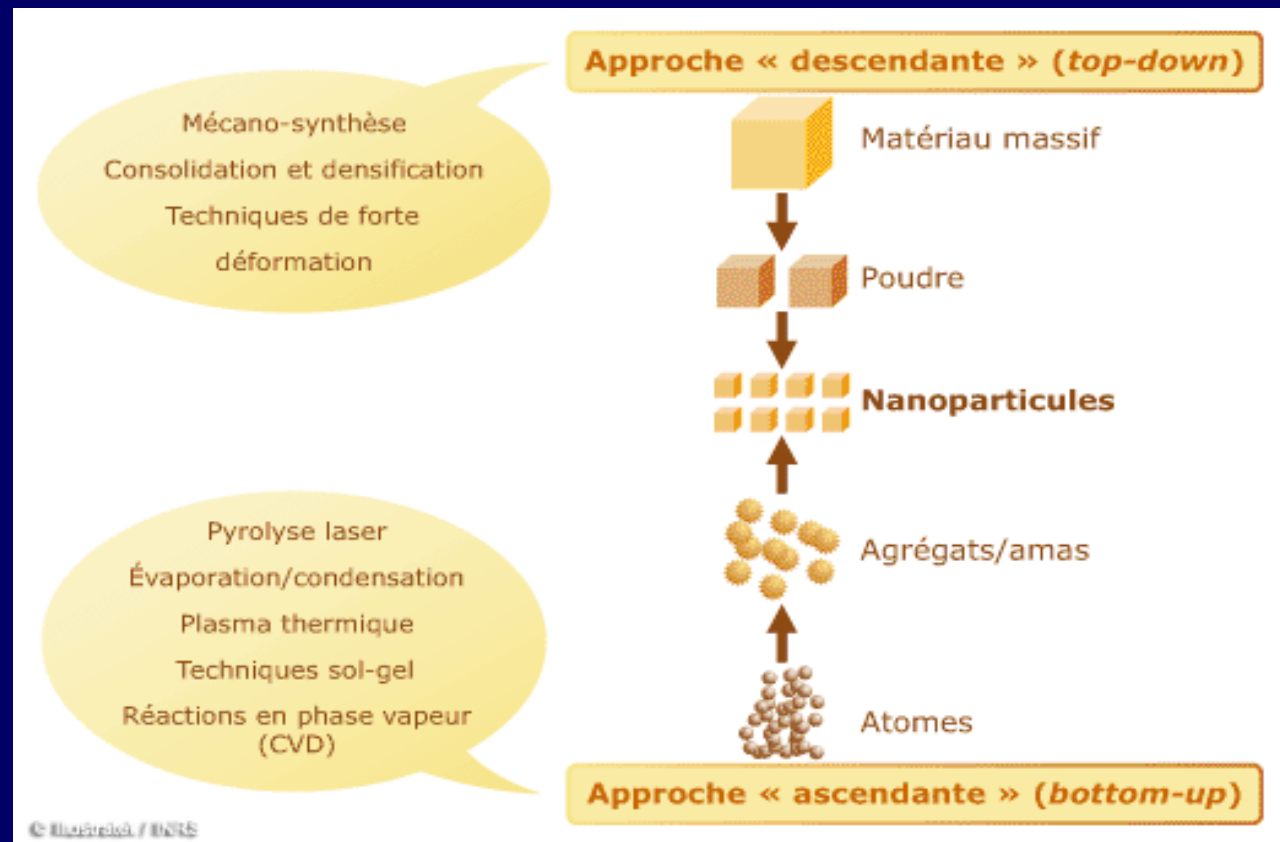




Procédés de fabrication

- **Méthode ascendante:** construction des nanoparticules et nanomatériaux atome par atome, agrégat par agrégat
 - Obtention de matériaux dont la structure est complètement maîtrisée
 - possibilité de grande diversité architecturale et contrôle de l'état nanométrique
- **Méthode descendante:** réduction la structure initiale afin d'obtenir des sous-ensemble de dimensions nanométriques
 - quantité fabriquée plus importante mais moins bonne maîtrise granulométrique (broyage...)

Procédés de fabrication





Secteurs d'activités

- Laboratoires de recherche
- Automobile, aéronautique
 - matériaux plus légers et plus résistants
 - peintures anti-rayures, anticorrosion....
- Electronique et communications
 - cellules solaires, ordinateurs, technologies sans fil, processeur miniaturisés
- Chimie et matériaux
 - pigments, poudres céramiques, inhibiteurs de corrosion, vitres anti-salissures, textiles, revêtement anti-bactérien, membranes pour la séparation, articles de sport
- Pharmacie, biomédical
 - médicaments et agents actifs....
- secteurs potentiellement exposés



Secteurs d'activités

- Cosmétiques

- crèmes solaires, pâtes à dentifrices (abrasive)
maquillage (meilleure tenue)

- Alimentation

- Energie

- cellules photovoltaïques, batteries, fenêtres changement de ton

- Environnement et énergie

- filtration eau de mer, analyseurs chimiques, pesticides et fertilisants plus efficace

- Défense

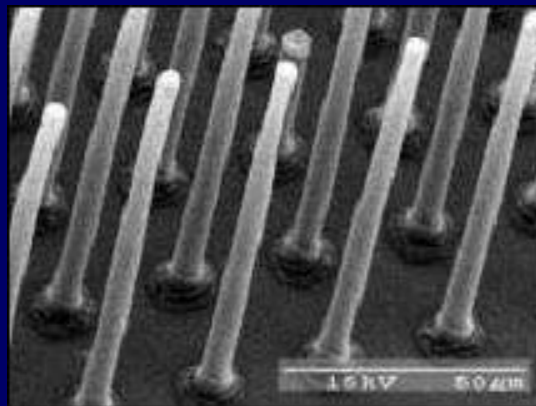
- détecteurs d'agents chimiques, systèmes de surveillance miniaturisés, système de guidage, textiles auto-réparateurs

Applications

Nanoparticules : Applications



Biomimétique



- Exemple des avancées technologiques s'inspirant de la nature (pattes de Ginko aux ramifications nanoparticulaires) pour les industries des adhésifs sans colle et à multirepose



Biomimétique

- La résistance de la toile d'araignée
- L'énorme capacité de stockage de l'ADN
- La propreté de la feuille de lotus
- La solidité des coquillages
- Le piège glissant des plantes carnivores
- L'iridescence des papillons morphos
- La capacité d'infiltration des virus



Electronique et technologies de l'information

- Transistors
- Spintronique
- Nanoélectronique et téléphonie mobile
- Cryptographie quantique



Santé

Exemples et perspectives

□ Diagnostic

mini laboratoires capables de décoder un génome.

□ Thérapeutique

Différentes classes de nanoparticules utilisées dans les soins en médecine nano émulsions et liposomes, nanostructures à base de polymères, nanoparticules de métal(fer, or), puits quantiques

Vectorisation de médicaments (ex cancers)

Imagerie diagnostique et thérapeutique

Délivrance de gènes

Délivrance de vaccins

Hyperthermie médicale



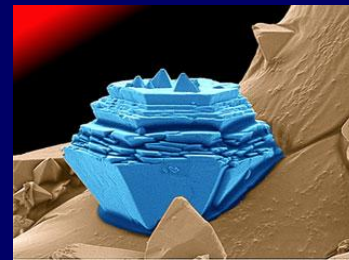
Santé

Exemples et perspectives

- Dans le domaine du matériel
 - Prothèses en nanotubes de carbone par exemple
 - Pansements..

Cosmétologie

- TiO₂ efficacité sur le rayonnement UV permet la création de crèmes solaires transparentes
- Oxyde de silicium pâtes dentifrices plus abrasives
- Nanocrystal d'oxyde de zinc dans crème solaire





Biocides

□ Le nano-argent

Utilisé dans le textile, l'électronique, les emballages alimentaires, les films et vernis pour peinture ou encore la médecine
revêtement intérieur antibactérien des réfrigérateurs, planches à découper, boîtes...



Alimentation

❑ Additifs alimentaires

- ❑ Utilisation de silice et silicate de silice amorphe pour fluidifier les poudres alimentaires (cacao, sel, épices)
- ❑ Utilisation de dioxyde de titane comme agent blanchissant pour les glaçages, l'enrobage de chewing-gum ou des bonbons

❑ Protection et traçabilité des emballages

- ❑ Propriétés mécaniques
- ❑ Effet antibactérien
- ❑ Détection contamination
- ❑ Identification étiquette électronique

Examples of foods that contain anti-caking agents include:

- vending machine powders (coffee, cocoa, soup)
- milk and cream powders
- grated cheese
- icing sugar
- baking powder
- cake mixes
- instant soup powders
- drinking chocolate
- table salt



Figure 3: Sel marin avant et après addition de silice.

The range of anti-caking agents

One of the most important anti-caking agents is **silicon dioxide (E551)**. It is manufactured to have physical properties that are tailored to meet the food producer's specific requirements. Other manufactured anti-caking agents include: calcium silicate (E552), **sodium aluminosilicate (E554)** and **dicalcium phosphate (E341)**. Natural products such as talc, kaolin, potato starch and microcrystalline cellulose (E460) are also used.



BTP

□ Matériaux de construction

- Ciment +TiO₂ : propriétés photo catalytiques (autonettoyant)
- Fumées de silice: fluidifiant béton et améliorant des propriétés mécaniques
- Nanotubes de carbone :dopage du béton des ouvrage d'art (plus léger et plus résistant)



Industrie du caoutchouc et des matières plastiques

- ❑ Fabrication de caoutchouc
- ❑ Pneumatique
- ❑ Plastiques techniques



- ❑ Noir de carbone
- ❑ Oxyde de silicium(silice précipitée)
- ❑ Dioxyde de titane
- ❑ Oxyde de zinc

Agent de coloration,
amélioration de la structure,
renforcement



Peintures

- ❑ Oxyde de cérium (terre rare) : protection vieillissement façades en bois ,anti graffiti
- ❑ Oxyde de titane : améliore la structure, revêtement de façades antivieillessement, autonettoyant
- ❑ Oxyde de zinc et d'aluminium : filtre anti UV
- ❑ Oxyde de silicium : agent de matité
- ❑ Noir de carbone, oxyde de zinc : pigments
- ❑ Nanoparticules de céramique (résistance aux microrayures)



Equipements sportifs

- Nanotubes de carbone

Allègement sans fragilisation de la structure

- Acier nanostructuré ex crampons améliorant pénétration dans la glace



Textiles

- « Fibertex A/S » utilisera nanotechnologies et nanoparticules pour fabriquer du non-tissé.
- Process classique: Mélange de granulés en résine polypropylène injecté dans les fibres puis fibres cardées, aiguilletées, entrelacées et liées thermiquement=> non-tissé

+

- Les nanoparticules sous forme fonctionnelles devraient être ajoutées depuis un mélange de composition principalement liquide....



Dépollution des sols

- L'injection de nanoparticules de fer dans le sol peut décomposer les hydrocarbures chlorés (pesticides, dioxine, PCB)



Energie solaire

- Développement de « cellules solaires » miniaturisées avec nanofilms de silicium
 - Cellules imprimées sur des plastiques intégrés dans les téléphones portables
 - Dans le textile des tentes
 - Dans la peinture des carrosseries automobiles
 - Dans les tuiles.....
- Développement de piles à combustibles , de batteries pour véhicules électriques



Défense

- Robots autonomes
- Blindage renforcé
- Invisibilité

Exemples de mise en œuvre de procédés

- Fabrication de peintures
- Manufacture des textiles
- Traitement de surface
- Laboratoire de production de nanopoudres
- Revêtement de surface à l'échelle nano
- Production de nanoparticules d'oxyde métallique
- Production de nanotubes de carbone
- Nanotubes de carbone intégrés au béton
- Fartage des skis
- Nanofilms





Sources d'exposition

- Fabrication
- Transfert et manipulation des substances formées (pulvérulentes)
- Nettoyage et maintenance des installations
- Récupération, conditionnement et stockage
- Traitement des déchets
- Opérations sur nanomatériaux



Bases de connaissances sur la toxicité des particules et leurs effets sur la santé

Modèle Silice cristalline (quartz)

Modèle Amiante et autres fibres

Modèle Phase particulaire de la pollution atmosphérique (particules diesel)

Autres modèles

Tabac

Poussières de bois

Autres particules minérales et métalliques



Données sur la santé pollution atmosphérique

Effets de la pollution atmosphérique (particules diesel)

- réponse inflammatoire dose dépendante
- pathologies allergiques respiratoires (rhinite ,asthme , bronchite)
- pathologies cardiovasculaires
- chez personnes fragilisées



État des connaissances nanoparticules manufacturées

- Données obtenues sur des **modèles cellulaires**
- Données obtenues sur des **modèles animaux**
- **Peu de données disponibles chez l'homme**

- Les nanoparticules testées sont notamment
 - des modèles carbone: noir de carbone , nanotubes de carbone
 - des modèles oxydes métalliques :dioxyde de titane TiO₂



Etat des connaissances nanoparticules manufacturées

- **Déterminants de la réponse cellulaire et tissulaire**
Les nanoparticules testées possèdent les caractéristiques prédictives d'un effet pathogène

Taille

- Pénétration et déposition dans les voies aériennes
Attention grande persistance dans l'air , agglomération possible des NP , remise en suspension sous forme de NP +/- isolées
- Pénétration cutanée possible taille dépendante si peau lésée , plis de flexion
- Translocation (migration) et capacité de diffusion dans les tissus périphériques
- Passage possible vers le SNC à partir des terminaisons du nerf olfactif

Dépôt dans les voies aériennes

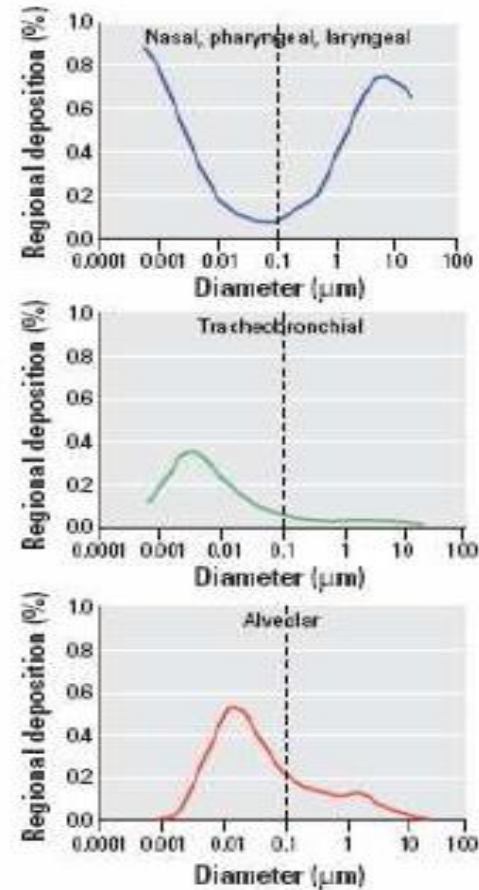
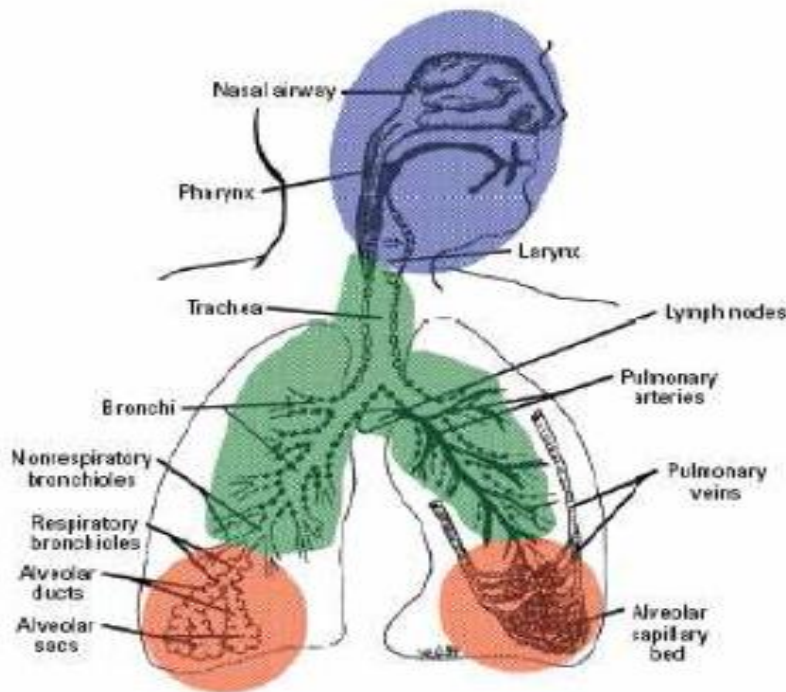
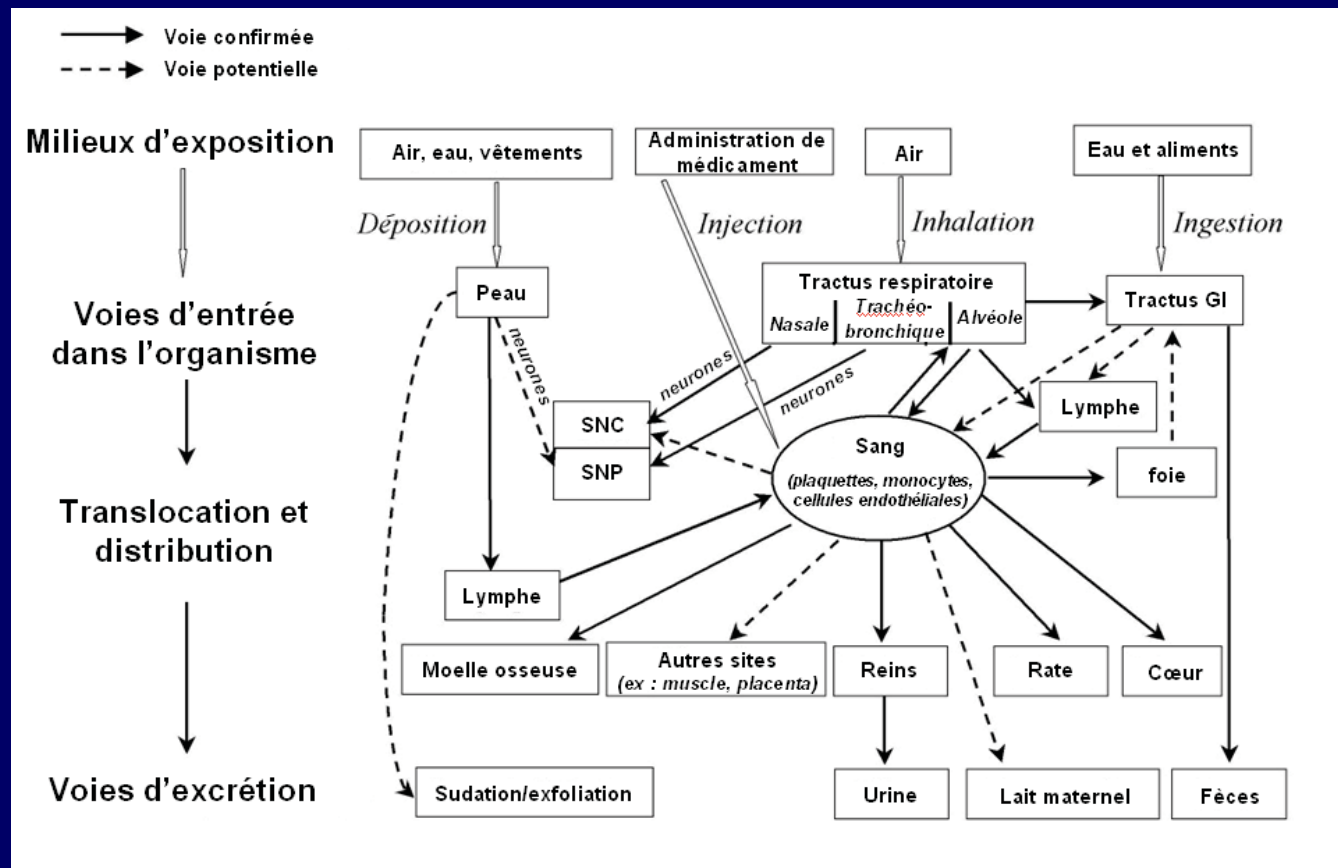


Figure 8. Predicted fractional deposition of inhaled particles in the nasopharyngeal, tracheobronchial, and alveolar region of the human respiratory tract during nose breathing. Based on data from the International Commission on Radiological Protection (1994). Drawing courtesy of J. Harkema.

Biocinétique de particules de taille nanométrique (d'après Oberdorster G., 2005).





Etat des connaissances nanoparticules manufacturées

Surface

Nombre de particules et surface des particules
pour une concentration de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Diamètre particule nm	Nombre de particules/cm ³	Surface des particules $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$
5	153 000 000	12000
20	2400 000	3016
250	1200	240
5000 (5 μ)	0.15	12



Etat des connaissances nanoparticules manufacturées

Surface

Surface élément clé de la réactivité à chimie égale

Réactivité biologique de surface ,modulée par la nature des atomes ou secondaire à l'absorption d'agents chimiques de l'environnement (agression oxydante)



Etat des connaissances nanoparticules manufacturées

Forme

Les particules très fines et très allongées ne sont plus gérées par les cellules : **effet fibre** possible

Phagocytose inefficace, perturbation de la division cellulaire

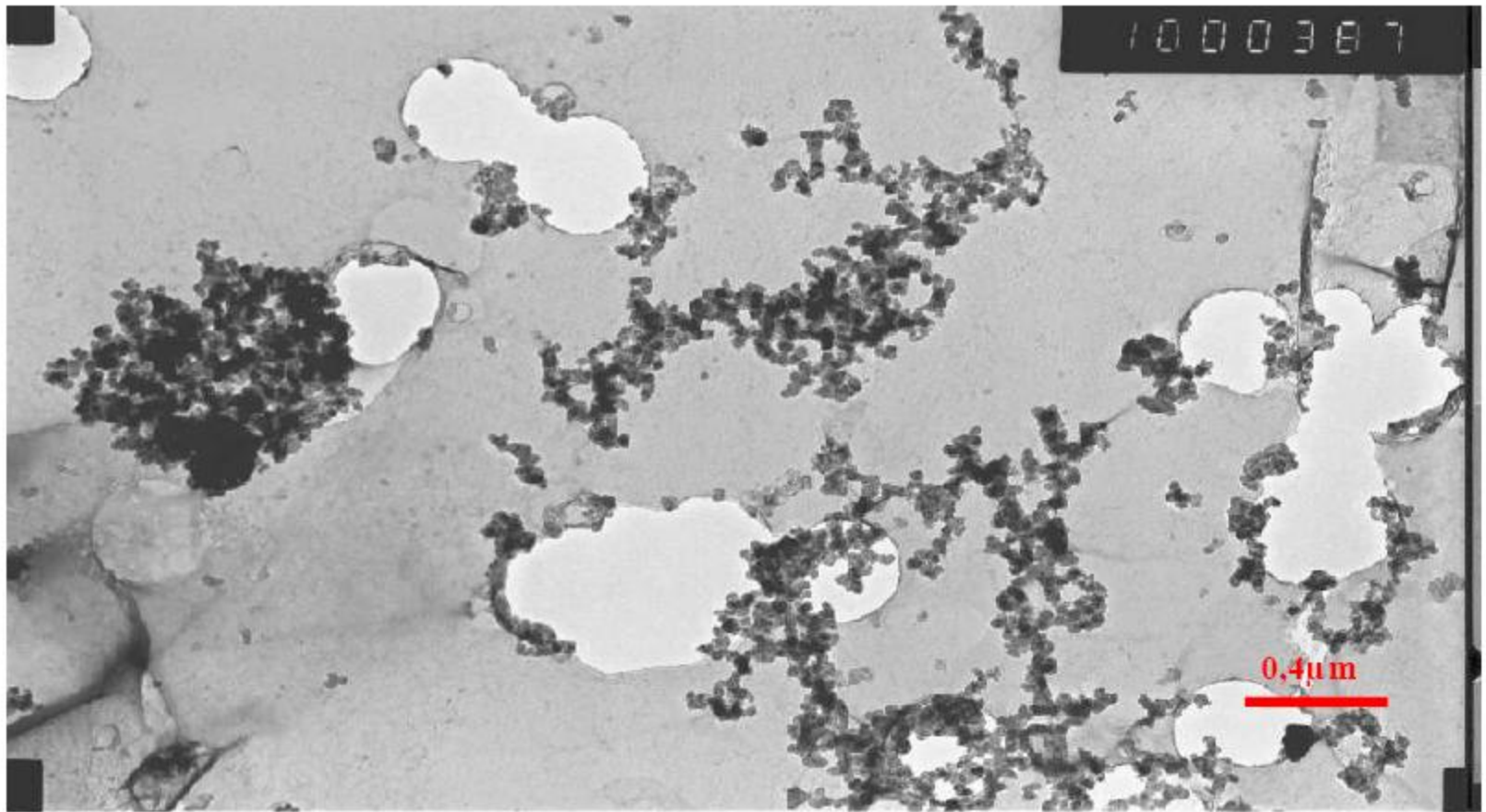
NTC mécanisme d'action type amiante?

Persistance

Bio persistance des particules insolubles et peu phagocytées ,dans les tissus

Persistance des particules dans les tissus sans modifications

(processus de transformation : lixiviation; solubilisation; épuration macrophagique)



poumon



Etat des connaissances nanoparticules manufacturées

- Il a été mis en évidence des réponses cellulaires et tissulaires pathologiques compatibles avec des effets à long terme
 - Inflammation ++
 - Effet cardiovasculaire
 - Hyperréactivité bronchique
 - Modification réponse allergique
 - Dose niveau SNC
- Toxicité plus grande des particules de petite taille par rapport à des particules plus grosses de même nature



Etat des connaissances nanoparticules manufacturées

- L'extrapolation des résultats expérimentaux de l'animal est discutable (problème des doses utilisées en expérimentation)
- Le risque pour l'homme reste à déterminer

Poursuivre les recherches toxicologiques sur les NP
Attention évolution rapide des nanotechnologies



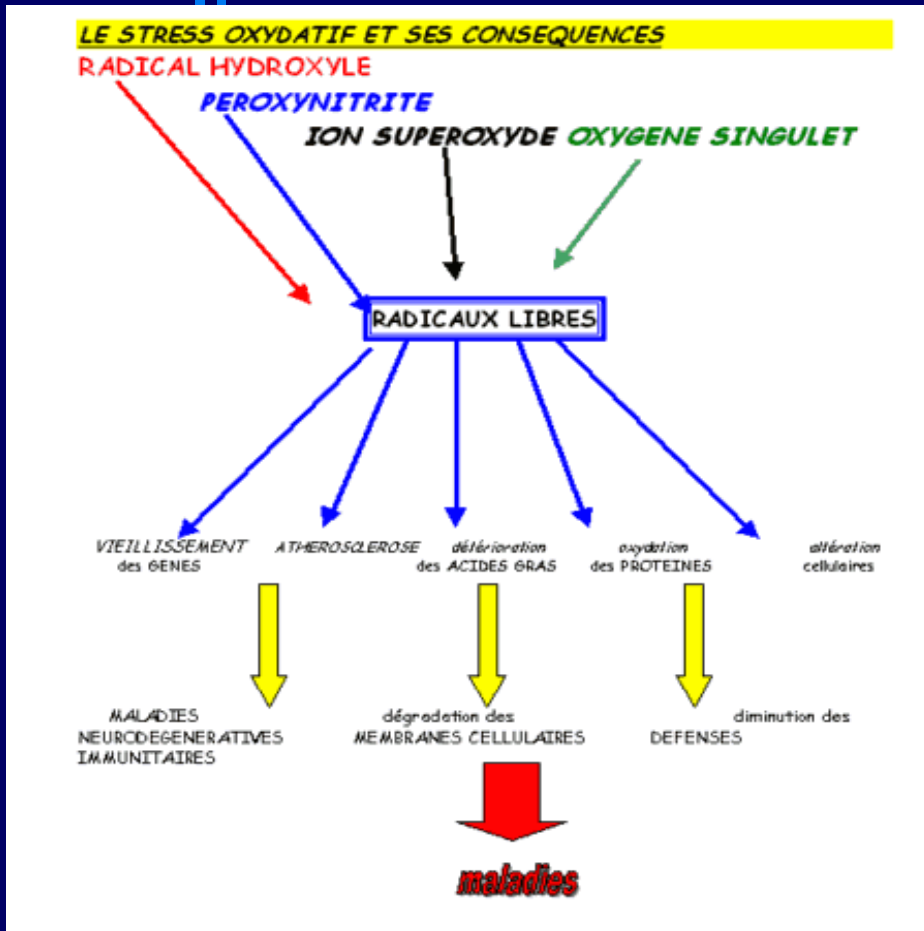
Mécanismes de toxicité

□ Rôle de l'inflammation

L'inflammation est une réponse à toute agression menaçant l'organisme. Cette réponse est de type immunologique

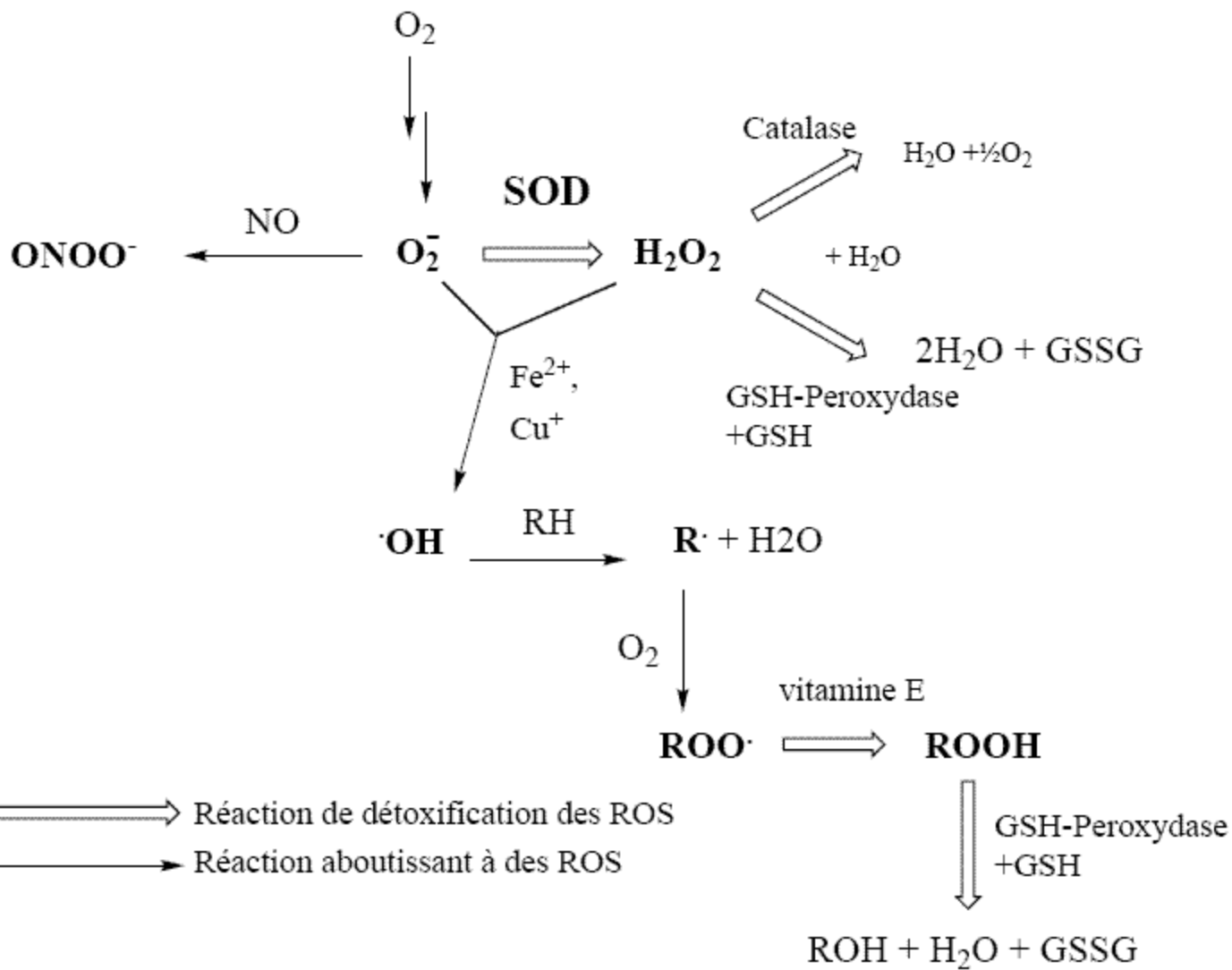
Des données de la littérature montrent que les nanoparticules peuvent induire une réponse inflammatoire plus importante que celle induite par des particules de même forme et composition chimique, mais de taille micrométrique (Brown et coll., 2001). Cette réponse inflammatoire est étroitement associée à l'induction d'un stress oxydant

Mécanismes de toxicité

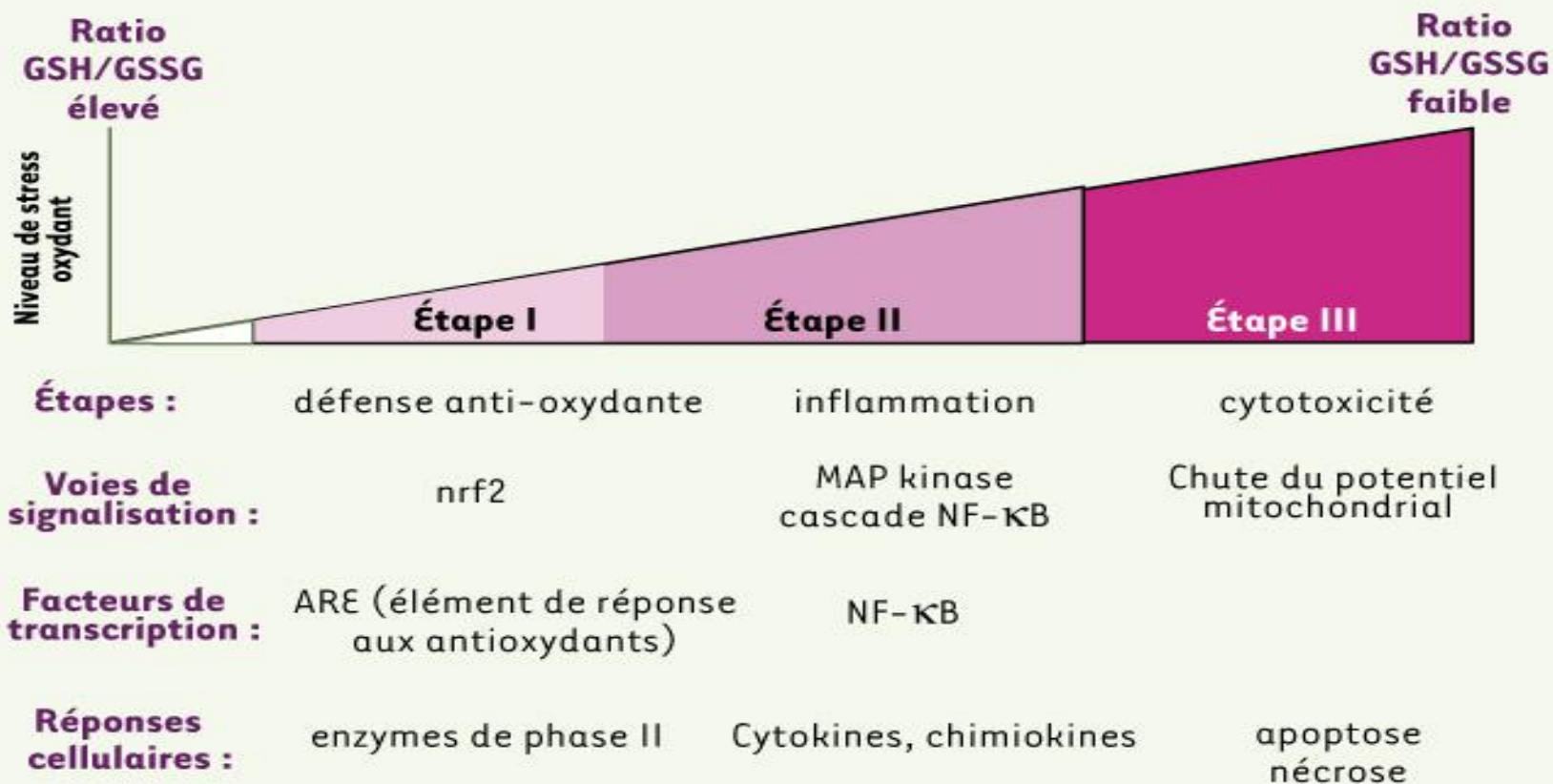


Stress oxydant

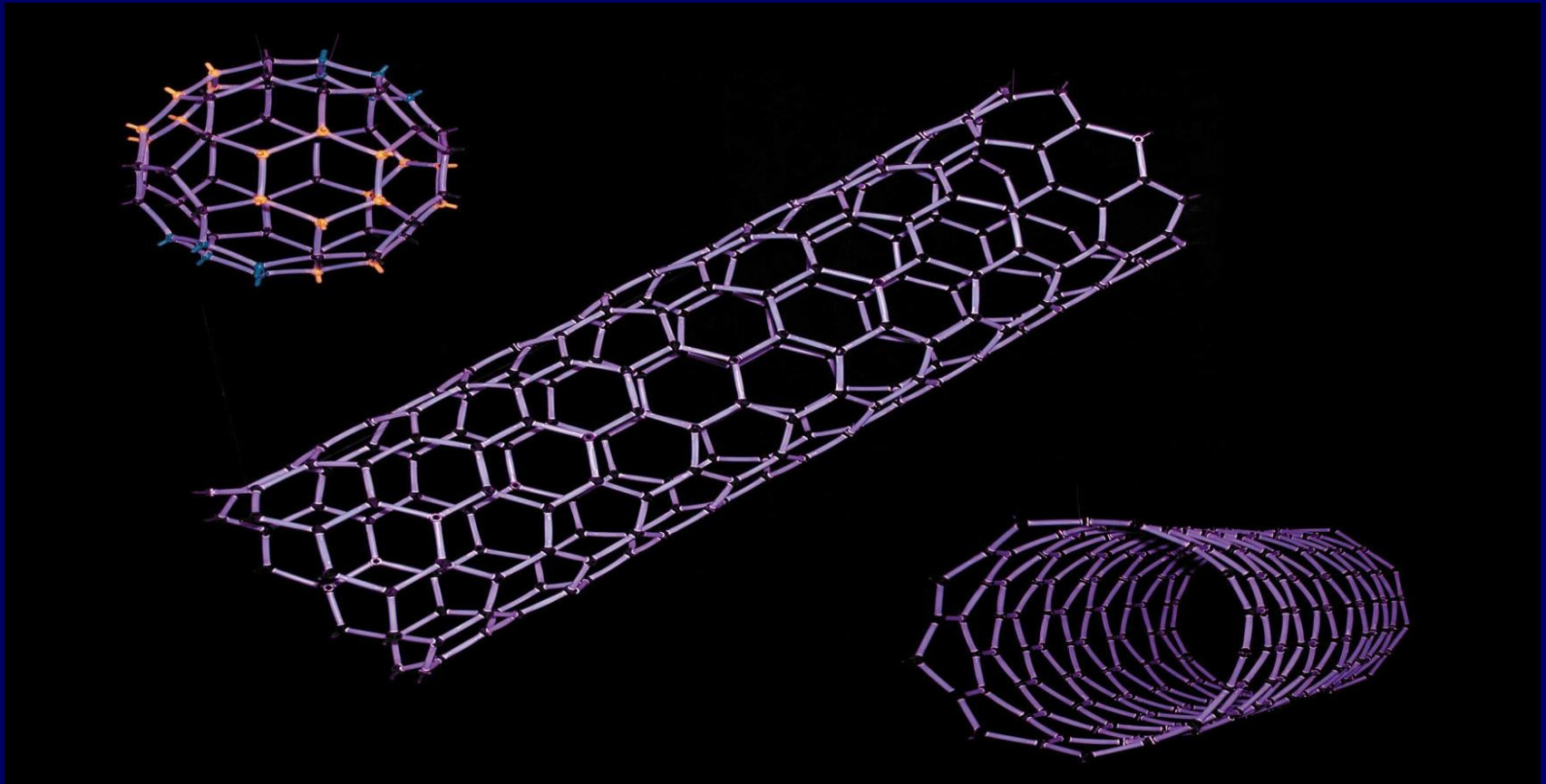
conséquence d'un déséquilibre de la balance oxydants – antioxydants en faveur des oxydants (EAO) qui aboutit à une oxydation de lipides, protéines et acides nucléiques.

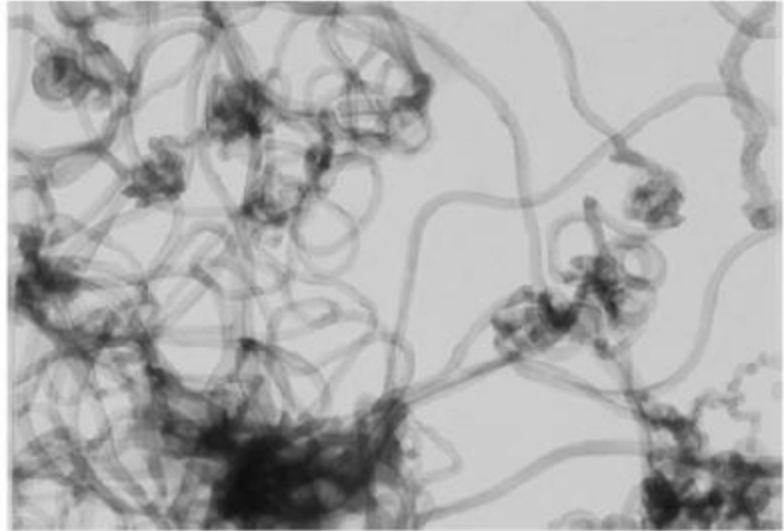
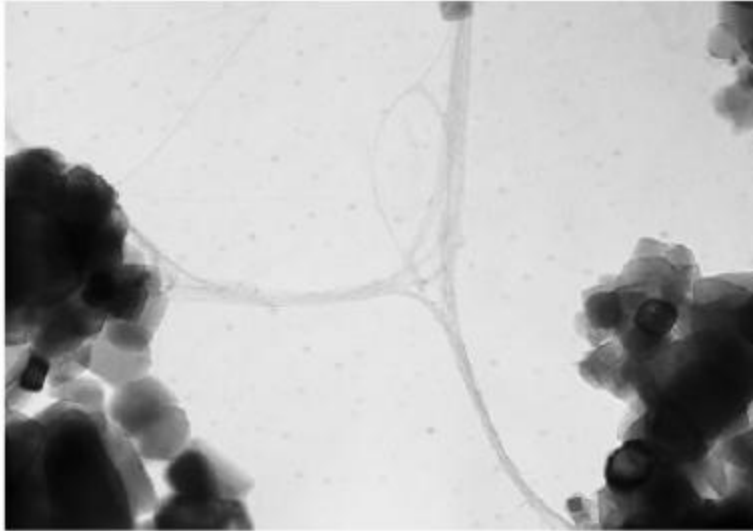
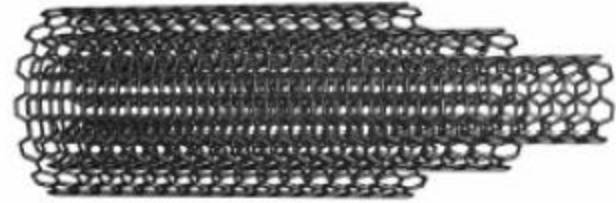
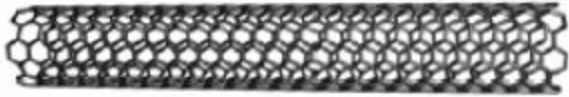


Le modèle du stress oxydant les différentes étapes (appareil respiratoire) d'après A baeza et F Marano



Nanotubes de Carbone







Nanotubes de carbone

- Avis du haut conseil de santé publique janvier 2009
 - Expérimentation animale sur les NTC multi feuillets et simple paroi
 - Expérimentation in vitro sur la réponse inflammatoire et sur la génotoxicité

DANGER



!

Signe d'alerte majeur : protection des utilisateurs
contre les expositions potentielles



Dioxyde de titane TiO_2

□ TiO_2 ultra fin

■ Expérimentation animale : limites

- Différents effets suivant les espèces: inflammation chez le rat et tumeurs pulmonaires chez la souris
- Le TiO_2P^*25 qui a servi dans les expérimentations, fabriqué par Degussa, est de composition complexe (mélange d'anatase de rutile et de particules amorphes)

Heinrich et coll. 1995



Dioxyde de titane TiO_2

□ Chez le rat

- Le TiO_2 ultra fin est légèrement moins fibrosant que la silice cristalline prise comme référence.
- Réversibilité de la fibrose un an après l'arrêt de l'exposition

□ Chez la souris

- Moindre réaction inflammatoire

Baggs et coll 1997

Hext et coll 2002



Dioxyde de titane TiO_2

- Le TiO_2 ultra fin est à masse égale plus biologiquement actif que le TiO_2 fin chez l'animal
- La rapidité d'administration joue un rôle dans la translocation (risque en cas d'exposition massive de courte durée)
- *In vitro* la phase cristalline joue un rôle important sur sa toxicité (forme anatase 100 fois + toxique que le rutile)
- Chez l'homme aucune étude ne fournit d'indication valable sur une éventuelle cancérogénicité pulmonaire du TiO_2 fin par inhalation
- Classé cancérogène 2B CIRC (preuves insuffisantes chez l'homme, suffisantes chez l'animal)



Silices amorphes

- Silices amorphes synthétiques sont à différencier des silices amorphes naturelles (diatomite) qui contiennent des impuretés dont la silice cristalline
- La réactivité des silices amorphes à haute surface spécifique est conditionnée par la teneur en groupes superficiels silanol (Si-O-H) et siloxanes (Si-O-Si)
- Faible biopersistance



Silices amorphes

6 familles de silices amorphes synthétiques

- Silices précipitées
 - Fusion alcaline à 1200° de sable naturel ou action de la soude sur du sable à 140°C
- Silices pyrogénées
 - Hydrolyse de SiCl_4 à 1000°C et élimination du HCl formé
- Gels de silice
 - Ajout d'un acide à une solution de silicate de sodium
- Silices à l'arc
 - Fusion de sable très pur à l'arc électrique
- Silices colloïdales
- Fumées de silice



Silices amorphes

□ In vitro

- Stress oxydant
- Pouvoir hémolytique
- Production d'eicosanoïdes (contraction du muscle bronchique inflammation et fibrose)
- Cytotoxicité sur les macrophages alvéolaires
- Pénétration de nano particules de silice dans divers types de cellules jusqu'au noyau où sont formés des agglomérats protéiques aberrants qui rappellent entre autre des effets systémiques auto immuns



Silices amorphes

□ In vivo

Les effets pulmonaires des silices amorphes sont moins importants et plus réversibles que ceux provoqués par la silice cristalline

Chez le rat

- Foyers inflammatoires répartis sur les poumons
- Nodules pulmonaires
- Lésions réversibles après arrêt de l'exposition



Silices amorphes

□ Chez l'homme

Irritation et déshydratation des muqueuses par inhalation ,de la peau par contact cutané

Aggravation asthme et bronchites

Pas de fibrose

□ Classification CIRC 3



Noir de carbone

- ❑ Études de cohortes d'hommes ayant travaillé au moins 12 mois sur des sites de production de noir de carbone
- ❑ Étude particulière du Royaume Uni (Sorahan et al, 2007) SMR cancer poumon augmenté, relation dose-réponse

Origine professionnelle probable : particularité du noir de carbone ou expositions chimiques associées au procédé?

- ❑ Pas d'observation similaire dans la cohorte allemande (Morfeld et al,2007)
- ❑ Classé : CIRC 2B 2006



Noir de carbone

□ Expérimentation

Tumeurs malignes et bénignes du poumon rat femelle
↑ (inhalation, instillation trachéale)

Réaction inflammatoire, atteinte système immunitaire

Génotoxicité in vivo et in vitro



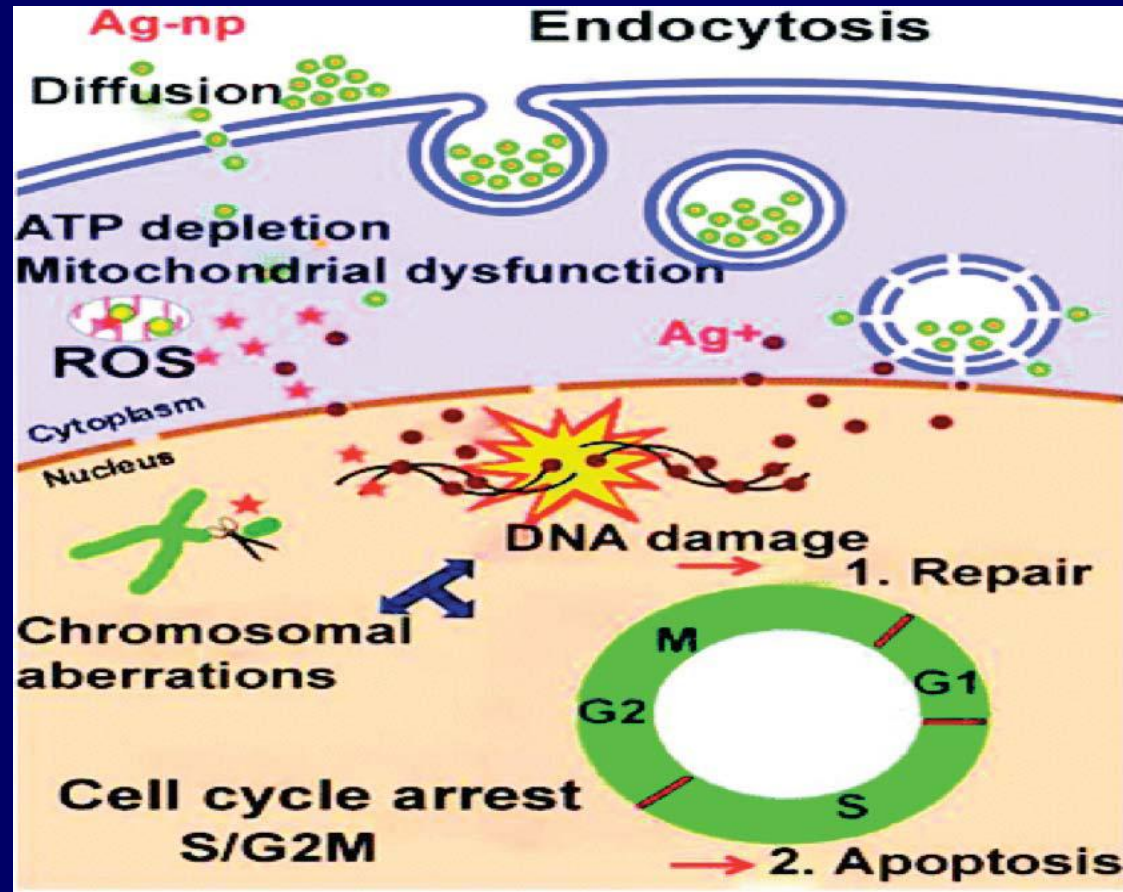
Nanoargent

- ❑ Cytotoxicité Induction stress oxydant in vitro , production d'ERO
- ❑ Perturbation chaine respiratoire mitochondriale
- ❑ Apoptose à doses faibles et nécrose cellulaire à fortes doses
- ❑ Génotoxicité in vitro
- ❑ Réponse pulmonaire et hépatique de type inflammatoire chez le rat



Recommandations de vigilance HCSP mars
2010

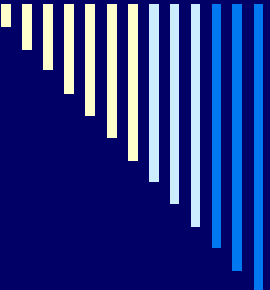
Mécanisme possible de toxicité des nano-argent (Asharani P.V., 2009)





Sources d'exposition

- Fabrication
- Transfert et manipulation des substances formées (pulvérulentes)
- Nettoyage et maintenance des installations
- Récupération, conditionnement et stockage
- Traitement des déchets
- Opérations sur nanomatériaux



Exposition

- Si production en phase gazeuse et récupération de nanoparticules « sèches » : nanopoudres : exposition respiratoire ++ et cutanée
- Si production et/ou récupération des nanoparticules en phase liquide : exposition cutanée ++ et respiratoire (aérosols de fines gouttelettes)



Evaluation semi-quantitative

- Ces méthodes permettent une hiérarchisation des priorités .Elles utilisent des critères qui permettent de faire des cotations.
- -cotation des dangers : indice de danger avec notamment étude des phrases R et VLEP.
- -cotation des facteurs d'exposition : indice d'exposition avec notamment indice de confinement, indice de durée, indice de fréquence, indice relatif aux caractéristiques physico-chimiques.



Evaluation semi-quantitative

- La prise en compte d'un nombre important de critères permet d'améliorer la précision de la cotation pour augmenter la pertinence et la fiabilité des conclusions.
- A partir des résultats de l'évaluation semi-quantitative, il est possible de conclure directement,
 - -soit à l'acceptabilité de la situation
 - -soit à la nécessité de mettre en œuvre un plan d'action.



Evaluation semi-quantitative

- Ce dernier peut comporter des actions correctives immédiates ou faire appel à une phase d'évaluation quantitative avec des prélèvements atmosphériques (par mesures dans l'air respiré) et/ou des prélèvements biologiques avec dosages de la concentration d'un produit ou de ses métabolites dans les milieux biologiques).
- Notons que lorsque lorsqu'il y a un risque pour la santé et la sécurité l'employeur doit procéder à de mesures de concentration atmosphériques



Evaluation du risque

- Rapport technique international mai 2011 ISO/TR 13121: 2011 :Nanotechnologies Evaluation des risques associés aux nanomatériaux
- Approche de control banding



Evaluation du risque



Métrologie

- **Pas consensus**
- Mesures d'exposition des aérosols non normalisés mais considérer les fractions de taille à mesurer : particules comprises entre 1 nm et 100 nm et agrégats / agglomérats entre 10 nm et 1 000 nm
- **Repérer les sources d'émissions**



Métrologie INRS

- Critères à prendre en compte pour l'évaluation quantitative : **nombre** , **masse** , **surface** , taille , forme
- Possibilités métrologiques pour la caractérisation de l'exposition aux **nanoaérosols** **nombre** , **masse** , **surface** , **distribution granulométrique**
- Unités de mesurage pertinentes **envisagées** pour NP insolubles et peu solubles : **surface $\mu\text{m}^2/\text{m}^3$ ou nombre/ cm^3**



Métrologie

- **Exposition des salariés par inhalation:** mesurage de la fraction dispersée dans l'air avec grande capacité de dispersion
Pas de mesures ambulatoires possibles à l'heure actuelle.



Métrologie

- **Pas de VLEP** France pour les nanoparticules à l'heure actuelle
- Valeur NIOSH (USA) dioxyde de titane 0,1 mg/m³ pour TiO₂ ultrafin (< 100nm) et 1,5 mg/m³ pour TiO₂ fin (150-400 nm)
- Valeur BSI (Angleterre) nanofibres 0.01f/cm³



Métrologie

- Matériel
- Concentration en masse avec sélecteur granulométrique
- Granulométrie :diffusion, analyse de la mobilité électrique DMA, inertie ELPI
- Concentration en nombre avec compteurs de noyaux de condensation, électromètre
- Surface spécifique de particules nanostructures :analyse d'images de MET



Démarche de Prévention

Principe S.T.O.P. Substitution Technologie Organisation Protection
NANOSAFE 2

- ❑ Modification du procédé ou activité: pour ne plus produire ou utiliser la substance dangereuse
- ❑ Substitution: en remplaçant la substance dangereuse par une substance moins dangereuse
- ❑ Choix de l'état physique plus sûr : NP en suspension en milieu liquide, en agglomérats => éviter la forme poudre

Démarche de Prévention

- Organiser la production pour limiter le niveau d'empoussièrement au maximum:
 - Vase clos
 - Protections collectives type aspiration à la source (pour captage fumées et gaz) en complément ventilation générale avec filtration (particules > 5 nm)
- Porter des EPI (nanosafe 2)
 - Travaux peu exposants et courte durée: FFP3
 - Travaux les plus exposants: Adduction d'air
 - Combinaison type 5 et gants jetables
 - Lunettes protection latérale
- Former et informer les salariés





Démarche de Prévention

- Appliquer le principe de précaution
- Identifier, repérer, tracer les expositions (tableau ,questionnaire) et surveiller les salariés manipulant les nanoparticules Enquête CISME en lien avec ANSES ,INRS et InVS
- Limiter les expositions au maximum
- Tracer les expositions fiche d 'exposition repérer caractéristiques (matériau, chimie, dimensions, forme, état de surface,..)durée, quantité , confinement ,EPI
- Problème des femmes enceintes (passage barrière placentaire)



Démarche de Prévention

- Comment savoir si un produit contient des nanocomposants (voir annexe)
- Discussion suivi médical (congrès de KEYSTONE 2010 voir annexe)



Législation

- L 4121-1 à 5 Principes généraux de prévention (employeur)
- L 4122-1 Principes généraux de prévention (travailleur)
- Grenelle
- Rappel législation services de santé au travail



Réglementation

- Application de la réglementation existante en matière de prévention des risques professionnels R 4121-1 à 4
- Application de la réglementation risque chimique R4412-1 à 4412-93
- Limite actuelle de l'application de REACH pour les nanoparticules
- Déclaration annuelle de ces substances mises sur le marché en France (décrets du 17 février 2012)



Bibliographie

- Nanoparticules Effets sur la santé de l'homme et l'environnement AFSSET juillet 2006
- Nanomatériaux et sécurité au travail AFSSET juillet 2008
- Nanomatériaux et consommateurs AFSSET mars 2010

- Particules et santé Pr BROCHARD

- Nanomatériaux Dossier WEB INRS

- Nanoforums CNAM

- IRRST
- SUVA