

LES NANOMATÉRIAUX : LES DÉFINITIONS, LES APPLICATIONS ET LE CONTEXTE RÉGLEMENTAIRE

Myriam RICAUD

Département Expertise et Conseil technique

Pôle Risques Chimiques

myriam.ricaud@inrs.fr

Notre métier,
rendre le vôtre plus sûr

www.inrs.fr

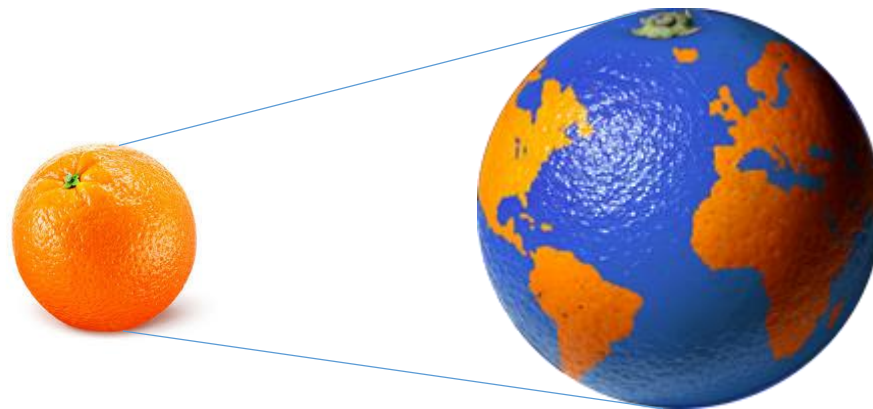
Le nanomètre, l'infiniment petit

Nanomètre (nm)



grec νανος / nanos = nain

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000 \ 000 \ 001 \text{ m}$$



1 nm

1 m



Les nanomatériaux, de multiples définitions...

La recherche d'une définition commune pour les nanomatériaux suscite depuis de nombreuses années de vifs débats.

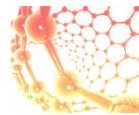
Il existe plusieurs définitions du terme « *nanomatériau* », établies par divers organismes et instances – la **Commission européenne (CE)**, l'**Organisation internationale de normalisation (ISO)**, l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE), le Comité scientifique des produits de consommation (CSPC), etc. – et reprises dans certaines réglementations et législations sectorielles.

- ↪ L'**ISO** fut le premier organisme international à établir en 2008 une définition (ISO TS 27687 actualisé depuis ISO TS 80004-1).
- ↪ La **CE** s'illustre en 2011 par sa volonté de n'obtenir qu'une seule et même définition, au moins en Europe. Elle propose une définition dans le cadre d'une recommandation.



Les nanomatériaux selon la Commission européenne

Commission Européenne
Recommandation
JO CE du 20 octobre 2011, L 275/38



Un nanomatériau

- Un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé,
- Contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat,
- Dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre **1 nm et 100 nm**.

Tout matériau est à considérer comme relevant de la définition établie ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à **60 m²/cm³**.



Les nanomatériaux naturels et anthropiques

O
R
I
G
I
N
E

NATURELLE

- ♦ Fumées issues des feux de forêt, des éruptions volcaniques
- ♦ Virus
- ♦ Embruns marins...



Non intentionnelle
= accidentelle

« Particules ultra-fines »

- ♦ Émissions de moteurs
- ♦ Fumées de soudage et de coupage de métaux
- ♦ Fumées de bitumage et d'asphaltage...



ANTHROPOGÉNIQUE

Intentionnelle
= manufacturée

« Nanomatériaux manufacturés »

- ♦ Nanoparticules : dioxyde de titane, argent, silice amorphe...
- ♦ Nanotubes / nanofibres : carbone, cellulose, bore...
- ♦ Nanofeuillets : graphène, argile...
- ♦ Nanocomposites



A la découverte du nanomonde

1959 : Intervention de Richard Feynman lors de la conférence annuelle de l'American Physical Society : « **There's plenty of room at the bottom** ».



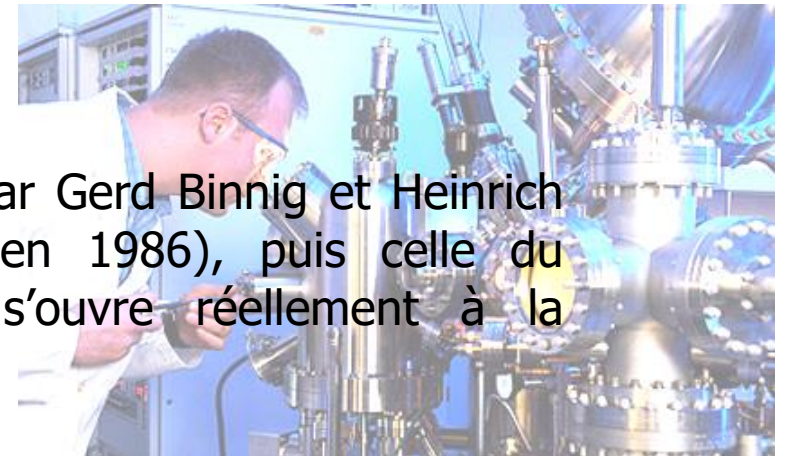
Les principes de la physique permettent la manipulation et le positionnement contrôlés des atomes à la manière de briques de Lego®.



Ce physicien est considéré comme le fondateur des nanotechnologies (prix Nobel de physique en 1965).

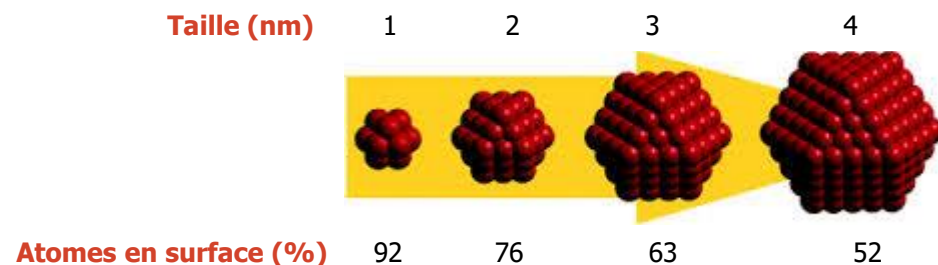
1974 : Le terme « nanotechnologie » est utilisé pour la première fois par Norio Tanigushi, de l'Université des sciences de Tokyo.

1981 : Avec la découverte du microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, chercheurs chez IBM (Prix Nobel de physique en 1986), puis celle du microscope à force atomique (1986), le nanomonde s'ouvre réellement à la communauté scientifique.



Un effet lié à la taille...

Lorsque la taille des objets décroît → on parvient à une frontière caractérisée par
l'apparition de propriétés ou de comportements nouveaux



!!!! une surface spécifique (\approx réactivité) considérable

Plus la taille décroît :

- ◆ plus le rapport surface / volume croît,
- ◆ plus les propriétés de surface deviennent prépondérantes → lieu des interactions physiques, chimiques et biologiques.

Des propriétés inédites

✓ Propriétés électriques

alumine + quelques % de nanotubes de carbone → **conductivité électrique** $\times 10^{12}$

✓ Propriétés mécaniques

nanomatériau de cuivre → **élongation** $\times 50$

nanomatériau de zircone → **superplasticité** : déformation sans concentration de contraintes

✓ Propriétés optiques

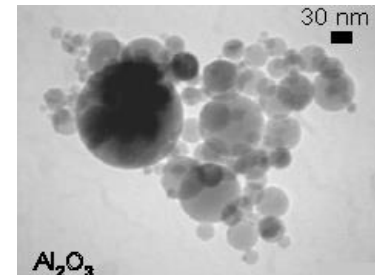
nanocristaux semi-conducteurs sous ultra-violets → **émission fluorescente**

✓ Propriétés catalytiques

nanoparticules d'or → **catalyseur** pour l'oxydation du monoxyde de carbone

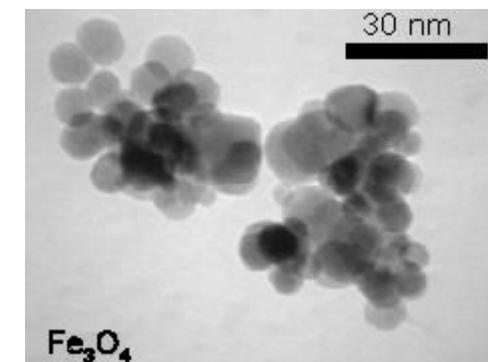


Les nanomatériaux « anciens »



Exemples : dioxyde de titane, noir de carbone, alumine, silice amorphe, carbonate de calcium, oxyde de zinc, argile, oxyde de fer, etc. (ils représentent 90-95 % du marché des nanomatériaux manufacturés).

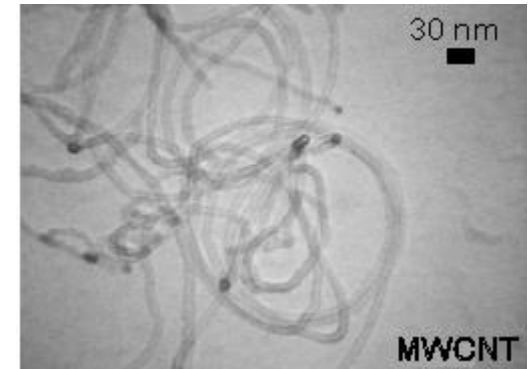
- ✓ Production : depuis plusieurs années dans des tonnages élevés (plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an),
- ✓ Effets sur la santé : des zones d'ombres subsistent,
- ✓ Expositions professionnelles : scénarios connus mais l'hypothèse que les expositions ont évolué ne peut être réfutée.



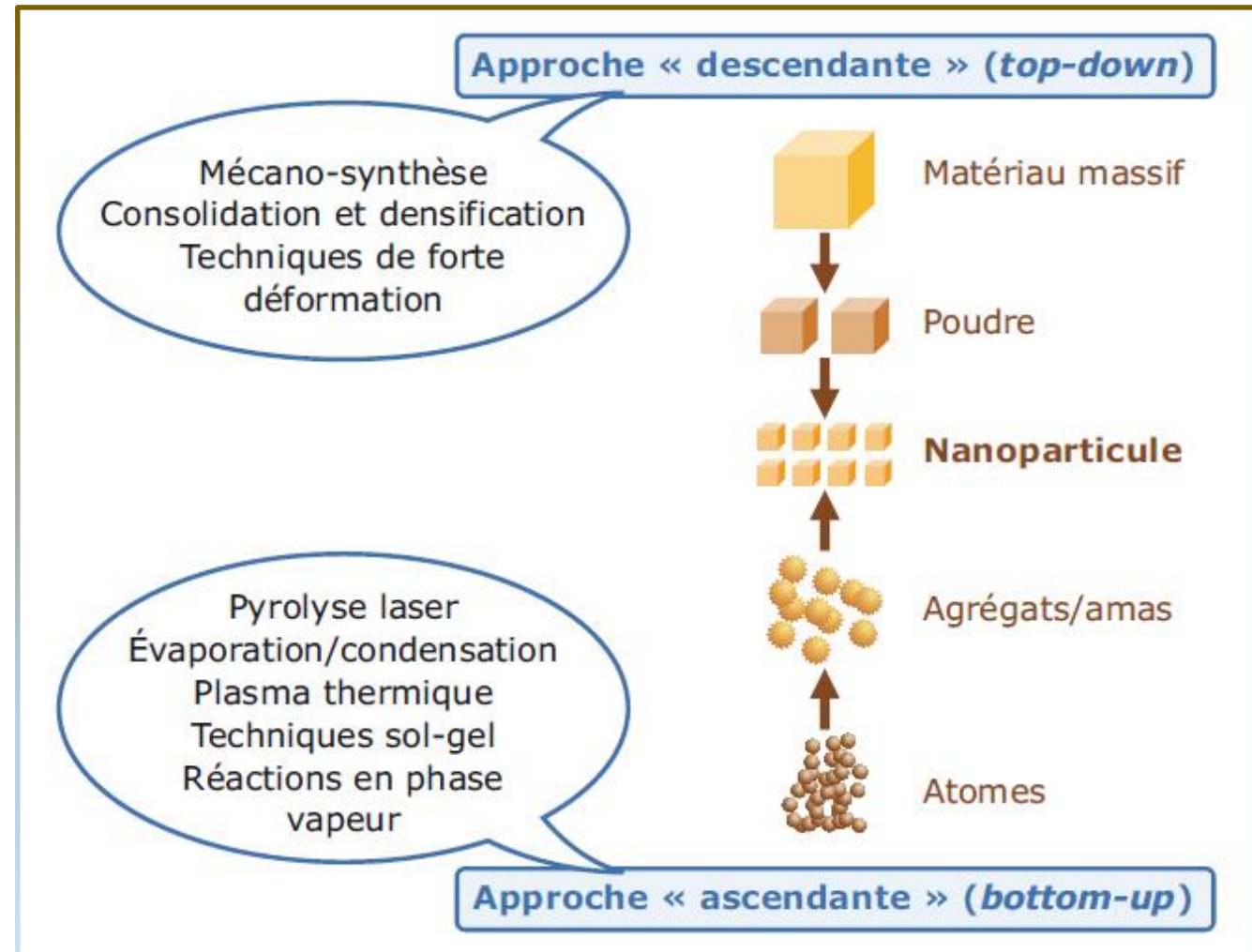
Les nanomatériaux « nouveaux »

Exemples : fullerène, nanotube de carbone, dendrimère, quantum dot, etc.

- ✓ Production : limitée (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de tonnes par an),
- ✓ Effets sur la santé : informations lacunaires,
- ✓ Expositions professionnelles : scénarios hypothétiques et peu de données quantitatives publiées.



Les procédés de fabrication



Sous quelle forme ?

① **Nanomatériaux sous forme de poudre** : poudre sèche de nanomatériaux

→ transfert, pesée, échantillonnage, broyage, récupération, etc. (formation d'aérosols)



② **Nanomatériaux sous forme de suspension** : dispersion de nanomatériaux dans un liquide (eau, solvant, etc.)

→ agitation, mélange, échantillonnage, séchage, etc. (formation de gouttelettes)



③ **Nanomatériaux incorporés dans une matrice ou sur une surface** : **nanocomposites**

→ découpe, polissage, perçage, ponçage, etc. (formation d'aérosols)



Les secteurs d'activité concernés

Chimie et
plasturgie



Environnement



Énergie



Électronique et
communications



Automobile



Santé et
pharmacie



Cosmétique



Agroalimentaire



Aéronautique



Défense



Bâtiment et
travaux publics



Équipements de
la maison



Des applications nombreuses et variées

Équipements sportifs



Nanotubes de carbone

Pneumatiques



SiO₂
(amorphe)

*Vernis,
colles,
peintures,
mastics...*



Fe₂O₃, TiO₂, ZnO,
SiO₂ noir de carbone, CaCO₃...

Électroménagers



Ag

Des applications nombreuses et variées

Crèmes solaires



TiO₂ & ZnO

Ciments



TiO₂

Vêtements



Ag

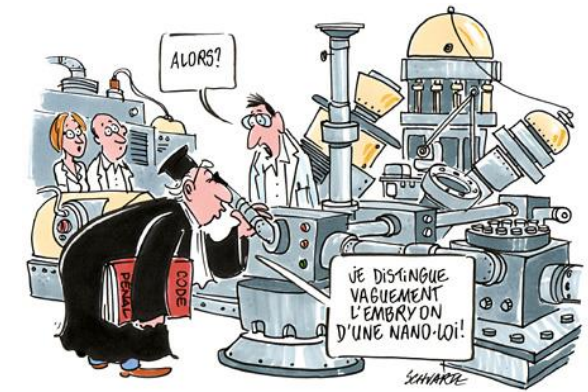
Aliments (sucre)



SiO₂
(amorphe)

Le contexte réglementaire

Le Code du Travail :



Il n'existe actuellement pas dans le Code du Travail de texte spécifique applicable aux nanomatériaux.

⇒ Appliquer **les règles générales de prévention du risque chimique** définies par les articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.

⇒ Adopter **les règles particulières de prévention du risque chimique pour les activités impliquant des nanomatériaux cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques de catégorie 1A et 1B** définies par les articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail.

!!! La Direction Générale du Travail a émis une **note datée du 18 février 2008 (services déconcentrés)** : « 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 ».

Le contexte réglementaire

Les recommandations du Ministère du Travail :

<http://travail-emploi.gouv.fr/sante-au-travail/prevention-des-risques/autres-dangers-et-risques/article/nanomateriaux>



« Quelle est la réglementation applicable en matière de protection des travailleurs ?

La prévention des risques liés à la mise en œuvre des nanomatériaux est soumise à la **réglementation du code du travail relative à la prévention du risque chimique**. Ainsi, a minima, la réglementation relative à la prévention des risques liés aux agents chimiques dangereux (ACD : articles R. 4412-1 et suivants), s'applique.

Si une substance, déjà classée pour ses effets CMR, et entrant à ce titre dans le champ d'application de l'article R. 4412-59 du code du travail, est produite sous la forme de particules de taille nanométrique, les règles spécifiques aux CMR s'appliquent de la même manière

...»

Le contexte réglementaire

Plan santé
au travail
2016-2020

Le Plan santé au travail 3 (2016-2020) :

Dans ce plan, il est question de **nanomatériaux** et notamment dans l'Axe stratégique 1 *Prévention primaire et culture de prévention*, objectif opérationnel 3 : *Cibler des risques prioritaires (pages 16 à 19) :*

1. Prévenir l'exposition aux produits chimiques

Action 1.12 : Mieux connaître et mieux prévenir les risques émergents

Action 1.13 Rechercher une amélioration du cadre réglementaire au niveau européen

<http://travail-emploi.gouv.fr/IMG/pdf/pst3.pdf>

https://travail-emploi.gouv.fr/IMG/pdf/pst3_2016-2020_bilan_vok.pdf

Le contexte réglementaire

Le Plan Santé Environnement 4 (2021-2025) :

Axe 2 : Réduire les expositions environnementales affectant notre santé

Action 12 : Mieux gérer les risques associés aux nanomatériaux dans un contexte d'incertitude

- Améliorer la connaissance sur l'usage des nanomatériaux
- Mieux respecter les obligations d'affichage de la présence de nanomatériaux dans les objets du quotidien et les étendre à d'autres secteurs
- Encadrer les nanomatériaux qui ne présentent pas une utilité forte et qui peuvent présenter des risques

https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/210526_PNSE%202021_BAT2.pdf



Le contexte réglementaire



Le règlement européen REACH :

Selon le **Règlement n°2018/1881 modifiant les annexes de REACH**, depuis le **1^{er} janvier 2020**, des informations spécifiques doivent être apportées par les entreprises sur les substances nanométriques enregistrées dans REACH et mises sur le marché au-delà d'une tonne par an (par entreprise).

Outre les données déjà requises, il est nécessaire de préciser divers **paramètres physico-chimiques** comme la distribution granulométrique en nombre, la fonctionnalisation ou le traitement de surface, la forme ou le rapport d'aspect, la surface spécifique... **Ces informations figurent dans la fiche de données de sécurité.**

L'analyse d'impact doit prendre en compte l'intégralité du **cycle de vie des nanomatériaux**, avec les possibles transformations physico-chimiques que pourra subir la substance depuis sa production jusqu'à sa fin de vie, en passant par les altérations possibles du fait de l'usage, etc.

Le contexte réglementaire

La déclaration obligatoire des nanomatériaux manufacturés :

Loi n°2010-788 du 12 juillet 2010 (codifiée aux articles **L.523-1** et suivants du **Code de l'environnement**), dite Grenelle II, prévoit la mise en place d'un dispositif **de déclaration annuelle des « substances à l'état nanoparticulaire »** qui sont produites, importées ou distribuées en France.

<https://www.r-nano.fr>

- Publics concernés : entreprises produisant, distribuant et important des substances à l'état nanoparticulaire, laboratoires publics et privés de recherche
- Substances visées : substance à l'état nanoparticulaire en l'état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou de matériaux destinés à rejeter cette substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation, au-delà de 100 grammes par an et par substance
- Entrée en vigueur : 1er janvier 2013



Le contexte réglementaire

Les articles R. 523-12 à R. 523-18 du Code de l'environnement précisent :

- ★ Les définitions : « substance à l'état nanoparticulaire » (recommandation CE du 18/10/2011), « substance à l'état nanoparticulaire contenue dans un mélange sans y être liée », « fabricant », « utilisateur », etc.;
- ★ Le seuil au-delà duquel la déclaration est obligatoire : **100 grammes par an et par substance**;
- ★ La collecte et la gestion des données : la déclaration doit être envoyée au ministère chargé de l'environnement avant le 1er mai de chaque année et les données sont gérées par l'ANSES;
- ★ Les spécificités relatives aux activités R&D sans mise sur le marché : déclaration réduite (identité + secteur d'activité);
- ★ Les demandes de confidentialité (possibles si justifiées);
- ★ Les amendes : 3000 euros + astreinte journalière de 300 euros.



Le contexte réglementaire

L'article D. 523-22 du Code de l'environnement mentionne les organismes auxquels l'ANSES peut transmettre les informations qu'elle détient au titre de cette déclaration :

★ ANSM,

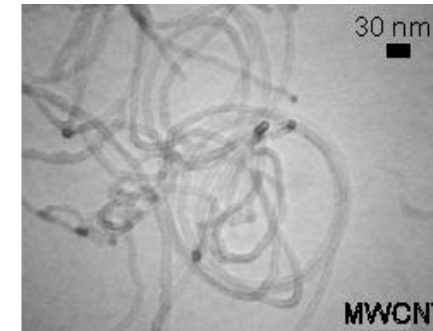
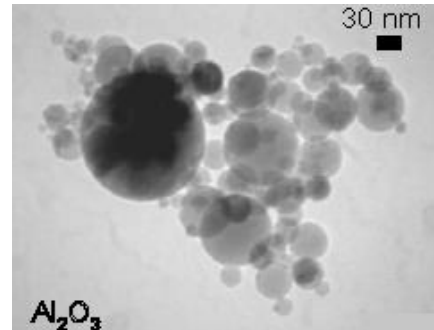
★ ANSP,

★ INRS,

★ INERIS,

★ Observatoires régionaux des déchets,

★ Organismes de toxicovigilance mentionnés à l'article L.1341-1 du code de la santé publique.



Le contexte réglementaire



Arrêté du 6 août 2012 précise le contenu et les conditions de présentation de cette déclaration :

!!!! Proportion minimale des particules présentant une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm fixée à 50 % de la distribution des tailles en nombre.

- **Contenu de la déclaration** : identité du déclarant, identité de la substance (nom et formule chimiques, numéros CAS et CE, taille des particules, distribution de taille des particules, états d'agrégation et d'agglomération, forme, surface spécifique, état cristallin, chimie de surface, charge de surface, impuretés), quantité de la substance et usage(s).
- **Conditions de la déclaration** : numéro de déclaration unique; lorsque la production, l'importation ou la distribution est réalisée dans le cadre d'une activité de R&D sans mise sur le marché, la déclaration peut être limitée, etc.

Le contexte réglementaire

Un bilan de la déclaration R-Nano :



- ★ **Plus de 400 000 tonnes** de nanomatériaux manufacturés sont mises chaque année sur le marché.
- ★ Plus de 300 catégories de nanomatériaux manufacturés font l'objet d'une déclaration.

Des composés inorganiques : silices, sulfates, carbonates, métaux et alliages métalliques, silicates et argiles...

Des composés organiques : nanomatériaux carbonés, nanopolymères...

- ★ Les secteurs d'activité des entités déclarant les plus gros tonnages produits ou importés en France sont liés à **l'industrie chimique** (« industrie chimique », « fabrication de colorants et de pigments »...).
- ★ Les secteurs d'utilisation sont nombreux et variés : « Fabrication de substances chimiques fines » ; « Bâtiment et travaux de construction » ; « Fabrication de parfums et de produits pour la toilette » ; « Fabrication de produits alimentaires »....
- ★ Les cinq « substances à l'état nanoparticulaire » les plus mises sur le marché en France sont, depuis plusieurs années et par ordre décroissant : **le noir de carbone, la silice amorphe, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane et l'oxyde d'aluminium.**

Le contexte réglementaire

La classification UE :

➔ **Dioxyde de titane (2021) : cancérogène suspecté (catégorie 2) par inhalation.**

https://echa.europa.eu/documents/10162/17240/guide_cnl_titanium_dioxide_en.pdf/d00695e4-e341-0a33-b0ac-bee35cb13867?t=1630666801979

La classification CIRC* :

➔ **Noir de carbone** (*monographie 93, 2006*) : confirmation du classement établi en 1996, **cancérogène possible chez l'homme (catégorie 2B).**

➔ **Dioxyde de titane** (*monographie 93, 2006*) : modification du classement établi en 1989, qui passe de la catégorie 3 (classification impossible quant au pouvoir cancérogène pour les humains) à **la catégorie 2B.**

➔ **Nanotubes de carbone** (*monographie 111, 2017*) : **catégorie 3 à l'exception des nanotubes de carbone multi-feuillets Mitsui 7** (longueur 1–19 µm et diamètre 40–170 nm) classés en catégorie 2B.



Le contexte réglementaire

Les valeurs limites d'exposition professionnelle :

Il n'existe pas de **valeur limite d'exposition professionnelle** dans la réglementation française spécifique pour les nanomatériaux.

○ **Poussières réputées « sans effet spécifique » :**

10 mg/m³ (fraction inhalable),

5 mg/m³ (fraction alvéolaire).

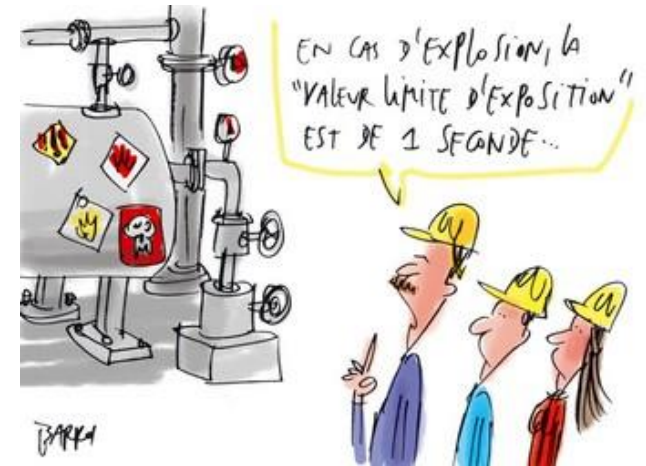
○ **Fumées de soudage :** 5 mg/m³ (fraction inhalable).

○ **Graphite** (sous forme non fibreuse) : 2 mg/m³ (fraction alvéolaire).

○ **Dioxyde de titane** : 10 mg/m³ (fraction inhalable).

○ **Oxydes et sels métalliques** (oxyde de zinc, oxyde de fer, carbonate de calcium, oxyde de nickel...).

!!!!!!! Ces valeurs ne sont pas pertinentes, en l'état, pour les substances sous forme nanométrique.



Le contexte réglementaire

Les valeurs limites d'exposition professionnelle :

Le **NIOSH** propose des valeurs limites :

→ **Dioxyde de titane (2011)** :

♦ **2,4 mg/m³** (fraction alvéolaire),

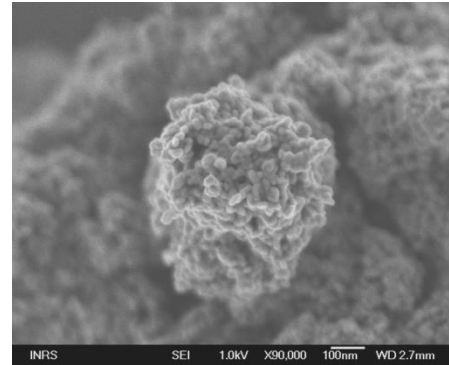
♦ **0,3 mg/m³** (fraction < 100 nm).

→ **Nanotubes de carbone (2013)** :

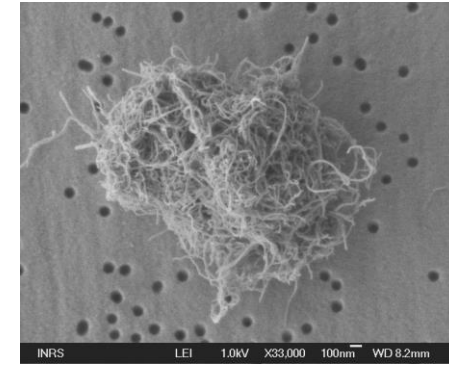
♦ **1 µg/m³**

→ **Argent (2021)** :

♦ **0,9 µg/m³**



Dioxyde de titane



Nanotubes de carbone

D'autres organismes comme l'IFA* ou le BSI** ont également défini des valeurs seuils en distinguant plusieurs catégories de nanomatériaux : fibres, CMR, solubles, insolubles, etc. Ces valeurs reposent **sur des données toxicologiques incomplètes ou sur une extrapolation à partir de valeurs déjà fixées.**

*IFA, Institut für Arbeitsschutz / **BSI, British Standard Institution

→ « **Dioxyde de titane nanométrique : de la nécessité d'une valeur limite d'exposition professionnelle** », INRS, HST 242, 2016

→ « **Noir de carbone nanostructuré : vers une valeur limite d'exposition professionnelle** », INRS, RST 161, 2020

!!! L'Anses préconise pour le dioxyde de titane sous forme nanoparticulaire une VLEP-8h de 0,8 µg/m³ et recommande de ne pas dépasser 4 µg/m³ sur une durée de 15 minutes (2021).

Des enjeux multiples

➔ Des enjeux scientifiques et techniques

Les nanomatériaux font l'objet de nombreux travaux de recherche.

➔ Des enjeux économiques

Les nanomatériaux constituent un levier d'innovation majeur dans de nombreux secteurs industriels : automobile, cosmétique, agroalimentaire, pharmacie, textile, BTP, électronique...

Les **nanotechnologies font partie des six technologies clés génériques considérées comme étant les plus prometteuses** dans le cadre du programme européen de recherche et d'innovation *Horizon 2020*.



➔ Des enjeux sociétaux

Les nanomatériaux suscitent des espoirs, des inquiétudes, des promesses, des risques, etc.





Notre métier, rendre le vôtre plus sûr

Merci de votre attention



www.inrs.fr

YouTube

