



MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER

Direction Générale de la Prévention des Risques
Service des risques sanitaires liés à l'environnement,
des déchets et des pollutions diffuses

Sous-direction santé-environnement, produits
chimiques, agriculture

Bureau des produits chimiques

Meilleures techniques à envisager pour la mise en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire

SOMMAIRE

1	Contexte et objectifs	10
1.1	Objectif du référentiel	10
1.2	Utilisation des substances à l' état nanoparticulaire et potentiel industriel.....	10
2	Connaître et informer pour une approche proportionnée.....	13
2.1	Connaître les substances à l' état nanoparticulaire	13
2.1.1	Rappel réglementaire	13
2.1.2	Caractériser les intrants, intermédiaires et extrants	13
2.1.3	Informé la chaîne aval.....	17
2.2	Démarche proportionnée.....	19
3	Principes généraux de mise en œuvre des nanomatériaux.....	20
3.1	Rappel réglementaire	20
3.2	Information au sein de l' établissement.....	20
3.3	Entretien des équipements et les locaux	22
3.3.1	Principes généraux	22
3.3.2	Les techniques de nettoyage.....	22
3.3.3	Les matériels.....	23
3.3.4	Performance attendue.....	23
3.3.5	Points de vigilance et restrictions	23
3.3.6	Considérations économiques	24
3.4	Limiter les émissions dans l' air	25
3.4.1	Principes généraux	25
3.4.2	Confinement.....	25
3.4.3	Captation à la source	26
3.4.4	Traitement de l' air extrait	26
3.4.5	Points de vigilance et restrictions, alternatives	27
3.4.6	Considérations économiques	27
3.5	Limiter les émissions dans l' eau	28
3.6	Prévention des risques accidentels	29
3.6.1	Évaluation des risques	29
3.6.2	Prévention des risques.....	30
3.6.3	Points de vigilance et restrictions	31
4	Techniques spécifiques pour certaines étapes-clés.....	33
4.1	Forme des substances à l' état nanoparticulaire	34
4.1.1	Description	34
4.1.2	Performance attendue.....	34
4.1.3	Points de vigilance et restrictions	34
4.1.4	Considérations économiques	34
4.2	Précautions lors du déconditionnement ou conditionnement	35
4.2.1	Description	35
4.2.2	Performance attendue.....	39
4.2.3	Points de vigilance et restrictions	39
4.2.4	Considérations économiques	39
4.3	Précautions lors des transferts	40
4.3.1	Description	40
4.3.2	Performance attendue.....	44
4.3.3	Points de vigilance et restrictions	44
4.3.4	Considérations économiques	44
4.4	Choix des contenants utilisés pour le conditionnement.....	45
4.4.1	Description	45
4.4.2	Performance attendue.....	47
4.4.3	Points de vigilance et restrictions	47
4.4.4	Considérations économiques	47

5	Gestion des déchets contenant des substances à l' état nanoparticulaire	48
5.1	Introduction	48
5.2	Rappel réglementaire	49
5.3	Déchets de substance à l' état nanoparticulaire	50
5.4	Principes généraux d' élimination des déchets de substance à l' état nanoparticulaire	51
5.4.1	Information de la chaîne de traitement des déchets de substance à l' état nanoparticulaire.	52
5.4.2	Mesures de précaution pour la manipulation des déchets de substances à l' état nanoparticulaire	52
6	Surveillance dans l' environnement des substances à l' état nanoparticulaire	54
6.1	Rappel réglementaire	54
6.2	Description	54
6.3	Situations accidentelles	55

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Exemples de procédés de conditionnement automatiques et semi-automatiques	35
Figure 2 : Exemples d' un procédé de désaéragage et de récupération des poussières	36
Figure 3 : Exemples de solutions techniques par des systèmes de confinement et de captage	36
Figure 4 : Exemples de différents procédés de déconditionnement manuels et automatiques	37
Figure 5 : Déversement des substances à l' état nanoparticulaire en sac.....	38
Figure 6 : Anneau aspirant.....	38
Figure 7 : Vanne double papillon.....	39
Figure 8 : Exemple de transporteur pneumatique.....	40
Figure 9 : Transport pneumatique en phase dense	41
Figure 10 : Exemple de transporteurs mécaniques	42
Figure 11 : Transport par vis d' Archimède	42
Figure 12 : Coupe schématique d' un convoyeur à bande roulée	43
Figure 13 : Coupes schématiques de convoyeurs à bandes avec bords rapprochés et à bandes fermée	43
Figure 14 : Système de captage appliqué à la jonction de deux transporteurs à bande	44
Figure 15 : Exemples de différents emballages pouvant contenir des substances à l' état nanoparticulaire	45
Figure 16 : Exemples de différents types de sacs pouvant contenir des substances à l' état nanoparticulaire	46
Figure 17 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de conditionnement.....	67
Figure 18 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de transfert.....	69
Figure 19 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de déconditionnement.....	71

GLOSSAIRE

- **ANSES** : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail
- **ATEX** : caractérisation du risque de formation d'ATmosphère Explosive
- **BSD** : bordereau de suivi de déchets
- **CEA** : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
- **CEN** : Comité européen de normalisation (en anglais, European Committee for Standardization)
- **CIRC (IARC en anglais)** : Centre International de Recherche sur le Cancer
- **CMR** : Cancérigène, Mutagène et/ou Toxique pour la reproduction
- **CLP** : règlement européen n° 1272/2008/CE (Classification, Labelling, and Packaging)
- **DGPR** : Direction Générale de la Prévention des Risques
- **DREAL** : Directions régionales de l'environnement, de l'aménagement et du logement
- **ECHA** : Agence Européenne des Produits Chimiques
- **EPI** : Équipement de Protection Individuelle
- **EPC** : Équipement de Protection Collective
- **FDS** : Fiche de Données de Sécurité
- **FID** : fiche d'identification déchets
- **HEPA** : Très Haute Filtration
- **ICPE** : Installations Classées Pour la Protection de l'Environnement
- **INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
- **INRS** : Institut National de Recherche et de Sécurité
- **InVS** : Institut de Veille Sanitaire, désormais Agence Santé Publique France
- **ISO** : Organisation Internationale de Normalisation
- **MEEM** : Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer
- **MET** : observation en Microscopie Électronique en Transmission
- **MWCNT** : Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubes de carbone multi-feuillet)
- **NOAA** : Nano-objets, et leurs agrégats et agglomérats
- **NIOSH** : *National Institute for Occupational Safety and Health*, Institut national américain pour la santé et la sécurité au travail
- **nm** : Nanomètre
- **NMM** : Nanomatériau manufacturé, délibérément fabriqué, contrairement à un matériau formé naturellement ou accidentellement en conséquence d'activités humaines
- **NTC** : NanoTubes de Carbone (en anglais CNT : Carbon NanoTubes)
- **OCDE** : Organisation de coopération et de développement économiques
- **REACH** : règlement européen n°1907/2006/CE (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals)

- **REL** : Recommended Exposure Limit ou valeurs limites d'exposition recommandées.
- **REFIDI** : Résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets industriels
- **STEB** : Station d'Épuration Biologique
- **STEP** : Station d'Épuration Physico-chimique
- **SWCNT** : Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubes de carbone simple-feuillet)
- **µm** : Micromètre
- **UE** : Union Européenne composée des vingt-huit États membres

DEFINITIONS

- **Aire de surface** : superficie de la surface extérieure et des surfaces internes des macropores et mésopores des particules accessibles (note : désigne aussi l'aire de surface massique ou l'aire de surface volumique).
- **Agglomérat** : amas de particules ou d'agrégats faiblement liés dont la surface externe globale correspond à la somme des surfaces de ses constituants individuels.
- **Agrégat** : particule constituée de particules fortement liées ou fusionnées (liaison covalente, surface résultante inférieure à la surface des nano-objets pris séparément).
- **Cancérogène** :
 - **Selon CLP** : substance ou mélange de substances chimiques qui induisent des cancers ou en augmentent l'incidence. Deux catégories sont définies suivant la force probante des données et d'autres considérations. La catégorie 1 correspond aux cancérogènes avérés ou présumés pour l'être humain, comprenant la sous-catégorie 1A (potentiel cancérogène pour l'être humain avéré, s'appuie largement sur des données humaines) et la sous-catégorie 1B (potentiel cancérogène pour l'être humain supposé, s'appuie largement sur des données animales). La catégorie 2 correspond aux substances suspectées d'être cancérogènes pour l'homme.
 - **Selon le CIRC** : le Centre International de Recherche sur le Cancer examine la cancérogénicité d'agent (produits chimique, mélange complexes, agents physiques etc..) et a défini quatre groupes (de 1 à 4) correspondant à des degrés d'indication de cancérogénicité pour l'être humain. Le groupe 1 correspond à un agent cancérogène (parfois appelé cancérogène avéré ou cancérogène certain). Le groupe 2A correspond à un agent probablement cancérogène et le groupe 2B à un agent probablement cancérogène (parfois appelé cancérogène possible). Le groupe 3 correspond à un agent inclassable quant à sa cancérogénicité et enfin le groupe 4 correspond à un agent probablement pas cancérogène.
- **Colloïde** : substance hétérogène composée d'un liquide (milieu de dispersion) dans lequel des particules nanométriques (de 1 nm à 100 nm) se répartissent uniformément en suspension de par leur charge électrique et qui, présentant des mouvements browniens, sont sujettes à cataphorèse.
- **Composition chimique de surface** : nature chimique d'une surface.
- **Dispersibilité** : niveau de dispersion lorsque celle-ci atteint un état stationnaire dans les conditions définies.
- **Distribution granulométrique** : distribution cumulative de la concentration en particules en fonction de leur taille.
- **État de dispersion** : degré selon lequel un matériau particulaire (phase dispersée) peut se répartir uniformément dans un autre matériau (milieu dispersant ou phase continue) en produisant une dispersion qui reste stable (par exemple une heure ou une minute).
- **Forme de particule** : forme géométrique externe d'une particule.
- **Mouvement brownien** : Mouvement désordonné qu'effectuent des particules de dimensions inférieures à quelques micromètres en suspension dans un liquide ou un gaz.
- **Nanomatériaux** :
 - **selon (CEN ISO/TS 80004-1)** : l'Organisation Internationale de Normalisation définit un nanomatériau comme étant un « matériau ayant une dimension extérieure à la nano-échelle ou ayant une structure interne ou une structure de surface à la nano-échelle ». La nano-échelle est définie comme une « gamme de dimensions s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm »,
 - **selon (Commission Européenne, JO L 275 du 20.10.2011)** : la recommandation de la Commission européenne de 2011 relative à la définition des nanomatériaux entend

par 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. Dans des cas spécifiques, lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50 % fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1 % et 50 % »,

- **selon (REACH, Biocides, dispositifs médicaux)** : les textes réglementaires adoptés à la suite de cette recommandation se sont conformés à la définition de la Commission Européenne. C'est le cas par exemple du règlement relatif aux produits biocides (2012) et de la proposition de règlement relatif aux dispositifs médicaux (2012). On peut aussi considérer que le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) se base sur cette définition, puisque l'Agence européenne des produits chimiques (European Chemicals Agency – ECHA) y fait explicitement référence dans son Guide pour l'enregistrement des nanomatériaux dans REACH,
- **selon (cosmétique, denrée alimentaire)** : adoptés avant la recommandation de la Commission, le règlement Cosmétiques et le règlement INCO (concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires) définissent différemment les nanomatériaux¹ : ils font référence à la structure interne des matériaux en plus de leur dimension externe et ne fixent pas de seuil minimum de particules nanométriques. De plus, le règlement INCO fait référence aux propriétés spécifiques des nanomatériaux alors que la définition de la recommandation ne se base que sur des critères de taille. Ces définitions sont en cours d'adaptation pour être mises en cohérence avec la recommandation de la Commission,

- **en France** : le code l'environnement français ne fait pas explicitement référence au terme « nanomatériau » mais emploie plutôt le terme de « **substance à l'état nanoparticulaire** », en reprenant quasiment à l'identique la définition de la Commission européenne : « substance telle que définie à l'article 3 du règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH), fabriquée intentionnellement à l'échelle nanométrique, contenant des particules, non liées ou sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont une proportion minimale des particules, dans la distribution des tailles en nombre, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Cette proportion minimale peut être réduite dans des cas spécifiques lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité. Elle est précisée par un arrêté conjoint des ministres chargés de l'environnement, de l'agriculture, de la santé, du travail et de l'industrie. Par dérogation à cette définition, les fullerènes, les flocons de graphène et les nanotubes de carbone à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions externes inférieures à 1 nm sont à considérer comme des substances à l'état nanoparticulaire ».

- **Nano-objet** : portion discrète de matériau dont une, deux ou les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique.
- **Nanostructure** : composition de parties constitutives liées entre elles, dans laquelle une ou plusieurs de ces parties est une région nanométrique.
- **Principe « ALARP »** : ALARP est l'acronyme anglophone de "As Low As Reasonably Practicable" que l'on peut traduire en Français par "aussi bas que raisonnablement possible". Le principe ALARP est l'un des principes de base de la réduction des risques dans les ICPE.
- **Quantum-dots (QDs)** : ou boîtes quantiques, sont des structures matérielles solides à

¹ : Voir Annexe 5

l'échelle nanométrique, dotées de propriétés remarquables du fait essentiellement de cette petite taille. Elles sont utilisées dans de nombreux secteurs industriels (électronique, énergie ou diagnostic médical). Les matériaux les plus étudiés sont des semi-conducteurs.

- **Solubilité** : masse maximale d'un nanomatériau qui soit soluble dans un volume donné d'un solvant particulier dans des conditions précises. La solubilité est exprimée en gramme par litre de solvant.
- **Substance** : un élément chimique et ses composés à l'état naturel ou obtenus par un processus de fabrication, y compris tout additif nécessaire pour en préserver la stabilité et toute impureté résultant du processus mis en œuvre, mais à l'exclusion de tout solvant qui peut être séparé sans affecter la stabilité de la substance ou modifier sa composition (règlement REACH).
- **Substance à l'état nanoparticulaire contenue dans un mélange sans y être liée** : substance à l'état nanoparticulaire incorporée intentionnellement dans un mélange dont elle est susceptible d'être extraite ou libérée dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation.
- **Surface spécifique** : rapport surface/masse, considérablement augmenté lorsqu'il s'agit des nanoparticules.
- **Taille des particules** : taille d'une sphère ayant les mêmes propriétés physiques dans la méthode d'analyse que la particule décrite.

Nota 1 : voir aussi le diamètre de particules équivalent.

Nota 2 : il n'existe pas de définition unique de la taille des particules). Des méthodes d'analyses différentes reposent sur le mesurage de propriétés physiques différentes (ex. : diamètre géométrique, électronique, de mobilité électrique, aérodynamique ou bien encore diamètre hydrodynamique...). La propriété physique à laquelle correspond le diamètre équivalent doit être indiquée via un indice ou un renvoi à la norme de mesurage selon laquelle la taille de particule a été mesurée. L'ISO 9276 fait usage du symbole x pour désigner la taille des particules ou le diamètre d'une sphère. Il y est toutefois reconnu que le symbole d est également largement répandu pour désigner ces valeurs. Par conséquent, le symbole x peut être remplacé par d partout où il apparaît).

1 Contexte et objectifs

Les nanoparticules, nanotubes, nanofils ou nanofeuillets appartiennent à la famille des nano-objets et se caractérisent respectivement par trois, deux ou une dimensions externes comprises entre 1 et 100 nanomètres. Ils peuvent être d'origine naturelle (combustion de biomasse, éruptions volcaniques, nucléation et agglomération d'émissions de polluants organiques, etc.), anthropiques (émissions industrielles, transport, chauffage individuel ou collectif) ou manufacturés et au cœur d'enjeux industriels majeurs dans de très nombreux secteurs.

1.1 Objectif du référentiel

Les exploitants des installations classées sont appelés, par le code de l'environnement, à se doter des meilleures techniques disponibles à un coût économiquement et techniquement viable sur leurs sites, afin de réduire les impacts et prévenir les risques liés à leurs installations.

Ce référentiel s'adresse principalement aux inspecteurs de l'environnement et aux exploitants des installations classées pour la protection de l'environnement qui mettent en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire. La description des techniques utilisables, accompagnée des indications sur leurs performances et leurs contraintes (y compris financières) lorsqu'elles sont disponibles, favorise l'échange entre les inspecteurs et les exploitants.

Il n'y a pas d'obligation de le mettre en œuvre dans son intégralité, mais les exploitants doivent être en mesure d'expliquer à l'Inspection, si elle en fait la demande, les raisons/contraintes pour ne pas employer les techniques qui y sont décrites.

Cette démarche se veut proportionnée. La décision de mise en œuvre des recommandations doit être appréciée en fonction du niveau de connaissance du risque (cf section 2.2 de ce document).

En outre, la rapidité d'évolution des connaissances sur les substances à l'état nanoparticulaire oblige les utilisateurs de ce guide à une attention aux évolutions de ce domaine dynamique, en comparaison des éléments présentés dans ce guide lors de sa publication.

Ce référentiel a été rédigé par des inspecteurs des installations classées issus de DREAL et des experts de l'INERIS, après des analyses documentaires et des visites sur sites industriels, en France et aux Etats-Unis. Il a fait l'objet de consultations, notamment auprès des fédérations industrielles, avant publication.

Ce guide n'a pas pour objectif de proposer des solutions de protection pour les travailleurs. L'approche de protection des travailleurs est menée en parallèle de la démarche de protection de l'environnement et des riverains décrite dans ce guide. À cet égard, des travaux sont en cours au sein du ministère du Travail. Toutefois, ce qui est mis en œuvre pour la protection des travailleurs peut parfois contribuer également à réduire les émissions diffuses pour les canaliser, ce qui permet ainsi une protection supplémentaire de l'environnement. Dès lors, une évaluation des pratiques de protection des travailleurs / protection de l'environnement et des riverains peut s'avérer nécessaire au cas par cas.

1.2 Utilisation des substances à l'état nanoparticulaire et potentiel industriel

Les matériaux avancés à l'échelle nanométrique confèrent aux systèmes qui les intègrent des propriétés physico-chimiques singulières, c'est-à-dire soit très fortement amplifiées, soit inexistantes aux échelles supérieures. Cela permet de conférer aux matériaux qui les intègrent,

des performances amplifiées (ex : résistance, légèreté, durabilité) ou des fonctionnalités nouvelles (ex : optique, catalytique), mais aussi de développer des techniques nouvelles et plus économes en énergie et en matières premières.

La synthèse des substances à l'état nanoparticulaire se fait suivant deux approches (ISO TR 12802 :2010) :

- « bottom-up », où les nanomatériaux sont le résultat d'un assemblage maîtrisé d'objets qualifiés de monomères et qui peuvent être des atomes ou agrégats d'atomes mais aussi des molécules. La taille, la structure cristalline et la forme sont alors des critères régissant l'assemblage. Les procédés sont mis en œuvre par exemple par pyrolyse (laser, torche à plasma), réaction en phase vapeur, micro-ondes ou sol-gel ;
- « top-down », où l'enjeu est, en optimisant les procédés industriels existants, de réduire la taille et de miniaturiser un système initialement microstructuré. Les étapes de miniaturisation sont généralement le fractionnement ou le sous-dimensionnement graduel jusqu'à atteindre une taille nanométrique. Les procédés mis en œuvre sont généralement mécaniques (broyage, érodage, martelage) pour la synthèse de substances à l'état nanoparticulaire, lithographiques ou par gravure pour les systèmes nanostructurés.

En raison de leurs propriétés singulières, les substances à l'état nanoparticulaire sont de plus en plus utilisées dans un large éventail d'applications scientifiques, environnementales, industrielles et médicales. Les applications industrielles sont multisectorielles comme la chimie, l'alimentation, le bâtiment, le transport, l'énergie, le textile, les cosmétiques, l'électronique, ou encore la plasturgie.

Tous les matériaux sont concernés (céramiques, métaux, bétons, polymères, diélectriques, oxydes magnétiques, carbones, mais aussi les liquides, résines, peintures, gels, aérosols, etc.).

On citera par exemple les nano-vecteurs à des fins thérapeutique et diagnostique, la nanostructuration de surface ou en masse afin de conférer des propriétés nouvelles à des matériaux existants (un plastique conducteur électrique ou thermique, une surface autonettoyante ou dépolluante), la conception de nouveaux produits dotés de propriétés spécifiques (filtre solaire, biocide, quantum-dots) ou bien encore la miniaturisation des technologies actuelles (électronique, batterie).

A titre d'illustration voici quelques exemples de substances à l'état nanoparticulaire, d'utilisations désormais courantes :

- les nanomatériaux à base de carbone (nanotubes de carbone, nanodiamants, nanofils, graphènes) sont généralement synthétisés dans une approche bottom-up. Ils sont stables, faiblement réactifs, et disposent de capacités antioxydantes. On les retrouve dans des applications biomédicales ou électroniques (condensateurs, capteurs, photovoltaïque). Incorporés à de la fibre de carbone, ils en améliorent les caractéristiques mécaniques. Incorporés dans des matrices isolantes (polymères) ils confèrent une conductivité électrique et thermique, et ce pour des charges de l'ordre de quelques pourcentages en masse ;
- de même, les oxydes métalliques sont généralement produits par approche bottom-up. On citera par exemple les dioxydes de titane, de zinc et de cérium qui sont utilisés dans une large palette d'applications pour leurs propriétés photocatalytiques, optiques ou en tant que colorants, pigments et filtres UV ;
- l'argent à l'état nanoparticulaire est utilisé pour ses propriétés antiseptiques.

Le marché mondial des nanotechnologies, hors nanomédecine, a été multiplié par 10 entre 2002 et 2011. Il est de l'ordre de 30 milliards d'euros en 2015, et devrait être de l'ordre de 80 milliards d'euros en 2020, dont près de la moitié serait portée par les secteurs de l'environnement (décontamination des sols, traitement d'air et de l'eau) et de l'énergie (stockage, conversion) selon

« BCC Research² 2015 ».

En France, 475 000 tonnes de substances à l'état nanoparticulaire ont été produites ou importées en 2015 (source R-Nano 2016). Enfin, d'après certaines estimations, les nanotechnologies emploieraient 400 000 personnes en Europe et de l'ordre de 5 000 en France.

Cependant, ce développement rapide s'opère dans un contexte marqué par un manque de données et de recul sur leurs effets sur la santé et l'environnement ainsi que sur leurs modalités de diffusion dans les différents compartiments environnementaux.

En effet, la dispersion des substances à l'état nanoparticulaire dans l'environnement peut s'opérer par tous les vecteurs de pollution habituels : déchets solides ; effluents d'eaux usées ; rejets ou déversements accidentels ; dispersion atmosphérique par le vent ou les eaux de ruissellement. Leur transport dans l'environnement dépend en grande partie de leurs propriétés, notamment de leurs propriétés chimiques de surface, de la taille des particules et des processus. En raison de leur petite taille et de la lenteur de leur décantation gravitaire, certaines substances à l'état nanoparticulaire peuvent rester en suspension dans l'air et dans l'eau pendant de longues périodes, et peuvent être facilement transportées sur des distances plus grandes que les particules de même famille chimique.

Cela soulève des enjeux de maîtrise des risques, qui nécessitent parfois d'adapter les outils et méthodes déjà en place, de déterminer et de comprendre les nouveaux mécanismes d'action.

² : BCC Research est une société Américaine qui publie des rapports de recherche de marché couvrant les changements liés à la science et à la technologie.

2 Connaître et informer pour une approche proportionnée

2.1 Connaître les substances à l'état nanoparticulaire

2.1.1 *Rappel réglementaire*

Au niveau européen, l'enregistrement d'une substance au titre du règlement REACH nécessite de disposer d'informations sur certaines caractéristiques physico-chimiques de la substance. Toutefois, le règlement REACH n'a pas été adapté de façon précise à l'enregistrement de substances à l'état nanoparticulaire et plusieurs informations peuvent manquer dans les enregistrements des industriels. Une clarification du règlement sur ce point est en discussion au niveau européen.

Les producteurs et importateurs de substances classées dangereuses au titre du règlement CLP doivent également établir une fiche de données de sécurité (FDS) et la diffuser auprès des utilisateurs en aval au titre de l'article 31 du règlement REACH. Le contenu de la FDS est défini à l'annexe 2 du règlement. Le retour d'expérience montre que certaines FDS ne contiennent pas les informations précises liées à la forme nano.

Pour autant, une recommandation de la Commission européenne, et plusieurs textes produits chimiques (phytopharmaceutiques, biocides, etc.) permettent de définir les caractéristiques minimales permettant de déterminer si une substance peut être considérée comme substance à l'état nanoparticulaire³.

Au niveau national, le système de déclaration des substances à l'état nanoparticulaire R-Nano, impose une connaissance par les déclarants de plusieurs caractéristiques de la substance qu'ils produisent. Ces déclarants ont également l'obligation d'informer leurs clients, si ceux-ci sont des utilisateurs professionnels, de la présence d'une substance à l'état nanoparticulaire dans le produit fourni, essentiellement à travers la transmission de leur numéro de déclaration que les utilisateurs saisissent ensuite dans le système informatique.

Cette responsabilité ne porte pas réglementairement sur les utilisateurs en aval dont la déclaration se limite à des informations d'ordre commercial. Toutefois, dans le cas où ils ne recevraient pas directement l'information des producteurs, il convient que les utilisateurs vérifient auprès de leurs fournisseurs si les substances qu'ils utilisent sont à l'état nanoparticulaire ou non. Ils peuvent effectuer cette vérification avec leurs propres moyens d'analyse lorsque leur fournisseur refuse de transmettre ces informations, ce qui peut être le cas si celui-ci est implanté en dehors du territoire national.

2.1.2 *Caractériser les intrants, intermédiaires et extrants*

Les différences de responsabilité et d'objectifs entre les producteurs de substances à l'état nanoparticulaire d'une part et les utilisateurs d'autre part, impliquent des approches différentes.

Pour les producteurs, l'utilisation de techniques de caractérisation est nécessaire, notamment au regard des obligations déclaratives dans la base R-Nano⁴.

Pour les utilisateurs, la recherche des caractéristiques de ces substances s'effectuera en priorité auprès de ses fournisseurs, ou dans la littérature, avant de s'orienter éventuellement vers une caractérisation par des méthodes analytiques⁵ si cela est nécessaire.

³ : se référer aux définitions présentées au début de ce guide

⁴ : cf paragraphe suivant et annexe 1

2.1.2.1 Description des méthodes d'analyses

Le premier niveau d'analyse vise à vérifier si les substances remplissent les critères pour être qualifiées de substances à l'état nanoparticulaire.

Par ailleurs, cette vérification effectuée, la détermination de plusieurs caractéristiques par les producteurs est à mener.

Les critères sont ceux définis dans les obligations déclaratives de la base R-Nano, qui s'inspirent des références posées dans l'ISO PDTR 13014 : taille des particules et distribution de tailles, état d'agglomération / agrégation, forme, surface spécifique, composition, chimie de surface, charge de surface, solubilité et état de dispersion.

Le tableau ci-dessous permet d'évaluer pour chaque critère de l'ISO PDTR 13014, l'adéquation des méthodes proposées, le coût instrumental, la disponibilité du matériel à l'échelon national ainsi que le coût de réalisation d'une analyse.

⁵ : cf paragraphe 2.1.2.2

Tableau 1 : Tableau des paramètres de caractérisation physico-chimique de substances à l'état nanoparticulaire.

Critère physico-chimique	Descripteur et mesurande	Méthodes ⁶ d'analyses généralement utilisées	Existence de normes	Disponibilité de prestations	Disponibilité de données fabricant	Coût en K€ / critère
Taille des particules et distribution granulométrique	Dimensions physiques d'une particule et, pour les mélanges de particules, distribution des tailles de particules déterminées par des conditions de mesurage définies.	- microscope électronique en transmission équipée (TEM) d'un détecteur pour la microanalyse X - diffraction laser - sédimentation centrifuge - diffusion quasi-élastique (DLS) - SP-ICP-MS (Single Particle-Induced Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) - NTA (analyse par traçage des nanoparticules)	Oui pour la plupart des instruments utilisés	Forte	Données disponibles auprès du fabricant	2
État d'agrégation / agglomération dans le milieu considéré	L'état d'agglomération ou d'agrégation et le rapport entre la concentration en nombre d'agrégats ou agglomérats et la concentration en nombre de nano-objets totaux.	Diffraction laser TEM Microscope optique	Oui pour la plupart des instruments utilisés	Forte	Données disponibles auprès de l'utilisateur (celui qui réalise la formulation du composite contenant les substances à l'état nanoparticulaire dans une matrice)	2
Forme (charge de surface)	Description des contours de la surface des nano-objets ou ensembles de nano-objets, agrégats et agglomérats qui constituent le matériau étudié.	Diffusion de microscopie électronique	Oui	Forte	-	1
Aire de surface (massique / volumique)	Par convention, l'aire de surface est exprimée sous forme d'aire de surface massique ou d'aire de surface volumique où l'aire totale est rapportée à la masse ou au volume de l'échantillon.	Instrument par méthode BET	Oui pour certaines méthodes en utilisation courante	Forte	-	1
Composition	Information chimique et structure cristalline de la totalité de l'échantillon de nano-objets indiquant : la composition, la structure cristalline – dont les paramètres du réseau cristallin et le groupe spatial – et les impuretés, le cas échéant.	Chaîne analytique par ICP-MS complétée par analyses en diffraction X	Oui pour la plupart des instruments utilisés	Forte	Données disponibles auprès du fabricant	2
Composition chimique de surface	Nature chimique – composition comprise – des couches les plus externes.	Peu de méthodes spécifiques en routine	Oui, pour très peu de méthodes	Faible	-	1
Solubilité / dispersibilité	Degré selon lequel un matériau (le soluté) peut être dissous dans un autre matériau (le solvant) pour ne former qu'une unique phase homogène.	Peu de méthodes spécifiques en routine	Non aucune	Pas d'instruments commerciaux	-	Non connu
État de dispersion	Degré selon lequel un matériau particulaire (phase dispersée) peut se répartir uniformément dans un autre matériau (milieu dispersant ou phase continue) en produisant une dispersion qui reste stable (par exemple une heure ou une minute)	Ce critère est très proche de celui adressant la distribution de taille. De fait, les méthodes les plus couramment utilisées seront la sédimentation centrifuge et la diffraction laser dans le cas de nanoparticules en dispersion aqueuse, le DMA / SMPS dans le cas de nanoparticules en matrice gazeuse et la microscopie électronique dans le cas de nanoparticules dans des matrices solides	Non, en cours	Indirectement via le critère agglomération	Données disponibles auprès du fabricant	Sans objet, obtenu à partir du critère agglomération

2.1.2.2 Spécification, avantages limites des systèmes d'analyses proposés

Les avantages et limites des autres méthodes d'analyse⁶ que celles proposées précédemment dans le tableau 1 sont décrites en annexe 1

Des solutions industrielles peuvent aussi être trouvées au cas par cas (par exemple : vérification d'une corrélation perméabilité / granulométrie).

2.1.2.3 Caractériser les substances en dehors des méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyses ci-dessus ne sont pas nécessairement accessibles aux utilisateurs en aval de substances à l'état nanoparticulaire. Dans ce cas, leur fournisseur est le principal pourvoyeur de données, non seulement sur la présence de substances à l'état nanoparticulaire, mais aussi sur leurs caractéristiques.

Les méthodes utilisables sont :

- **T01 :** Interrogation des fournisseurs. Dans le cas d'exploitants utilisant de grandes quantités de substances et produits, une priorisation des échanges avec les fournisseurs peut être réalisée en vérifiant en premier lieu les substances qui sont les plus fréquemment rencontrées à l'état nanoparticulaire, avant d'être élargie à l'ensemble des substances.
- **T02 :** Ajout d'une clause contractuelle dans les cahiers des charges stipulant que les fournisseurs doivent indiquer si le produit contient une substance à l'état nanoparticulaire et, dans ce cas, fournir les renseignements nécessaires pour déclarer annuellement sur le système R-Nano avant le 31 mars.
- **T03 :** Vérification dans la littérature si une substance fournie existe à l'état nanoparticulaire. Si elle existe, recherche des propriétés spécifiques attendues de cette substance lorsqu'elle est à l'état nanoparticulaire ; et vérification dans ce cas si ces propriétés correspondent à celles pour lesquelles le fournisseur commercialise la substance.

Questions réflexes :

Pour les fournisseurs :

La ou les substances ont-elles bien fait l'objet d'une déclaration sur le site R-Nano ? (obligation réglementaire).

Les déclarations sur le site sont-elles complètes ? (obligation réglementaire)

Pour les utilisateurs :

Une démarche auprès des fournisseurs a-t-elle été engagée pour déterminer si les produits fournis contiennent une substance à l'état nanoparticulaire ? (obligation réglementaire des fournisseurs, auxquels les utilisateurs peuvent se référer)

Si le fournisseur n'a pas souhaité répondre, l'exploitant a-t-il mené une réflexion sur l'opportunité d'engager une démarche de vérification sur les substances les plus susceptibles d'être à l'état nanoparticulaire ?

⁶ : Voir norme XP CEN ISO/TS 80004-6 JUIN 2015 « Nanotechnologies — Vocabulaire »

2.1.3 Informer la chaîne aval

2.1.3.1 Description

- **T04 :** Au-delà de la transmission obligatoire du numéro de télé-déclaration R-nano aux clients si ceux-ci sont des utilisateurs professionnels, il est recommandé de s'assurer que la FDS contient les éléments spécifiques à la forme nanoparticulaire dans les sections appropriées (cf. ci-dessous). A défaut, l'élaboration d'un document spécifique à l'état nanoparticulaire peut être envisagé, afin que l'ensemble de la chaîne de valeur adopte les précautions nécessaires, notamment celles mises en œuvre par le producteur sur son site. Les sections les plus pertinentes sont les suivantes :
 - La section 1 sur l'identification de la substance qui pourra faire apparaître la forme nanométrique,
 - La section 2 sur l'identification des dangers qui pourra faire apparaître les dangers spécifiques à la forme nanométrique,
 - La section 6 qui pourra faire apparaître les conditions particulières de confinement et nettoyage en cas de dispersion accidentelle,
 - La section 7 qui pourra faire apparaître les conditions particulières de manipulation et stockage, et d'emballage,
 - La section 9 sur les propriétés physico-chimiques qui pourra faire apparaître une information sur la forme nanométrique en indiquant « substance à l'état nanoparticulaire »,
 - La section 10 sur la stabilité et la réactivité qui pourra identifier les conditions particulières d'élimination des déchets.

Pour information le Comité International de Normalisation (ISO TC 229) a proposé un guide méthodologique (ISO TR13329 :2012) sur la rédaction de FDS pour le cas de substances à l'état nanoparticulaire.

- **T05 :** Un étiquetage spécifique indiquant la présence d'une substance à l'état nanoparticulaire peut également être proposé. Des travaux sont en cours au sein du GHS (au niveau international) sur ce sujet, qui se traduiront ensuite par une modification du règlement européen CLP qui rendra obligatoire les éventuelles dispositions d'étiquetage adoptées dans le cadre de GHS. En l'attente, lorsque cela est pertinent, il peut être mis en place un étiquetage sur base volontaire. L'utilité de cet étiquetage peut néanmoins demeurer limitée s'il n'est pas accompagné des mesures d'utilisation liées⁷.

2.1.3.2 Bénéfice attendu

Élargissement des dispositions adoptées par le producteur de substances à l'état nanoparticulaire à tout ou partie de la chaîne aval. Il est à noter que les dangers et les mesures de précautions peuvent être modifiés par des traitements dans la chaîne aval. De fait ces derniers ne sont pas toujours applicables à l'ensemble de la chaîne aval. Par exemple, une fois incorporé dans un polymère (i.e. Master Batch) les dangers d'un nanotube de carbone peuvent être fortement réduits. Aussi, il pourra être judicieux d'élaborer une nouvelle FDS après incorporation de la substance à l'état nanoparticulaire dans une matrice liante.

⁷ : cf chapitres 3.2 et 3.3

2.1.3.3 Points de vigilance

Il est souligné que la transmission d'une FDS modifiée ne se substitue pas à la transmission du numéro de télédéclaration R-Nano. Par ailleurs, considérant la quantité d'informations contenues dans une FDS, il est rappelé que les modifications apportées à une FDS lors de sa mise à jour doivent être signalées auprès des utilisateurs en aval.

2.1.3.4 Considérations économiques

Faible coût, les éléments à inscrire dans la FDS étant connus du producteur.

Questions réflexes :

Pour tous les types de déclarants, à l'exception des derniers utilisateurs professionnels : le numéro de télédéclaration R-Nano a-t-il été transmis dans la chaîne aval ? (obligation réglementaire)

Pour les producteurs de substances : des informations spécifiques sur le caractère nanométrique de la substance vendue ont-elles été ajoutées à la FDS et / ou à travers un étiquetage spécifique afin d'informer les utilisateurs en aval ? (non réglementaire)

2.2 Démarche proportionnée

La diversité chimique des substances à l'état nanoparticulaire mène de nombreux exploitants à s'interroger sur une application homogène de règles à l'ensemble des industries les produisant ou les utilisant, notamment lorsqu'il s'agit de substances à l'état nanoparticulaire utilisées « historiquement ».

De manière générale, les connaissances parcellaires des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques liées à la taille de ces substances incitent à l'application d'un principe de précaution général.

Plusieurs cas sont néanmoins à distinguer :

- Certaines substances ont été enregistrées dans le cadre du règlement REACH en tant que substance à l'état nanoparticulaire ou évaluées en tant que telle dans des réglementations produits chimiques. Les études toxicologiques et écotoxicologiques ont dans ce cas porté sur cette taille de substance. C'est par exemple le cas du carbonate de calcium nanométrique dans REACH ou de la nano-silice en tant que biocide. Dans ce cas, l'analyse de l'Inspection relève de la vérification de l'application des mesures de gestion de risque, notamment celles prévues par la FDS.
- Les connaissances des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques de certaines substances à l'état nanoparticulaire sont suffisamment conclusives sur leur danger potentiel pour orienter l'analyse de l'Inspection. C'est notamment le cas des nanotubes de carbone multi parois (MWCNT-7), classés cancérigènes 2B par le CIRC (2014) et pour lequel le NIOSH (2013) a proposé une REL (Recommended Exposure Limit) travailleur de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. C'est également le cas du dioxyde de titane qui a été classé cancérigène 2B par inhalation pour la forme nanoparticulaire par le CIRC. Par ailleurs, l'ANSES propose une classification cancérigène 1B au titre du règlement CLP pour le TiO_2 incluant la forme nanoparticulaire. Pour ces substances dont les dangers sont avérés ou fortement suspectés, les techniques présentées dans ce guide devraient, le plus souvent, être appliquées de manière systématique.
- A l'inverse, pour les substances pour lesquelles les exploitants qui les produisent ou les manipulent sont capables d'identifier un consensus scientifique qui émerge sur leur innocuité pour l'homme mais aussi pour l'environnement à l'échelle nanométrique, l'analyse peut ne porter que sur le respect des prescriptions réglementaires, notamment relatives aux poussières. Ce consensus scientifique peut être recherché à travers la production de conclusions d'organismes nationaux ou internationaux d'évaluation reconnus (ANSES ou INERIS en France, ECHA en UE, NIOSH aux États-Unis, OMS, etc.). Une réévaluation régulière de ces éléments est néanmoins recommandée, notamment si une conclusion d'ordre réglementaire est adoptée sur ladite substance.
- Enfin, une approche proportionnée n'est envisageable que dans la mesure où l'exploitant connaît la substance. Les utilisateurs de substances à l'état nanoparticulaire qui reçoivent un numéro R-Nano mais ne connaissent ni la substance dont il s'agit ni la quantité qu'ils manipulent peuvent être invités à limiter au maximum les expositions à ces substances.

3 Principes généraux de mise en œuvre des nanomatériaux

3.1 Rappel réglementaire

Il existe à l'heure actuelle peu de textes réglementaires spécifiques aux substances à l'état nanoparticulaire manufacturées, au-delà de l'incitation à la mise en œuvre des meilleures techniques disponibles. Néanmoins, des réglementations sur les produits chimiques et les produits pulvérulents leur sont applicables :

- d'une part, les règles de prévention du risque chimique (code du travail) ;
- d'autre part, celles qui visent à limiter l'exposition sur les travailleurs, l'environnement et le voisinage en définissant des valeurs limites d'exposition. L'exposition des travailleurs ne fait pas l'objet de ce guide, et les expositions sur l'environnement et le voisinage sont développées dans un chapitre suivant.

L'arrêté ministériel du 2 février 1998 prévoit que « les stockages de produits pulvérulents sont confinés (récipients, silos, bâtiments fermés...) et les installations de manipulation, transvasement, transport de produits pulvérulents sont, sauf impossibilité technique démontrée, munies de dispositifs de capotage et d'aspiration permettant de réduire les envols de poussières. Si nécessaire, les dispositifs d'aspiration sont raccordés à une installation de dépoussiérage ». L'arrêté prévoit également que « tout stockage d'un liquide susceptible de créer une pollution des eaux ou des sols est associé à une capacité de rétention ».

Au même titre que les produits pulvérulents, les substances à l'état nanoparticulaire sous la forme de poudres, doivent être conditionnées selon le titre IV du règlement européen CLP n° 1272/2008/CE. Adapter le contenant permet, entre autres, d'empêcher les déperditions du contenu. Celui-ci doit être conçu dans un matériau et avec des fermetures compatibles au contenu, et résistant aux effets normaux de manutention.

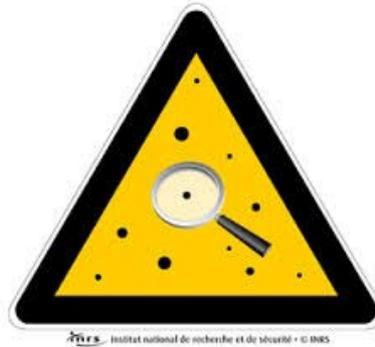
3.2 Information au sein de l'établissement

Hormis quelques cas spécifiques (tels que certaines dispositions limitées pour les industries cosmétiques, alimentaires, et prochainement REACH au niveau européen), l'état actuel de la réglementation travail prévoit une application des principes de base pour encadrer la mise en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire, à commencer par le principe de prévention dans le domaine de l'environnement. Ce principe dépend essentiellement de l'état des connaissances dont la société dispose sur ces substances, en constante évolution.

- **T06 :** il est par conséquent recommandé d'appliquer avec attention les obligations issues du code du travail. Cette attention portera notamment sur les obligations :
 - d'information, notamment afin de permettre une meilleure gestion des situations accidentelles (perte de confinement par exemple) ;
 - de formation du personnel en particulier sur :
 - les connaissances de la substance en question (caractéristiques, effets sur la santé et l'environnement etc.) ;
 - l'utilisation de la substance, en particulier l'intérêt de limiter au maximum les déconfinements / déversements lors des phases opérationnelles ; l'enlèvement des dépôts de poussière qui constitue, pour les substances combustibles, une mesure essentielle dans la prévention des explosions (c'est aussi une mesure essentielle pour la protection des travailleurs contre les effets toxiques des substances à l'état nanoparticulaire).
 - de mise en place de restrictions d'accès aux locaux, lorsque c'est pertinent ;

- d'affichage des pictogrammes, matérialisations (revêtements, peintures), symboles graphiques ou mentions, permettant d'identifier clairement et de signaler toutes les zones à enjeux, notamment pour des substances pour lesquelles des indices existent sur leur nocivité potentielle.

A titre d'exemple, l'INRS⁸ a développé le pictogramme volontaire suivant :



Comme indiqué en introduction, certaines mesures associées à la protection des travailleurs peuvent parfois contribuer également à réduire les émissions diffuses pour les canaliser, ce qui permet ainsi une protection supplémentaire de l'environnement. Dès lors, une évaluation des pratiques de protection des travailleurs / protection de l'environnement et des riverains peut s'avérer utile au cas par cas.

⁸ : source INRS : Les nanomatériaux « Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention – ED 6050 » et « Prévention des risques dans les laboratoires – ED 6115 ».

3.3 Entretien des équipements et les locaux

3.3.1 *Principes généraux*

La limitation de la dispersion des substances à l'état nanoparticulaire intervient à chaque étape de la mise en œuvre. Le point de départ consiste à confiner au plus près les substances à l'état nanoparticulaire, puis à organiser le nettoyage des installations et prévoir les dispositions en cas de déversement / déconfinement accidentel.

Pour ce faire, l'implantation, la disposition et la composition des locaux⁹ dans lesquels les substances à l'état nanoparticulaire sont mises en œuvre est importante :

- **T07** : des installations accessibles favorisent le nettoyage, y compris avec du matériel encombrant.
- **T08** : des parois, murs, sols constitués de matériaux et revêtements lisses favorisent le nettoyage. A ce titre il est possible de recouvrir le sol d'une résine dont la porosité est la plus faible possible ou de recouvrir le sol de plaques d'inox, éventuellement au plus près des équipements concernés.
- **T09** : un sol d'une couleur différente de celle des substances à l'état nanoparticulaire mises en œuvre est à privilégier (en particulier dans le cadre des pigments), afin de repérer rapidement les dispersions et de vérifier l'efficacité des lavages.

3.3.2 *Les techniques de nettoyage*

Les techniques de soufflage qui remettent en suspension sont à proscrire.

- **T10** : le nettoyage régulier par voie humide des sols (auto-laveuse, aspirateur à eau etc.) avec récupération des eaux usées est à privilégier.
- **T11** : l'utilisation de linges humidifiés permet de soigneusement dépoussiérer et nettoyer les tuyauteries, équipements et plans de travail.
- **T12** : l'application d'une procédure de suppression des taches et des traces liées à des déversements antérieurs permet de s'assurer que toute nouvelle fuite ou déversement sera aisément visible sur le sol.

Lorsqu'il peut favoriser le recyclage, le nettoyage des sols par voie sèche, en aspiration, peut-être envisagé s'il évite des complexités de traitement des substances aspirées, et surtout s'il évite la remise en suspension des poussières. Toutefois, ce type de nettoyage est à réserver à l'entretien courant, il ne pourra être réalisé en cas de dispersion ou perte de confinement.

Enfin, l'identification en amont et la mise à disposition du matériel destiné à l'intervention en cas de déversement accidentel est nécessaire, dans le but de retirer les substances à l'état nanoparticulaire dans leur intégralité et éviter toute remise en suspension. Une gestion adéquate de ces substances sera ensuite assurée.

⁹ : voir document INRS « Prévention des risques dans les laboratoires – ED 6115 ».

3.3.3 Les matériels

- **T13** : l'utilisation d'un aspirateur à eau équipé de filtre à air à très haute efficacité de classe supérieure à H13, associé éventuellement à une filtration à eau est préconisée.

En complément du nettoyage :

- **T14** : des tapis de propreté autocollants constitués de feuillets amovibles peuvent-être installés au sol dans les entrées / sorties des locaux et les couloirs de circulation. Leur fréquence de remplacement dépend de la fréquentation des lieux.
- **T15** : des dispositifs de lavage des chaussures (traitement de l'eau à prévoir), ou de nettoyage des tenues par soufflage en cabine avec récupération des poussières sont utilisables.

3.3.4 Performance attendue

Au-delà de l'aspect visuel lié à l'absence de poussières dans l'environnement de travail (et complémentaire avec les techniques de ventilation), il est difficile de quantifier les performances des dispositions décrites auparavant sans y associer la caractérisation de l'ambiance de travail et l'exposition des salariés qui ne font pas l'objet de ce guide (mise en suspension des poussières notamment).

3.3.5 Points de vigilance et restrictions

L'objectif à privilégier est d'éviter la mise en suspension dans l'air des substances à l'état nanoparticulaire. Les techniques mises en œuvre pour éviter le transfert des substances dans l'environnement (air, eau, déchets) sont souvent proches des techniques utilisées pour protéger les travailleurs. Il convient toutefois de s'en assurer par une analyse comparative des besoins et des résultats.

Les techniques liées à l'accessibilité ou au choix des matériaux doivent généralement être retenues dès la conception.

Les techniques de nettoyage présentées peuvent dépendre du niveau de qualité des produits exigé selon le secteur d'activité (industrie brute ou fine, possibilité de recycler des substances dans le procédé etc.).

Elles sont généralement adaptables tant sur les sites nouveaux que sur les sites existants.

De la même manière, les techniques de nettoyage présentées peuvent dépendre des contraintes des installations (mise en œuvre dans un petit réacteur ou dans un atelier de grande superficie).

La fréquence du nettoyage dépend de l'activité réalisée et peut de ce fait varier entre plusieurs nettoyages par poste à un nettoyage semestriel en cas de réalisation de campagne.

3.3.6 **Considérations économiques**

- Ordre de prix pour des travaux réalisés dans la phase initiale¹⁰ de construction d'un laboratoire adapté à la spécificité des substances à l'état nanoparticulaire : 5 000 €/m²
- Ordre de prix pour des travaux¹¹ dans un laboratoire déjà équipé à la spécificité des substances à l'état nanoparticulaire : 6 500 €/m²
- Ordre de prix pour un aspirateur industriel avec filtration HEPA : 3 800 €
- Ordre de prix pour un tapis de propreté autocollant (type salle blanche) : 180 €
- Ordre de prix pour une sorbonne de type PSPN : 50 000 €

Questions réflexes ?

La conception des installations favorise-t-elle l'entretien et le nettoyage ?

La couleur et le type de revêtement des sols, murs et équipements favorisent-ils le nettoyage et l'identification des déversements ?

Dans quel état de propreté se trouvent les installations ?

Les pratiques de nettoyage permettent-elles d'éviter la mise en suspension des poussières (nettoyage par voie humide) ? Permettent-elles d'éviter les transferts ?

Quels dispositifs complémentaires au nettoyage sont mis en œuvre ?

Comment sont gérés les effluents (liquides, poussières, tenues de travail, déchets etc.) issus des activités d'entretien ?

¹⁰ : Estimation sur la base de travaux courants réalisés dans le cadre d'une nouvelle installation.

¹¹ : Estimation dans le cadre de travaux réalisés sur des installations existantes mettant en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire.

3.4 Limiter les émissions dans l'air

3.4.1 *Principes généraux*

A chaque fois que cela est possible, il est préférable de travailler en dispersion dans un liquide ou, moins idéalement, sous une forme captive (matrice solide), car le confinement d'une forme pulvérulente est considérablement plus délicat.

Par principe, il convient d'éviter le contact direct entre l'atmosphère de l'atelier et le produit pulvérulent pour prévenir le dépôt au sol ou la mise en suspension des substances à l'état nanoparticulaire qui pourront ensuite rejoindre le milieu extérieur. Ceci pourra néanmoins ne pas toujours s'avérer techniquement possible. En tout état de cause, la limitation efficace des émissions atmosphériques fatales repose sur le confinement des locaux – *ou mieux des parties des locaux* - de travail où des émissions internes peuvent se produire, la captation à la source (réduction des émissions diffuses) et sur le bon traitement avant rejet¹².

3.4.2 *Confinement*

Les techniques et principes suivants peuvent être recommandés dans le cadre d'une approche proportionnée, en fonction des informations disponibles, notamment celles relatives à l'évaluation des risques si elles existent :

T16 : Utilisation de conditionnements étanches aux produits (idéalement aux gaz) raccordables de façon hermétique aux équipements de vidange ou de chargement.

T17 : Mise en place d'un retour d'air de la capacité chargée vers le réservoir de départ. A défaut, équiper les dispositifs de chargement d'une filtration adaptée.

T18 : Mise en dépression de l'atelier. La mise en dépression suppose une filtration de l'air extrait en continu. Cette mise en dépression d'un atelier complet présente néanmoins deux limites :

- le risque de contamination du produit par des particules extérieures (qui incite plutôt à mettre l'atelier en surpression) ; la mise en dépression est contre-indiquée dans ce cas,
- la possibilité de maintien ou de remise en suspension dans l'air ambiant des substances à l'état nanoparticulaire, la circulation d'air contrariant leur re-déposition.

T19 : Mise en dépression d'équipements spécifiques au plus près des sources : conditionnement, déconditionnement notamment. Ceci suppose la constitution d'enceintes dédiées (sorbonnes, boîtes à gants par exemple mais aussi ensacheuses etc.) et une automatisation accrue. Cette technique est préférable à celle décrite au point précédent. Les deux techniques peuvent avantageusement être combinées.

T20 : Transport fermé des produits. Lorsque le transport pneumatique est utilisé, limiter les flux de gaz de transport devant être traités avant rejet. Pour cela préférer les transports en phase dense au transport en phase diluée. Mettre sous filtration les points de purge du circuit de transport.

T21 : Mise en place de vestiaires lorsque des tenues dédiées sont prévues. Lorsque de telles tenues existent, leurs modalités de nettoyage ou d'élimination doivent intégrer la particularité de leur contamination par des substances à l'état nanoparticulaire. Le recours à un prestataire externe suppose que celui-ci prenne des précautions particulières et en garantisse le respect.

T22 : Même lorsque l'atelier n'est pas en dépression, prévoir un sas d'entrée / sortie pour prévenir les émissions et contaminations lors des circulations de personnels. Ce sas pourra en fonction des risques comporter des équipements tels que ceux décrits dans le chapitre 3.3 :

- dispositifs de lavage des chaussures ;
- nettoyage des tenues par soufflage en cabine avec récupération des poussières ;

¹² : voir certification Nano-CERT (INERIS-CEA) et les actions INRS ou AFNOR

- tapis piégeant au sol (à remplacer régulièrement et à traiter comme des déchets de substances).

Le sas pourra en fonction des risques être en surpression par rapport à l'atelier.

3.4.3 *Captation à la source*

La captation à la source suppose outre des moyens d'aspiration fixes et mobiles (manches « boa », rampes, anneau de pouyès, etc.) un confinement localisé qui en renforce l'efficacité¹³.

Toute captation nécessite, pour être environnementalement efficace, un dispositif terminal de filtration / traitement avec rejet externe aux locaux.

3.4.4 *Traitement de l'air extrait*

T23 : Les filtres à fibres HEPA 14 sont identifiés comme efficaces (NIOSH pour les bonnes pratiques de laboratoire, INRS) pour les substances à l'état nanoparticulaire dispersées ou agrégées.

Ces filtres peuvent être traités (caractères hydro- et / ou oléophobe, antistatique etc.).

Du fait du pouvoir colmatant des substances à l'état nanoparticulaire, des pré-filtres ainsi que le maintien d'une vitesse adaptée du flux d'air sont des conditions de l'efficacité dans le temps des filtres HEPA qui ont plutôt de la pertinence, à l'échelle industrielle, à être des traitements de finition (ex. : en aval d'un filtre électrostatique, filtre à manche, filtre en voie humide).

Sous ces conditions, avec un voire deux pré-filtres, des débits importants (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers m³/h) peuvent être traités avec une finition HEPA.

T24 : Le maintien de l'efficacité en exploitation de filtres de cette nature peut s'évaluer, outre la surveillance du différentiel de pression, par comptage de particules.

Derrière un filtre HEPA, la gamme du compteur est à adapter à la taille des particules les plus passantes, soit de l'ordre de la centaine à plusieurs centaines de nanomètres. C'est dans cet intervalle de granulométrie qu'un dysfonctionnement du filtre sera détecté.

Les compteurs de particules spécifiques à l'échelle nanométrique sont d'une mise en œuvre plus complexe que les compteurs classiques et ils ne seront pas nécessairement plus adaptés en usage industriel au regard des spécificités de la filtration HEPA¹⁴.

L'observation visuelle de l'encrassement d'une chambre à poussière située en aval du filtre de finition peut également s'envisager.

T25 : Pour éviter les émissions au changement des filtres, il existe des dispositifs dits « bag-in / bag out » qui permettent de positionner le filtre et de le retirer sans contact avec l'air de l'atelier. Le dispositif comprend un sac étanche qui se fixe sur le caisson du filtre lors de son positionnement et de son retrait et à travers lequel l'opérateur effectue les manipulations utiles.

¹³ : cf chapitre 3.4.2

¹⁴ : un filtre HEPA présente une efficacité qui s'infléchit pour les particules de l'ordre de 100 à 500 nanomètres. L'efficacité affichée par le fabricant – 99,995 % pour un HEPA 14- est celle obtenue dans cette gamme granulométrique. Lorsque la granulométrie croît ou décroît autour de cette gamme, l'efficacité du filtre augmente à nouveau. Pour donner une image, la courbe traduisant l'efficacité est une gaussienne renversée dont le pic (ici le creux) se situe dans la gamme de granulométrie la plus passante.

3.4.5 Points de vigilance et restrictions, alternatives

L'utilisation de filtres HEPA peut ne pas être possible dans certaines conditions particulières, notamment de température.

Dans ces cas, un questionnement sur l'efficacité comparée de la solution de substitution est pertinent.

A titre d'exemple, le projet NANOFLueGas¹⁵ montre des résultats encourageants obtenus sur filtres à manches en sortie d'incinération de déchets contenant des substances à l'état nanoparticulaire.

Des solutions industrielles peuvent aussi être trouvées au cas par cas (filtre en acier fritté en sortie d'un réacteur de craquage de l'éthylène, par exemple).

Un groupe de travail du comité européen de normalisation (CEN TC 195) s'intéresse d'une part aux méthodes de mesure de l'efficacité des média filtrants pour le cas des substances à l'état nanoparticulaire de forme sphérique (respectivement pour les gammes (3-30 nm et 20-500 nm) et, d'autre part à l'influence des paramètres extérieurs (température, pression, humidité, charge électrostatique) sur cette efficacité de filtration.

3.4.6 Considérations économiques

Dans le cadre d'une utilisation à échelle industrielle de filtres HEPA 14 en finition de traitement d'effluents contenant des substances à l'état nanoparticulaire, les données techniques et économiques suivantes ont été présentées (en valeurs approchées) dans un cas particulier :

- la fourchette de prix pour un filtre composite multi-étages est de 350 à 900 €/unité ;
- en moyenne le m² filtrant revient à 190 € et les débits traités par la chaîne de filtration sont dans une fourchette entre 2000 et 12000 m³/h, suivant le point de captation ;
- la fréquence de changement de filtres est très variable, d'annuelle à décennale suivant l'équipement, le point de captation et la fonction (filtration primaire ou de finition).

Questions réflexes ?

Une forme autre que pulvérulente pourrait-elle être utilisée ? Justification ?

Quelle stratégie de confinement l'exploitant a-t-il définie ? Et quelles techniques met-il en œuvre ?

Les points d'émission potentiels sont-ils sous captation ?

Vers quels dispositifs les flux captés sont-ils orientés ? L'efficacité de ce dispositif pour l'abatement de substances à l'état nanoparticulaire est-elle reconnue ou a-t-elle été évaluée ?

Peut-il y avoir transfert vers un autre compartiment environnemental ?

¹⁵ : **NANOFLueGAs (2011-2014)** : le projet porte sur la caractérisation et la réduction des émissions particulières issues de l'incinération de trois déchets contenant des nanomatériaux manufacturés et en particulier à l'évaluation du procédé d'épuration des fumées par filtre à manches.

3.5 Limiter les émissions dans l'eau

- Les émissions dans l'eau peuvent avoir pour origine :
- les eaux de process, en particulier si les substances sous forme nano sont mises en œuvre en voie liquide ;
 - les pollutions d'autres natures (retombées atmosphériques, résidus de nettoyage, etc.).

Pour les eaux de process, une épuration (station d'épuration interne ou externe, par exemple) avec fort taux d'abattement sera recherchée. Une attention particulière sera portée, par ailleurs, à l'impact des nanomatériaux sur les organismes vivants lorsque l'épuration prévoit une phase biologique.

Sans certitude sur l'absence d'effets adverses, la teneur la plus basse du rejet en substances à l'état nanoparticulaire est à rechercher, en prévoyant la destruction des boues par le traitement de déchets adapté¹⁶. Les exploitants sont ainsi invités à vérifier régulièrement, par prélèvement en amont et en aval de la station, que le taux d'abattement est aussi optimisé que possible.

En cas de traitement biologique, les exploitants sont invités à vérifier régulièrement le bon état de ce traitement biologique.

S'agissant des pollutions d'autre nature, les moyens de confinement et de limitation des émissions diffuses décrits dans la partie « Limiter les émissions dans l'air » participent également de la prévention de cette dernière catégorie d'émissions dans le milieu aquatique par retombées et entraînement des substances à l'état nanoparticulaire.

Les techniques et principes suivants sont par ailleurs recommandés :

T26 : Dans tous les cas, collecte séparée, au plus près des sources d'émission, des eaux susceptibles de contenir des substances à l'état nanoparticulaire (nettoyage, process...).

T27 : Destruction de ces eaux par le traitement de déchets adapté¹⁷. Cette option est la plus protectrice de l'environnement.

Le maintien d'un rejet d'eaux chargées en substances à l'état nanoparticulaire ne se justifie que lorsque l'option précédente, de destruction, a dû être écartée pour des raisons techniques ou économiques, les risques résiduels le permettant.

Questions réflexes ?

Les différents flux d'eaux contenant potentiellement les substances à l'état nanoparticulaire sont-ils identifiés ?

Ces effluents sont-ils séparés des autres, si les contraintes techniques et économiques le permettent ?

L'option « zéro rejets » est-elle possible et mise en œuvre ?

Si non, quel est l'exutoire, quel est le traitement ?

Une caractérisation des rejets finaux au regard de leur teneur en substances à l'état nanoparticulaire a-t-elle été réalisée ?

¹⁶ : cf. partie 5 relative aux déchets

¹⁷ : cf. partie 5 relative aux déchets

3.6 Prévention des risques accidentels

En plus d'un risque de pollution chronique, les manipulations et le stockage de substances à l'état nanoparticulaire impliquant des pulvérulents présentent également des risques de perte de confinement ou de déversement accidentel, et, pour les substances à l'état nanoparticulaire combustibles, des risques d'explosion, d'incendie, et d'auto-échauffement. Les risques d'explosion peuvent être amplifiés du fait de la surface spécifique plus importante des substances à l'état nanoparticulaire, et donc de leur plus grande sensibilité à l'inflammation. Les pertes de confinement ou déversements accidentels peuvent conduire à des expositions des populations ou des milieux naturels à des distances relativement importantes du fait de la pulvérulence élevée de certaines substances à l'état nanoparticulaire.

Il n'existe pas à ce jour de recensement de l'accidentologie spécifique à la mise en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire. Cependant, les premiers résultats des recherches sur l'accidentologie des pulvérulents existant industriellement à l'échelle nanométrique (noir de carbone, dioxyde de titane...) mettent en avant des similitudes avec l'accidentologie des matières pulvérulentes, à savoir les risques d'explosion et d'incendie ou de pertes de confinement ou déversements accidentels.

3.6.1 *Évaluation des risques*

Le risque d'explosion pour les substances à l'état nanoparticulaire sous forme de poudre doit être évalué spécifiquement au titre de la directive ATEX 1999/92/CE transposée, lorsqu'elles sont combustibles.

La caractérisation des propriétés d'inflammabilité et d'explosivité, nécessaire à l'évaluation du risque de formation et d'explosion d'ATEX, doit tenir compte du caractère nanoparticulaire de la substance. Celui-ci impose dans certains cas d'adapter les protocoles d'essai pour tenir compte de propriétés spécifiques comme la très faible densité de certaines substances à l'état nanoparticulaire sous forme pulvérulente ou leur réactivité au cours des phases de préparation des échantillons. L'adaptation des protocoles d'essai est actuellement en discussion dans le cadre des travaux du CEN TC 352.

Les travaux réalisés à ce jour montrent que la taille a une très forte influence sur l'énergie minimale d'inflammation. Des substances à l'état nanoparticulaire peuvent donc être beaucoup plus sensibles aux risques électrostatiques que des particules micrométriques, ce dont il faudra tenir compte en termes de prévention.

Le risque lié aux ATEX n'existe pas pour les particules non combustibles. Pour apprécier la combustibilité de la poudre, il est nécessaire de prendre en compte la nature chimique des particules sans oublier les éventuels additifs ou revêtements qui peuvent rendre combustible une poudre qui ne l'était pas initialement (ex. revêtement polymère sur un oxyde métallique).

Concernant le risque de perte de confinement ou de déversement accidentel, il n'existe pas de cadre réglementaire spécifique. Ce risque peut être apprécié, par exemple dans le cadre de l'étude de dangers pour les installations soumises à l'obligation de réalisation d'une telle étude, en fonction des caractéristiques avérées ou suspectées de la substance à l'état nanoparticulaire (par ex. la toxicité) sur la base d'une démarche similaire à celle mise en œuvre pour les autres substances. Celle-ci inclut alors une analyse de risques afin d'identifier les scénarios potentiels de perte de confinement ou de déversement, les mesures de maîtrise des risques appliquées et les conséquences potentielles des accidents associés à ces scénarios. A l'heure actuelle, le manque de valeurs toxicologiques de référence rend cependant la détermination de distances d'effet toxique difficile. L'analyse des effets thermiques et de surpression sera, au final, plus simple. Dès lors, l'évaluation quantitative des risques ne sera pas recherchée, en l'absence de valeurs de référence en matière de toxicité. Cette démarche inclura essentiellement une analyse de risques afin d'identifier les scénarios potentiels de perte de confinement ou de déversement, les mesures de maîtrise des risques appliquées et les conséquences potentielles des accidents associés à ces scénarios, qui ne seront appréciés que d'un point de vue qualitatif.

3.6.2 Prévention des risques

L'entretien et la maintenance périodique des équipements et des installations minimisent des risques d'interruptions non planifiées, de dysfonctionnement et d'accidents, notamment de perte de confinement ou de déversement accidentel.

Avant de procéder à toute opération d'entretien ou de maintenance, il convient :

- d'isoler et nettoyer si besoin le lieu d'intervention et les équipements concernés ;
- d'organiser la gestion des effluents qui seront collectés au cours des opérations de maintenance (liquides, solides, déchets...) ;
- de s'assurer du respect des conditions d'interventions liées à la sécurité du travail (qui ne font pas l'objet de ce guide).

En complément des opérations courantes de maintenance, des procédures d'intervention lors de pertes de confinement et de déversements accidentels doivent être rédigées et diffusées auprès des opérateurs. Des scénarios d'incidents et d'accidents doivent être définis et des exercices périodiques mis en place si nécessaire. Conduire une analyse de chaque accident et incident permet de prendre les mesures de prévention et d'éviter qu'il ne se réitère. A défaut de connaissances des distances d'effet des accidents, ces procédures et exercices visent à mettre fin au plus tôt aux émissions et à récupérer les matières épandues.

La démarche de prévention consiste alors à :

- supprimer ou substituer les produits ou procédés dangereux (inertes, supprimer les sources d'inflammation etc.) ;
- réduire les quantités de substances à l'état nanoparticulaire en présence ;
- limiter les opérations susceptibles de générer de la poussière ou des aérosols ;
- nettoyer régulièrement par aspiration les équipements, les sols et les surfaces de travail afin d'éviter tout dépôt et toute accumulation de substances à l'état nanoparticulaire pouvant être remis en suspension dans l'atmosphère ;
- limiter la formation de charges électrostatiques notamment en reliant les éléments conducteurs des équipements utilisés à la terre, et en utilisant des matériels antistatiques (ex. big-bags de type C) et isoler les sources d'énergie ;
- utiliser, dans les zones ATEX, des appareils et systèmes de protection conformes aux exigences de la directive 2014/34/UE ;
- protéger les équipements contre les conséquences d'une explosion interne, en tenant compte éventuellement des caractéristiques des substances à l'état nanoparticulaire (par ex. la toxicité) dans la définition des dispositifs de protection ;
- procéder à une maintenance régulière des installations afin d'éviter toute perte de confinement accidentelle ;
- former le personnel à la sécurité des opérations mettant en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire afin de réduire le risque de déversement ou de perte de confinement accidentelle ;
- prévoir des moyens de détecter et d'interrompre une éventuelle fuite ;
- prévoir des moyens adaptés pour l'extinction d'un éventuel incendie ;

- prévoir des procédures d'intervention en situation d'urgence incluant l'alerte et l'information de secours, la protection des travailleurs et des populations, la maîtrise du scénario accidentel, le nettoyage et la remise en service.

3.6.3 *Points de vigilance et restrictions*

La toxicité spécifique de nombreuses substances à l'état nanoparticulaire est encore mal connue. Les conséquences d'une perte de confinement accidentelle sont difficiles à apprécier. Ainsi, l'application de la méthodologie prévue dans la circulaire du 10 mai 2010 récapitulant les règles méthodologiques applicables aux études de dangers peut se révéler délicate.

Pour les poudres à résistivité moyenne ou forte, l'accumulation de charges électrostatique est à considérer (cas de nombreuses poudres organiques)¹⁸. Le risque électrostatique doit être évalué spécifiquement au titre de la directive ATEX 1999/92/CE. Les charges électrostatiques peuvent en effet s'accumuler sur les matériels électriques ou non électriques, à l'instar de tous autres éléments isolants ou conducteurs de l'installation. Afin de limiter la formation d'étincelles d'origine électrostatique, il est préconisé d'assurer l'équipotentialité et la mise à la terre de l'ensemble des parties conductrices de l'installation, en particulier celles où des pulvérulents combustibles sont mis en œuvre (au poste de dépotage et de transfert). Cela pourra être effectué au moyen de tresses conductrices solidaires des équipements et démontables uniquement à l'aide d'outils. Afin d'éviter ce risque électrostatique lorsque les contenants sont en cours de vidange¹⁹, il est donc important d'utiliser des systèmes de mise à la terre statique.

Dans le cas des particules combustibles, il faut être attentif aux problèmes d'auto-échauffement en cas d'arrêt prolongé ou d'échauffement par frottement mécanique. La sensibilité de la substance aux phénomènes d'auto-échauffement peut être caractérisée par des essais spécifiques. Si celle-ci est élevée, il convient d'ajuster les dimensions et températures de stockage en deçà des dimensions et température critiques, de prévoir des moyens de détection d'un auto-échauffement, et prévoir éventuellement des moyens d'inertage.

Les moyens d'extinction doivent aussi tenir compte des spécificités des substances à l'état nanoparticulaire. Certaines nanoparticules métalliques, par exemple, peuvent réagir fortement avec l'eau en dégageant de l'hydrogène.

Le transport pneumatique de poussières combustibles génère des risques d'explosion. En particulier, ceux-ci se présentent lors des démarrages et des arrêts des installations, alors que les concentrations sont, temporairement au moins, explosives avec remise en suspension brutale des poussières. L'électricité statique y constitue une source d'inflammation possible, qu'il faut donc étudier et maîtriser spécifiquement. Il convient aussi de fixer les paramètres de procédé, débit de pulvérulents et de flux de transport, phases d'injection, etc. de façon à minimiser les périodes au cours desquelles une atmosphère explosive est présente.

Pour minimiser le risque de perte de confinement au cours du transport pneumatique, le transport en dépression (aspiration) est préférable au transport en surpression (soufflage).

Pour le transport mécanique de poussières combustibles, il est souhaitable qu'un dispositif d'isolement empêchant la propagation d'une explosion soit utilisé à l'instar des techniques mises en œuvre dans certains silos.

Enfin, la vérification et le nettoyage des conduits doivent être effectués périodiquement.

Questions réflexes ?

La configuration des installations est-elle compatible avec la maintenance et les règles de sécurité ?

Des procédures de gestion des situations accidentelles existent-elles ?

¹⁸ : en référence au guide UTE C23-597

¹⁹ : opération décrite dans le chapitre 4.2

Quelle est la justification de l'application de la démarche de prévention ?

Les installations sont-elles propres (absence de poussière) ?

Le risque ATEX spécifique est-il identifié et maîtrisé ?

4 Techniques spécifiques pour certaines étapes-clés

Ce chapitre expose les procédés les plus courants issus de techniques utilisables déjà mises en œuvre pour les pulvérulents dans de nombreuses industries lors des opérations de déconditionnement, les opérations de transfert entre les différentes opérations de transformation, et les opérations de conditionnement des substances à l'état nanoparticulaire. Il décrit également des moyens de maîtrise des risques pouvant être mis en place à l'occasion de ces opérations.

Le risque principal associé devant être maîtrisé est la dispersion et la mise en suspension des poudres dans l'air, mais il ne faut pas négliger le risque de dispersion dans l'eau et le sol. Cela implique en conséquence des expositions pour les travailleurs, mais également pour l'environnement, et les populations à proximité des installations.

Il est également nécessaire de prendre en compte la gestion des régimes transitoires : les phases de démarrage, d'arrêt, de chargement de séries, de maintenance et de nettoyage. Ces opérations induisent des ouvertures et fermetures régulières des équipements. Des dispersions de produits peuvent apparaître plus facilement par perte d'étanchéité des systèmes, d'où l'importance d'élaborer des plans de prévention, d'utiliser des équipements de protection individuelles, et de définir des modes opératoires.

Compte tenu des nombreuses inconnues liées aux effets potentiels des substances à l'état nanoparticulaire, il importe de limiter au maximum les dispersions par des mesures de protection et prévention lors d'opération de conditionnement / transfert et déconditionnement (principe ALARP). Des mesures de sécurité peuvent être intégrées aux différents procédés afin d'éviter la mise en suspension des substances à l'état nanoparticulaire et de limiter leur dispersion par des systèmes de confinement et de captation des poussières émises.

4.1 Forme des substances à l'état nanoparticulaire

4.1.1 Description

Comme indiqué à plusieurs reprises dans ce guide, la dispersion aérienne des substances à l'état nanoparticulaire est à limiter autant que possible, autant dans l'environnement extérieur de l'entreprise que dans son enceinte.

T28 : une étude comparative permettant le choix de l'état de la substance mise en œuvre (favoriser la forme matricée ou suspension liquide etc.) peut être menée avec les fournisseurs. Cette étude peut utilement inclure une réflexion sur l'optimisation des procédés afin de manipuler les quantités de substances à l'état nanoparticulaire les plus faibles possibles, et éliminer ou limiter certaines opérations critiques favorisant leur remise en suspension. Une approche technico-économique sans formalisation excessive est envisageable afin de réaliser ce type d'étude.

Le choix des contenants selon les critères décrits au chapitre 4-4 peut utilement compléter cette étude.

4.1.2 Performance attendue

Mener ce type d'étude en fonction du procédé, des installations et équipements en place sur le site permet notamment :

- une amélioration du confinement dans les phases du procédé pour lesquelles cela est pertinent;
- une modification de l'état et de la matrice des substances à l'état nanoparticulaire qui sont mises en œuvre en fonction des équipements présents sur le site et de la qualité attendue pour la production ;
- la prise en compte d'éventuelles contraintes des utilisateurs aval / clients.

4.1.3 Points de vigilance et restrictions

Dans le cas d'emploi de substances à l'état nanoparticulaire en suspension liquide plutôt qu'en poudre ou matricées, il est recommandé de s'assurer de l'absence de transfert du risque lié à la création d'aérosols.

Les limites techniques sont liées à la viscosité recherchée dans le procédé pour l'intrant considéré, ou à la diversité des types d'application qui impliquent des solvants ou des additifs différents pour la mise en suspension liquide. Ces applications peuvent également modifier les propriétés des substances à l'état nanoparticulaire et influencer sur la qualité de la production.

La forme matricée peut présenter le risque de remise en suspension de substances à l'état nanoparticulaire sous forme pulvérulente lors d'actions mécaniques (découpe, broyage etc.).

D'autre part, l'utilisateur ne peut pas toujours négocier aisément avec son fournisseur (faible quantité d'achat par exemple).

4.1.4 Considérations économiques

Questions réflexes ?

Une démarche de substitution de la forme nanoparticulaire existe-t-elle ?

Les critères considérés sont-ils pertinents (approche technico-économique / principe ALARP) ?

Les fournisseurs ont-ils été questionnés ? Ont-ils donné suite ?

4.2 Précautions lors du déconditionnement ou conditionnement²⁰

Les procédés de conditionnement et de déconditionnement posent intrinsèquement, des problèmes d'émission de poussières qui sont limités ou évités par des barrières physiques telles que le confinement. Ces opérations doivent faire l'objet d'analyses de risques visant à identifier les mesures de prévention par rapport à l'événement redouté qui est la perte de confinement. A titre d'exemple, les principaux défauts qui auront pour conséquence la mise en suspension de substance à l'état nanoparticulaire sont la fuite du contenant, la chute du contenant ou la perte de confinement sur le procédé de conditionnement / déconditionnement. Les causes potentielles de perte de confinement lors de ces opérations sont détaillées dans les nœuds papillons de l'annexe 2.

4.2.1 Description

Différents procédés industriels sont utilisés pour les opérations de déconditionnement et de conditionnement, manuels, semi-automatiques et automatiques.

4.2.1.1 Phases de conditionnement

On distingue plusieurs machines d'emballage et de conditionnement : les ensacheuses, empaqueteuses, lignes d'emballage automatisées, etc. Ces machines mettent en jeu des procédés automatisés ou semi-automatisés.

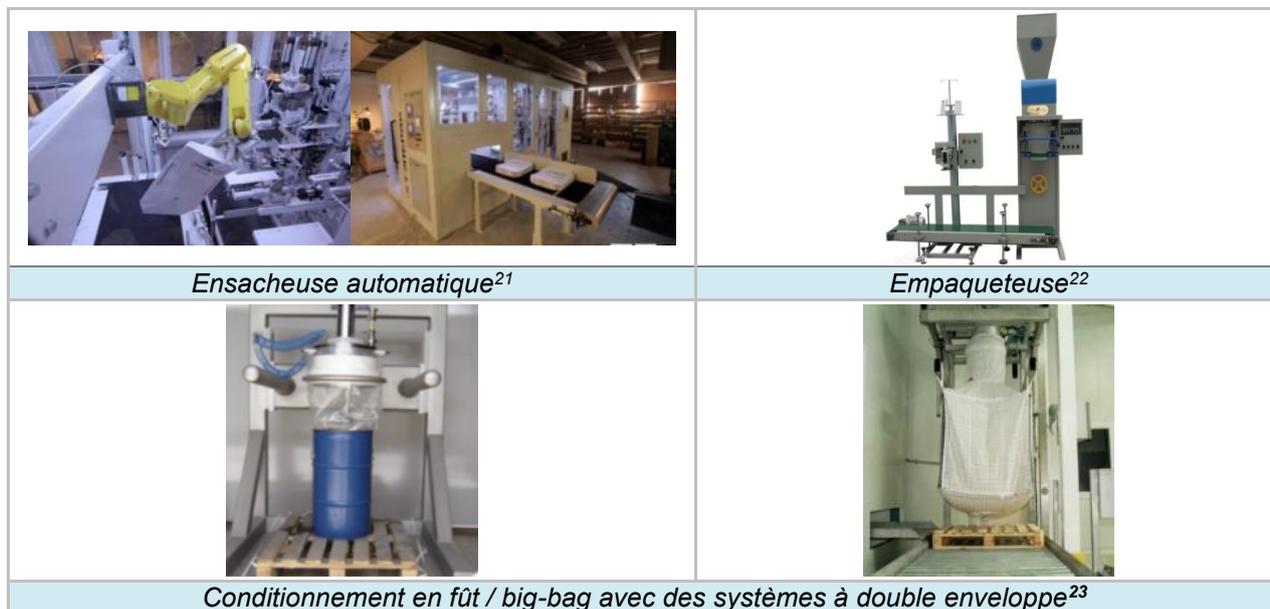


Figure 1 : Exemples de procédés de conditionnement automatiques et semi-automatiques

Il existe des solutions intégrées à la conception des machines d'emballage et conditionnement pour réduire les émissions de substances à l'état nanoparticulaire. Deux approches peuvent être envisagées :

²⁰ : Source : Rapport 2014 - INERIS DRA-95 Livrable D4 Ensachage : Procédés et risques associés.

²¹ : <http://directindustry.fr/>

²² : <http://fertilizermachines.com>

²³ : <http://www.palamaticprocess.fr/> (fût) et <http://www.iteks.fr/dosage-bigbag.htm> (big bag)

- prévenir la mise en suspension des substances à l'état nanoparticulaire au moyen d'un système réduisant l'émissivité des pulvérulents tel que le désaéragé ;
- éviter la dispersion après la mise en suspension par des systèmes de confinement et captation des poussières émises.

T29 : Le désaéragé consiste à compacter la poudre pour augmenter le poids de matières contenues dans un contenant donné. L'opération consiste à introduire dans le contenant, avant la chute du produit, des cannes en matériaux poreux. Mises en forte dépression, elles vont aspirer l'air contenu dans le produit. L'effet de chasse est évité et l'émission de particules très réduite.

Cette technique utilisable est particulièrement adaptée aux substances à l'état nanoparticulaire qui sont généralement de très faible densité apparente.

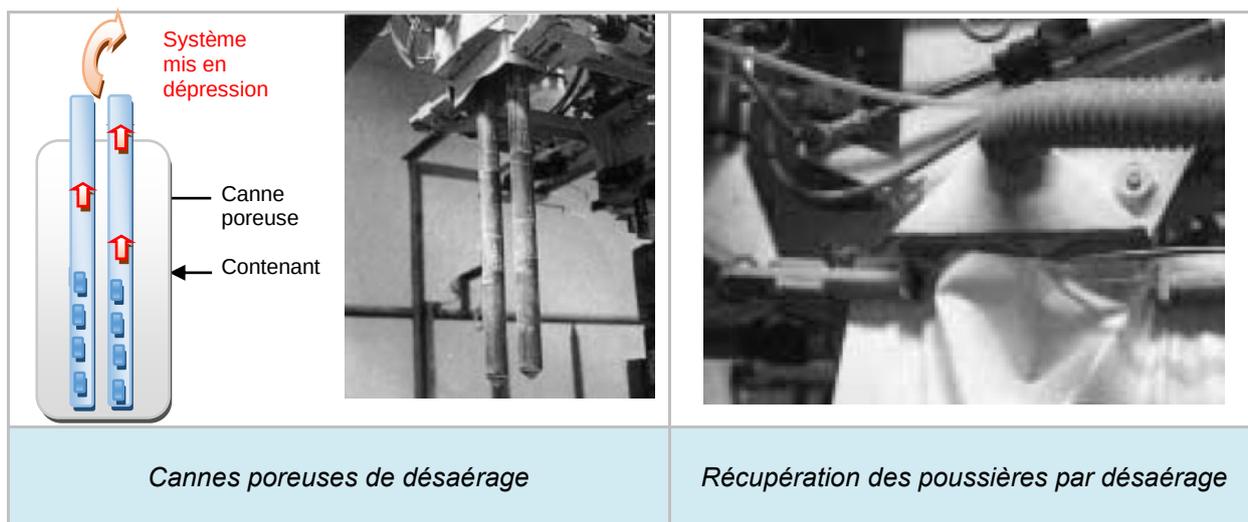


Figure 2 : Exemples d'un procédé de désaéragé et de récupération des poussières

T30 : Couplées, les techniques utilisables de confinement et de captation permettent de limiter la formation d'une atmosphère explosive, et la dispersion dans l'air de poudres. Le captage à la source permet de capturer les poussières générées pendant l'ensachage. Le confinement est principalement localisé autour de la tête de chargement pendant le remplissage mais peut également être positionné autour du contenant, via une ensacheuse automatique permettant le confinement complet de l'ensachage.

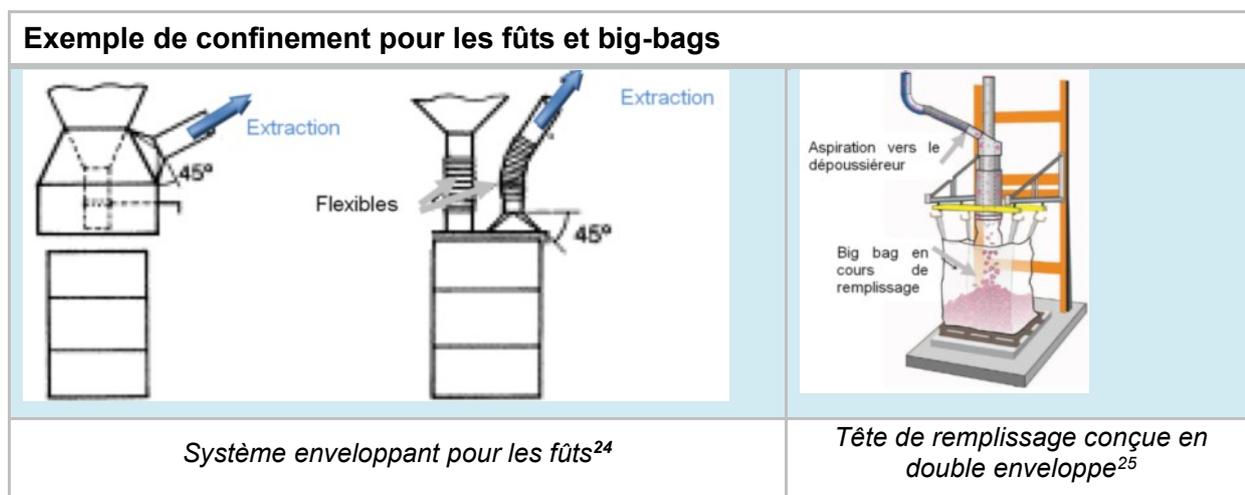


Figure 3 : Exemples de solutions techniques par des systèmes de confinement et de captage

²⁴ : guide pratique de ventilation N° 17 - Emploi des matériaux pulvérulents- Ed 767- Mars 2004

²⁵ : <http://www.iteks.fr/dosage-bigbag.htm>

T31 : Sur le même principe, une solution technique utilisable pour le conditionnement en camion consiste à stocker les substances à l'état nanoparticulaire dans un silo en hauteur, avec une trémie en partie basse. Le camion peut ensuite se positionner sous la trémie pour être rempli directement par le haut avec un confinement de la tête de chargement, couplé à un système d'aspiration des poussières.

4.2.1.2 Phases de déconditionnement

Les opérations de vidange des contenants mettent également en œuvre des pratiques et des équipements variés mettant en jeu des procédés manuels ou automatisés.

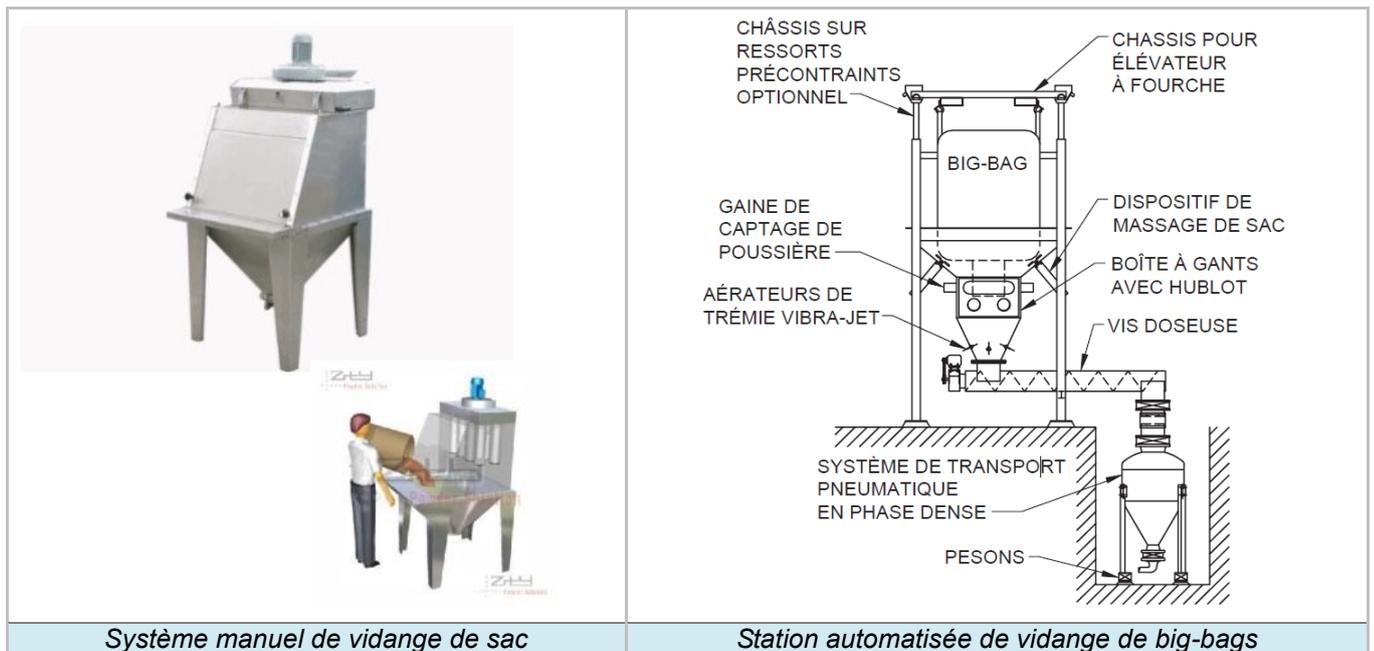


Figure 4 : Exemples de différents procédés de déconditionnement manuels et automatisés

Des solutions techniques avec des systèmes d'encoffrement et de captation des poussières émises sont utilisées à la fois pour le déconditionnement manuel et automatisé.

T32 : Une technique de déconditionnement automatique de sacs qui ne dispose pas de système d'ouverture propre consiste à ouvrir les sacs de manière automatique avec une lame de coupe. Les pulvérulents tombent ensuite directement sur les équipements de transfert ou les réservoirs à approvisionner. Les sacs récupérés sont empilés. Un dispositif de ventilation est nécessaire au niveau du basculement du sac dans la machine et à l'aplatissement du sac vidé pour limiter l'émission de poussières en vue d'éviter le risque d'atmosphère explosive.

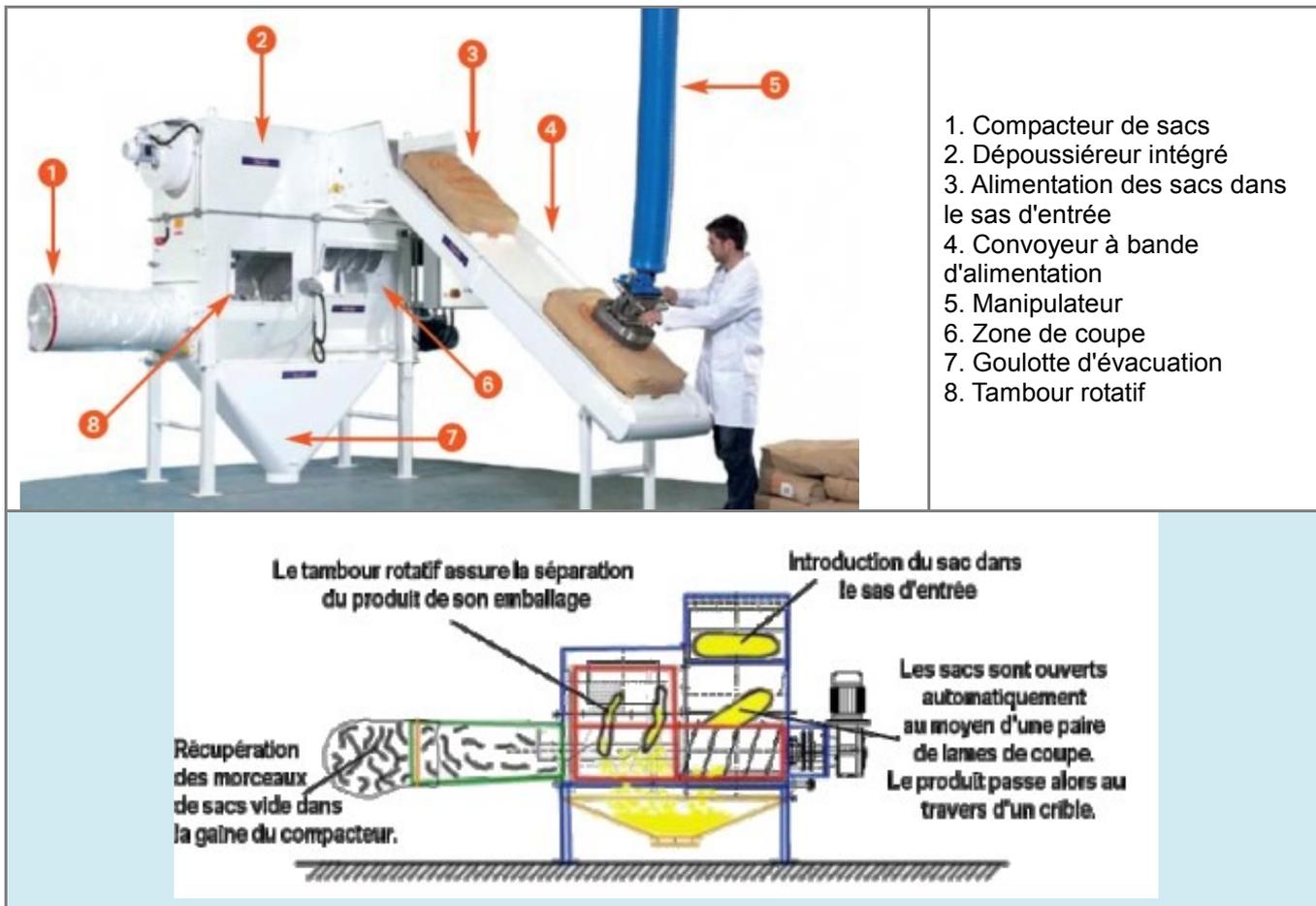


Figure 5 : Déversement des substances à l'état nanoparticulaire en sac²⁶

T33 : Concernant le déconditionnement partiel, une technique utilisable lors du prélèvement d'une substance à l'état nanoparticulaire contenue dans des sacs consiste à refermer le sac entamé en col de cygne, avant de le placer dans une double sache en plastique, ou dans un fût fermé hermétiquement pour le stockage.

T34 : Au déchargement dans des cuves, des réacteurs ou des récipients cylindriques tels que les fûts, l'utilisation d'un anneau de Pouyes permet d'aspirer l'air par une fente périphérique pour créer un rideau d'air. Ce rideau d'air entraîne ainsi les particules vers un système de récupération. Cette captation au plus près de la source d'émission préserve ainsi les opérateurs, mais également l'environnement du poste de travail, et donc des poussières susceptibles d'être entraînées dans l'environnement. Afin d'éviter les contaminations croisées, leur conception permet un démontage aisé facilitant le nettoyage.

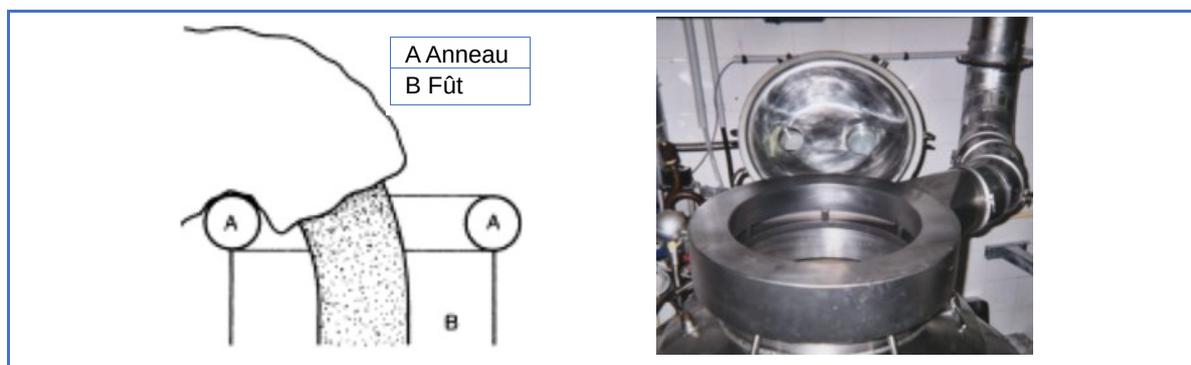


Figure 6 : Anneau aspirant

²⁶ : <http://www.palamaticprocess.fr/>

T35 : Pour le déconditionnement par gravité, une technique utilisable consiste en l'utilisation de vannes double papillon. Cette technique est utilisée dans la plupart des industries nécessitant un haut niveau de protection du produit ou des opérateurs qui les manipulent. La section inférieure est positionnée sur la partie fixe de l'installation. La bride supérieure est fixée par un collier à un contenant mobile tel qu'un sac ou un container, et comprend un obturateur mécanique qui prévient l'ouverture. Un dispositif de sécurité empêche l'ouverture de l'obturateur si les deux extrémités sont séparées ou ne sont pas correctement fixées. L'utilisation de vannes de transfert spécifiques permet, dans certains cas, de minimiser voire de supprimer la génération de substances à l'état nanoparticulaire dans l'air ambiant.

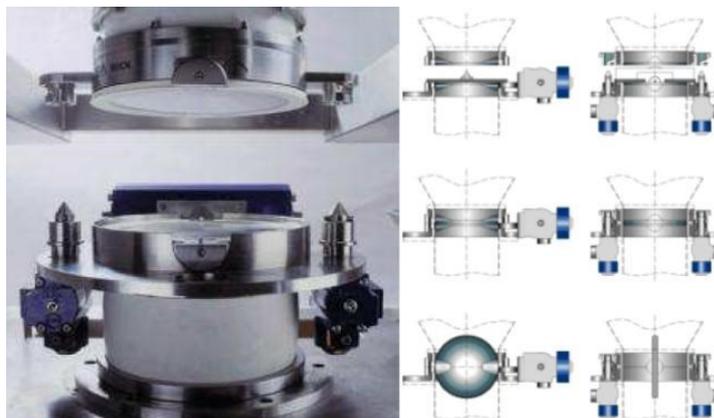


Figure 7 : Vanne double papillon²⁷

4.2.2 Performance attendue

La performance sera très variable en fonction du process.

4.2.3 Points de vigilance et restrictions

L'automatisation maximale du conditionnement et du déconditionnement peut rencontrer des limites lorsque les substances à l'état nanoparticulaire ont des caractéristiques physiques particulières (notamment collantes) ralentissant, voire empêchant ainsi les transferts de matières d'un contenant à un autre.

4.2.4 Considérations économiques

Le coût sera très variable en fonction du process.

Questions réflexes ?

Le système de conditionnement / déconditionnement est-il lui-même confiné ?

Sinon, le système est-il couplé à un système de captation des poussières ?

Comment sont traitées les poussières captées ?

²⁷ : nanocyl recommendation data sheet : occupational handling guideline with NC7000 TM carbon nanotubre - Ref : NANOCYL 2013

4.3 Précautions lors des transferts

Tout comme les opérations de conditionnement / déconditionnement décrites précédemment, les opérations de transfert présentent également des risques de perte de confinement comme des fuites au niveau des filtres ou encore des fuites au niveau des systèmes de transferts. Les causes potentielles de perte de confinement lors de ces opérations sont détaillées dans les nœuds papillons de l'annexe 2.

4.3.1 Description

Les différents procédés de l'industrie sont reliés entre eux par des systèmes de manutention des substances à l'état nanoparticulaire. Les deux principaux systèmes de transferts de produits en vrac sont :

- le transport pneumatique ;
- le transport mécanique.

Au niveau des équipements de transport, les émissions de pulvérulents se situent généralement aux points de jonction entre deux systèmes de transport, au niveau des coudes sur les canalisations, aux points d'alimentation, de filtration et de réception du produit. Ces dispersions peuvent être dues à des fuites par défaut ou perte d'étanchéité en fonctionnement normal ou lors des phases de redémarrage, ou aux colmatages des filtres ou des tuyauteries de transport.

4.3.1.1 Le transport pneumatique

Le transport pneumatique consiste à effectuer les opérations de transfert à l'aide d'appareils dont le principe est basé sur l'entraînement d'un produit solide en vrac au moyen d'un courant gazeux dans une conduite étanche.

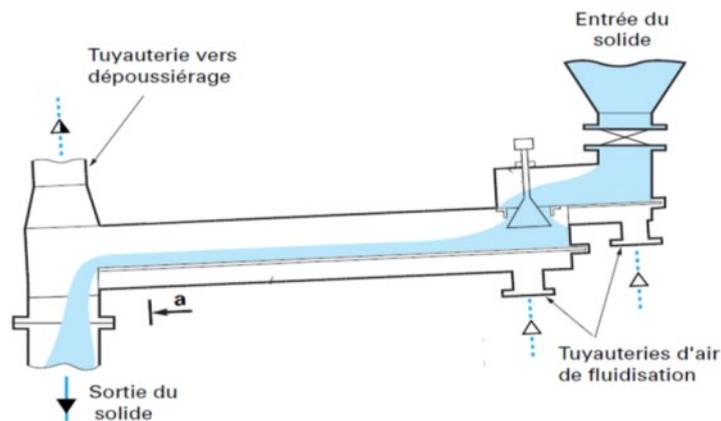


Figure 8 : Exemple de transporteur pneumatique²⁸

²⁸ : manutention pneumatique de produits en vrac par Thierry DESTOOP, Techniques de l'Ingénieur, référence : AG7510, Date de publication : 10 oct. 2013

Le transport pneumatique se décompose en trois grandes familles :

les transports en phase diluée	vitesse du gaz élevée : 15 à 35 m/s	faible concentration
les transports en phase dense continue	vitesse du gaz moyenne 8 à 15 m/s	concentration moyenne
les transports en phase dense discontinue	vitesse du gaz faible	forte concentration

Tableau 2 : Différentes familles du transport pneumatique ⁸

La manutention pneumatique permet de réaliser l'ensemble des opérations de manutention à des débits pouvant varier de quelques centaines de kilogrammes à plusieurs dizaines de tonnes, voire plusieurs centaines de tonnes à l'heure dans le cas de déchargement de bateaux.

T36 : Les systèmes de vrac pulsé ou à « lit fluidisé » aéroglossière permettent le transfert de pulvérulents avec des débits adaptés et sans émission de poussière. Ce sont des systèmes fermés, équipés d'un procédé de désaéragage par des filtres. Ils ne nécessitent donc pas de système de captation localisé.

T37 : Certains systèmes de transport pneumatique en phase dense permettent de convoier des produits dans des canalisations à vitesse plus réduite, mais en quantités plus importantes. Lorsque la pression tombe en dessous d'une certaine valeur, des buses d'air d'appoint réinjectent de l'air comprimé en des points choisis de la canalisation de transport. Un tel système économe en air comprimé provoque moins d'usure des canalisations, moins de fragmentation des produits et accepte des arrêts de l'installation « tuyauteries pleines ».

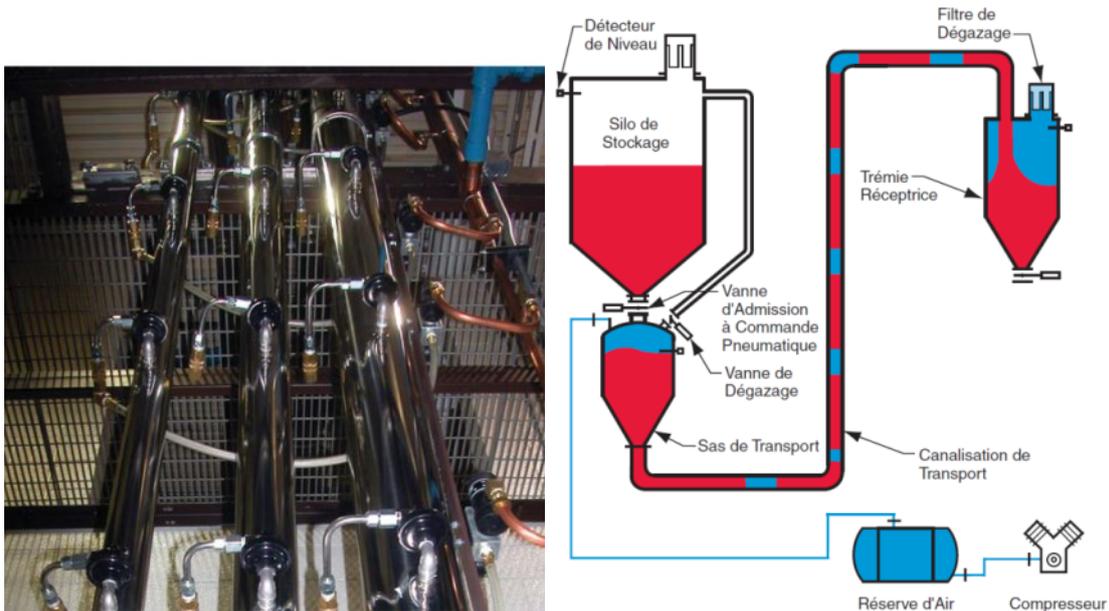


Figure 9 : Transport pneumatique en phase dense²⁹

4.3.1.2 Le transport mécanique

Le transport mécanique de produits en vrac est possible par des méthodes et des appareils très variés.

²⁹ : <http://www.dynamicair.com>

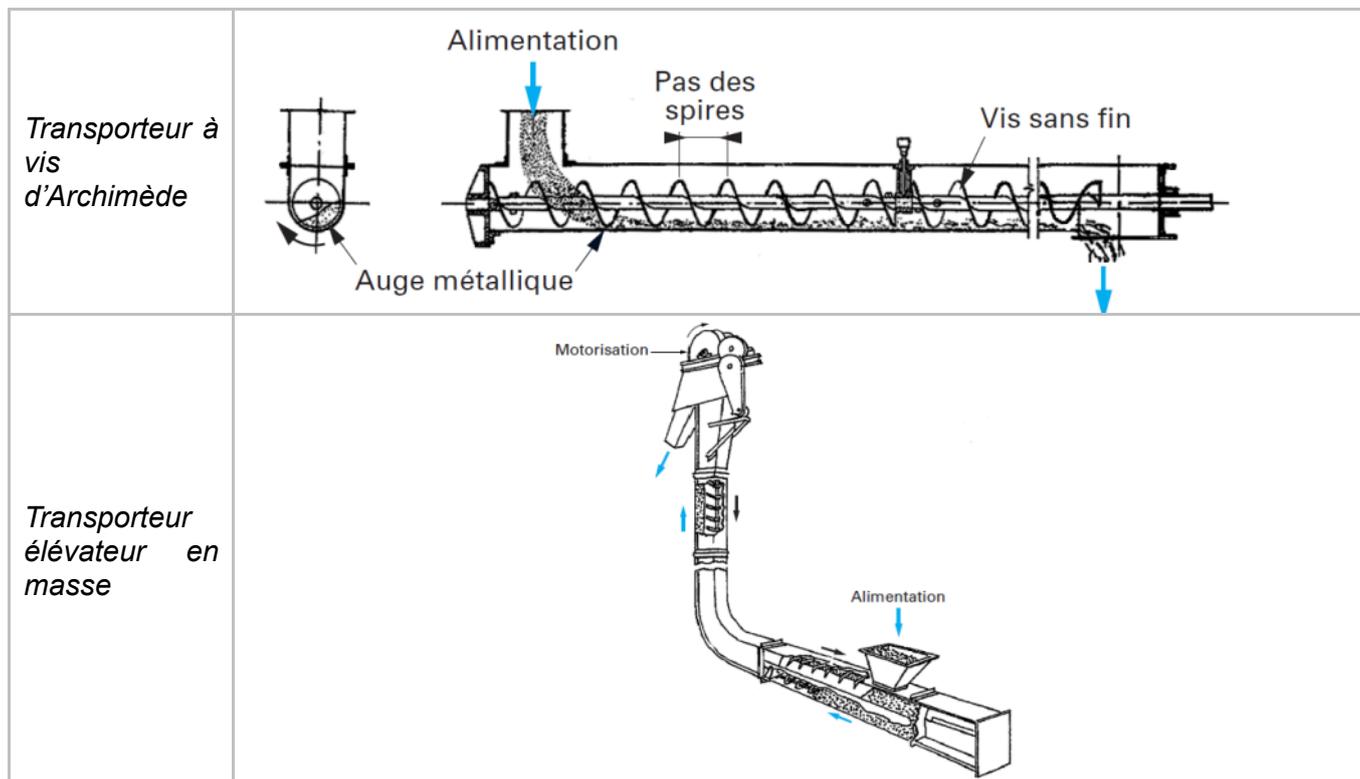


Figure 10 : Exemple de transporteurs mécaniques³⁰

T38 : Le transport en conduite hermétique sans mouvement d'air est une canalisation dans laquelle le produit est élevé par le mouvement d'un rotor en forme de vis d'Archimède. En règle générale, ce type de système est rigide. Il a l'avantage d'éviter, par faible vitesse de rotation, de mettre l'air en mouvement et les particules en suspension.

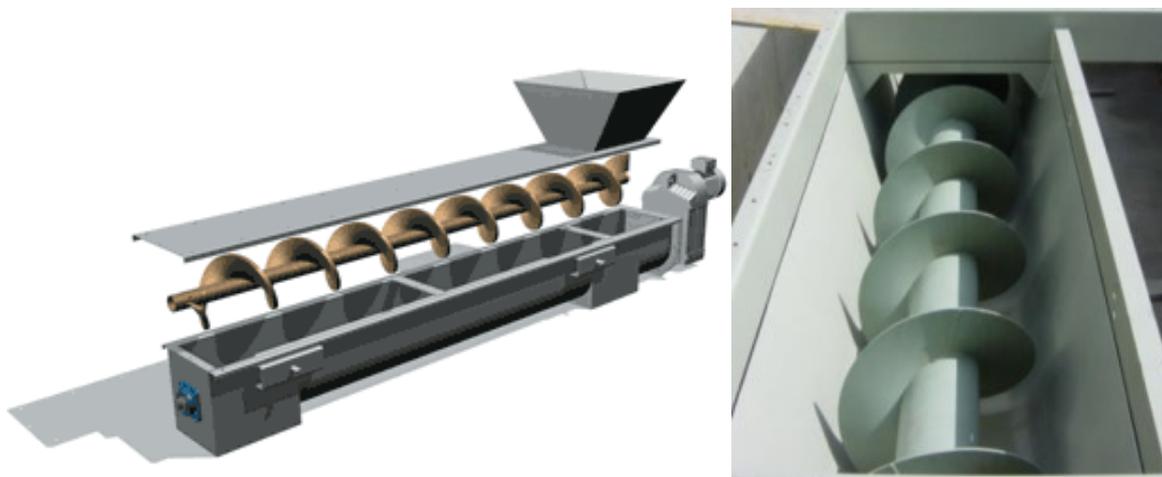


Figure 11 : Transport par vis d'Archimède³¹

T39 : Les dispositifs à spirale se rattachent au même type de système de relevage. Ils comportent une spirale de forme adaptée au produit, complétée dans certains cas par un « noyau » fixe. L'ensemble tuyauterie-noyaux-spirale peut présenter une certaine souplesse et être réalisé en matériau semi-rigide, ce qui facilite son installation.

³⁰ : manutention mécanique continue de produits en vrac par Claude SAUDEMONT, Techniques de l'Ingénieur, référence : AG7511, Date de publication : 10 juil 2002

³¹ : <http://www.satilconcept.com/> et <http://www.spiralengineering.com>

T40 : Contrairement aux bandes de transport traditionnelles qui présentent l'inconvénient de véhiculer le produit à l'air libre et font courir le risque d'une dispersion par les courants d'air, des versions améliorées permettent un transport sous système intrinsèquement fermé. Par un jeu de galets appropriés, la bande transporteuse est repliée sur elle-même pendant la majeure partie de son déplacement et se présente donc sous la forme d'une conduite fermée.

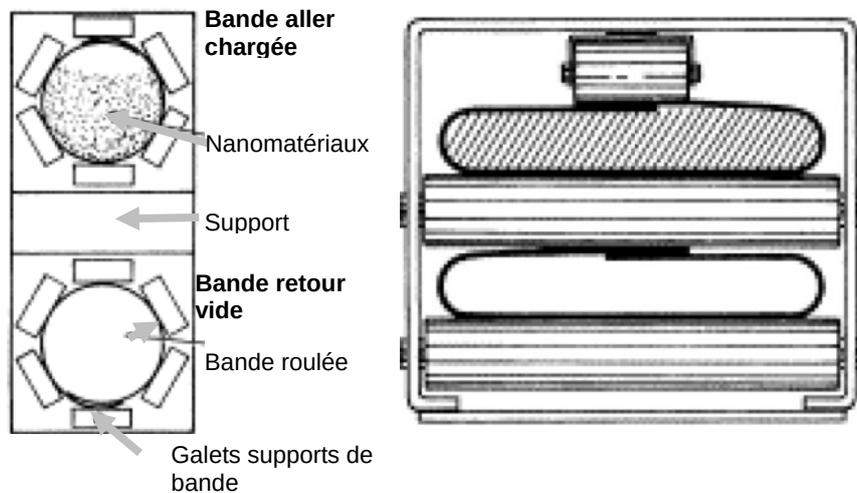


Figure 12 : Coupe schématique d'un convoyeur à bande roulée³²

Deux familles principales se rencontrent :

- les bandes roulées avec recouvrement des bords ;
- les bandes formant une poche, leurs bords rapprochés étant solidaires de câbles ou de talons renforcés qui assurent leur maintien et leur guidage.

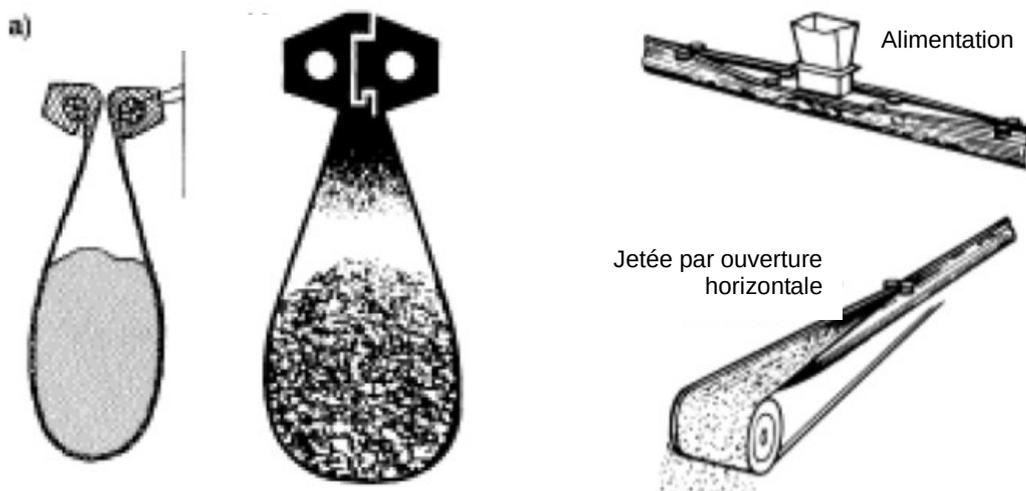


Figure 13 : Coupes schématiques de convoyeurs à bandes avec bords²⁸ rapprochés et à bandes fermées²⁸

Avec ces systèmes fermés, il n'y a pas d'émission de poussières dans l'atmosphère au cours du transport en fonctionnement normal.

³² : guide pratique de ventilation N° 17 - Emploi des matériaux pulvérulents- Ed 767- Mars 2004

T41 : Pour assurer un captage efficace des particules émises lors du transport sur des bandes transporteuses ordinaires avec des chaînes à godets, il est possible d'encoffrer les rouleaux de renvoi aux points de chute sur une longueur comprise entre 2 et 3 m. Cela permet ainsi d'assurer une étanchéité au niveau d'un raccord entre deux bandes transporteuses.

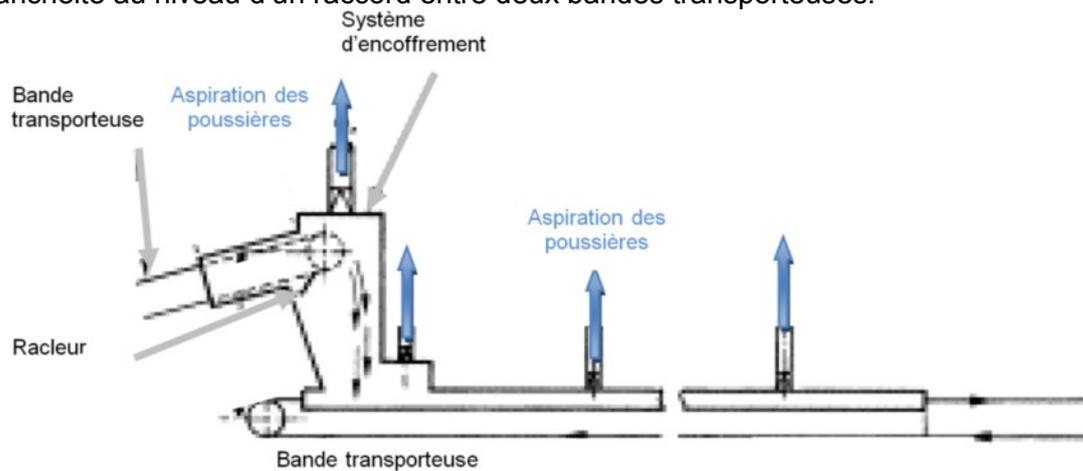


Figure 14 : Système de captage appliqué à la jonction de deux transporteurs à bande ³²

4.3.2 Performance attendue

La performance attendue sera très variable en fonction de la longueur du parcours, du nombre de coudes et d'autres facteurs similaires.

4.3.3 Points de vigilance et restrictions

Les systèmes pneumatiques impliquent un flux de gaz de transport devant être traité avant le rejet ou pouvant être recyclé. Dans la mesure du possible, ce flux de gaz de transport devant être traité sera donc limité. Pour cela préférer les transports en phase dense au transport en phase diluée.

Quant au transport de poussières particulièrement dangereuses (inflammabilité ou combustibilité fortes) sous gaz inerte, il se heurte à de grandes difficultés notamment en raison des quantités de gaz nécessaires.

Par ailleurs, lors des opérations de maintenance, le risque de mise en suspension des poudres est à prendre en compte, principalement lors des ouvertures des systèmes d'encoffrement.

Il est à noter que le confinement lors des transferts est susceptible de réchauffer le produit, ou du moins, de limiter son refroidissement, là ou auparavant, l'opération de transfert correspondait au temps de refroidissement du produit. Le confinement lors de cette opération ne doit pas influencer la qualité finale du produit.

La mise sous filtration des points de purge du circuit de transport permet de compléter l'étanchéité.

4.3.4 Considérations économiques

Le coût sera très variable en fonction de la longueur du parcours, du nombre de coudes et d'autres facteurs similaires.

Questions réflexes ?

L'opération de transfert est-elle réalisée sous confinement ?

Sinon, le système est-il équipé d'un système de captation des poussières ?

Comment sont traitées les poussières captées ?

4.4 Choix des contenants utilisés pour le conditionnement

L'emballage est destiné à contenir et à protéger les marchandises allant des matières premières aux produits finis. Il permet leur traçabilité, leur stockage et leur transport entre les différentes étapes de production et jusqu'à leur consommateur final. Le mieux est qu'il soit adapté à la demande des clients en premier lieu, mais il doit également constituer un point clé pour minimiser les risques de dispersion.

En fonction de son usage et du produit qu'il devra contenir, il peut prendre différentes formes (fûts, sacs, bidons, etc.), être réalisé à partir de différentes matières comme le papier, le tissu, le métal, le cartons, le bois, ou le verre, et être muni de différents accessoires tels que les systèmes de bouchage, de préhension ou de protection.

4.4.1 Description

Les substances à l'état nanoparticulaire produites ou transformées sous forme de poudres sont souvent conditionnées en sacs, en fûts ou big-bags.



Figure 15 : Exemples de différents emballages pouvant contenir des substances à l'état nanoparticulaire ³³

T42 : En premier lieu, il est recommandé d'adapter le conditionnement à l'utilisation du client dès le stade de la conception. En effet, pour limiter les mises en suspension de substances à l'état nanoparticulaire, l'objectif est de limiter les transvasements, et donc de privilégier le contenant correspondant aux quantités utilisées chez le client.

4.4.1.1 Spécificités pour les sacs

T43 : Deux types de sacs différents sont utilisés pour le transport de poudre :

- les sacs ouverts en partie supérieure (sacs standards) ;
- les sacs fermés munis d'une vanne à manchon qui ont été développés pour minimiser les dimensions d'ouverture du sac.

³³ : Bagging – Chapter 6

http://www.grosseron.com/fut-hermetique-a-poudre-en-polyethylene_48-814-1-1516-0-3718.html

http://www.nce-courtage.fr/index.php/10-Bigbag_2_points.html

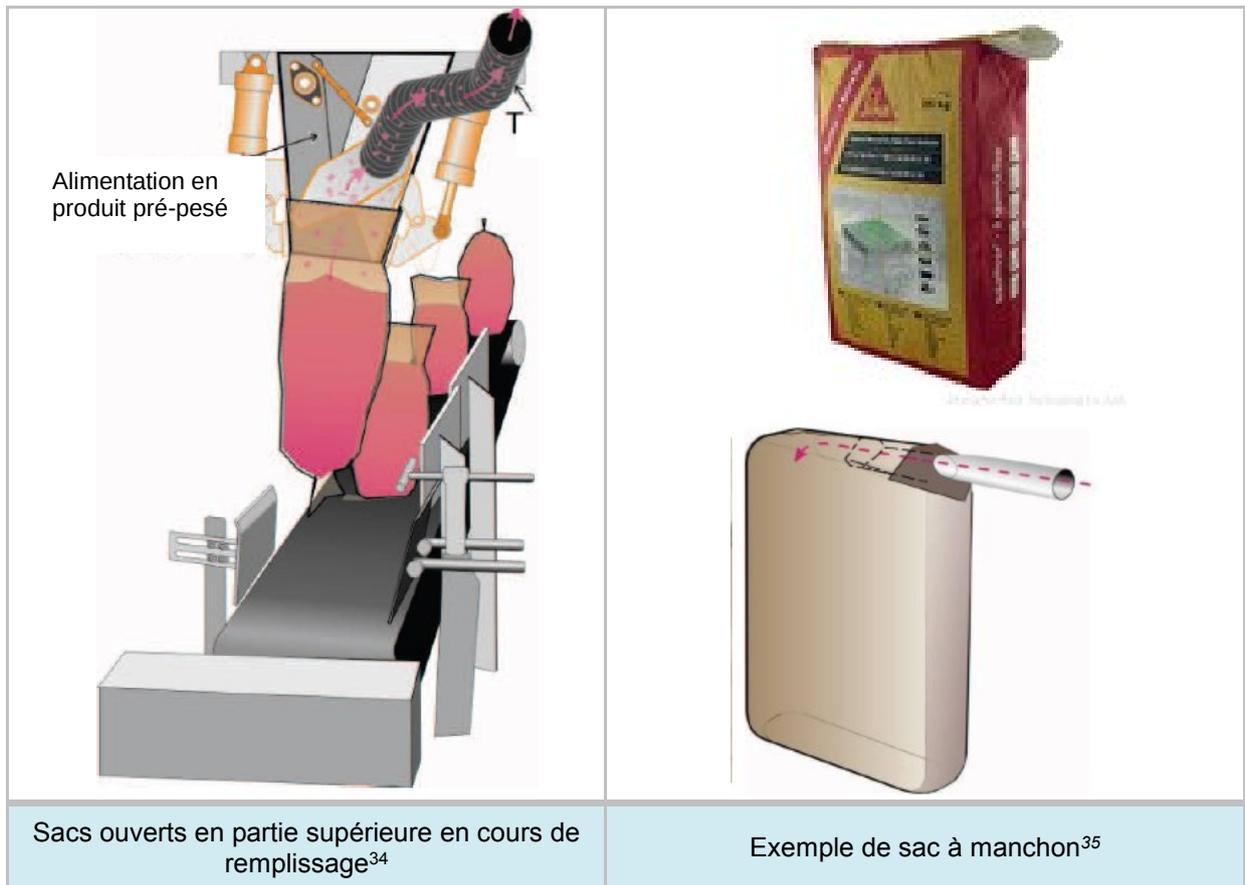


Figure 16 : Exemples de différents types de sacs pouvant contenir des substances à l'état nanoparticulaire

T44 : Dans une logique générale de double confinement, les sacs multicouches sont les sacs les plus largement utilisés pour l'emballage de substances à l'état nanoparticulaire. Les différents types de sacs utilisables sont :

- des sacs avec des multicouches en papier ;
- des sacs en papier renfermant un sac en plastique thermoscellé ;
- des sacs totalement plastifiés ;
- des sacs dont la porosité a spécifiquement été étudiée par le fournisseur pour contenir les substances à l'état nanoparticulaire ;
- des sacs à mailles croisées.

4.4.1.2 Spécificité pour les big-bags et les fûts

T45 : La logique de double confinement est adaptée pour le conditionnement en big-bags et en fûts.

T46 : En plus de double confinement, une technique utilisable consiste à utiliser des big-bags sans coutures.

T47 : La forme du big-bag est à adapter afin d'obtenir la meilleure stabilité possible lors du stockage et du transport, compte tenu de la faible densité des substances à l'état nanoparticulaire.

³⁴ : Bagging – Chapter 6

³⁵ : <http://french.alibaba.com/>

4.4.2 Performance attendue

Les différents choix des contenants auront toujours l'objectif de limiter les envois lors des manipulations et des stockages de substances à l'état nanoparticulaire.

4.4.3 Points de vigilance et restrictions

Il a été observé que l'utilisation de sacs en papier induit des déchirements très fréquents lors de la palettisation et lors du transport des palettes.

Par ailleurs, le recyclage de sacs et big-bags est à éviter dans la mesure du possible en raison des déchirements potentiels et non visibles, sauf si l'exploitant dispose d'un retour d'expérience ou d'éléments rassurants sur ce point. Les mailles des big-bags peuvent également se détendre au fur et à mesure des utilisations et ainsi ne plus être efficaces pour retenir les poudres à l'état nanoparticulaire.

Pour les substances à l'état nanoparticulaire combustibles, le risque de formation et d'inflammation d'ATEX est à prendre particulièrement en compte au cours des opérations d'ensachage et de vidange des emballages.

Le choix des emballages et l'aménagement des postes doivent tenir compte du risque électrostatique. La plupart des big-bags sont fabriqués à partir de propylène tissé. Le propylène, matière plastique extrêmement isolante, est la cause de risques électrostatiques car il empêche les charges électrostatiques, acquises lors des opérations de remplissage et de vidange de se dissiper. Différents types de big-bags (communément dénommés type A, B, C et D) aux caractéristiques électrostatiques différentes ont été développés pour permettre la maîtrise des risques électrostatiques associés à leur emploi.

4.4.4 Considérations économiques

Des big-bags sans couture d'une contenance de 1 000 kg sont déjà utilisés dans l'industrie pour un coût d'achat unitaire de 25 euros.

Questions réflexes ?

Dans le cas des producteurs de substances à l'état nanoparticulaire, ont-ils questionné leurs clients pour connaître leurs besoins en termes de conditionnement ?

La logique du double confinement est-elle appliquée pour le choix des contenants ?

5 Gestion des déchets contenant des substances à l'état nanoparticulaire

5.1 Introduction

Le présent chapitre concerne les déchets produits lors de la fabrication ou de la transformation de substances à l'état nanoparticulaire. Il s'agit par exemple de déchets de production, de refus de fabrication, de résidus de filtration, de chiffons souillés par des substances à l'état nanoparticulaire, de solvants ou de résidus provenant de la recherche et du développement, nécessitant la prise de mesures spécifiques aux substances à l'état nanoparticulaire, de par la nature, leur quantité et leur concentration.

La production des substances à l'état nanoparticulaire implique différentes phases (synthèse, précipitation en voie sèche ou humide, extraction, séparation physique ou chimique, incorporation dans des matrices, conditionnement, stockage) pouvant générer des émissions dans l'air, les eaux, les sols mais également des déchets contenant des substances à l'état nanoparticulaire manufacturées.

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire peuvent aussi provenir de surproductions ou de productions n'ayant pas les qualités et spécifications requises, voire correspondre à des produits périmés. Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire peuvent enfin provenir des moyens de confinement et de filtration des procédés (filtres usagés), de matériels souillés (gant, masque, linge nettoyant, blouse, etc.) ou bien encore de déchets générés lors des phases de nettoyage ou de maintenance.

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire peuvent donc être sous forme solide, liquide, d'aérosols, de gels, mais aussi sous la forme d'objets contaminés. Les déchets sous la forme de poudres ou d'aérosols peuvent être constitués de substance à l'état nanoparticulaire ou de mélanges de substance à l'état nanoparticulaire avec d'autres substances non nanoparticulaires. Les déchets liquides ou les gels peuvent être des solutions de nano-objets dans de l'eau ou un solvant.

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire peuvent donc être regroupés en 4 catégories :

- ceux ayant les mêmes propriétés physiques et chimiques que la substance à l'état nanoparticulaire produite ou utilisée et donc ayant des propriétés connues ;
- ceux correspondant à des produits non conformes donc ayant des spécifications physiques et chimiques différentes mais plus ou moins connues ;
- ceux dans lesquels la ou les substances à l'état nanoparticulaire se retrouvent en mélange avec d'autres substances pouvant quant à elles présenter d'autres propriétés physiques et chimiques que la substance à l'état nanoparticulaire ;
- ceux enfin n'étant pas des substances à l'état nanoparticulaire car correspondant à des résidus de production, donc non concernés par les recommandations décrites ci-après.

5.2 Rappel réglementaire

L'obligation de caractériser un déchet est prévue par l'article L541-7-1 du code de l'environnement.

La classification des déchets est définie dans le code de l'environnement aux articles R.541-7 à R.541-11.

La réglementation définit :

- une liste de codes déchets : annexe II de l'article R.541-8 du code de l'environnement ;
- une liste de 15 propriétés de danger des déchets : annexe I de l'article R.541-8 du même code.

L'évaluation de la dangerosité d'un déchet peut être réalisée par :

- l'attribution d'un code de la liste des déchets ;
- l'évaluation des propriétés de danger.

Il est important de noter que pour l'heure les déchets de substance à l'état nanoparticulaire ne font pas l'objet d'un traitement réglementaire spécifique, et n'échappent pas à l'approche habituelle de classement des déchets.

Dans un premier temps, il est nécessaire de parcourir la liste des codes déchets, si un code « unique » dangereux ou non dangereux peut être attribué alors la connaissance de la dangerosité se fait *via* cette liste. En revanche, si deux codes « miroirs » sont possibles (ex : 07 05 13* déchets solides contenant des substances dangereuses / 07 05 14 déchets solides autres que ceux visés à la rubrique 07 05 13), il est nécessaire de réaliser l'évaluation des 15 propriétés de danger.

Le comité Européen de normalisation CEN TC 352 construit actuellement un projet de spécification technique relatif à la gestion des déchets industriels pour le cas des producteurs et des formulateurs (ceux qui modifient les propriétés physiques ou chimiques des nano-objets) de substances à l'état nanoparticulaire. Il couvre les volets gestion sur site et transfert à un organisme de gestion des déchets. Ce guide repose sur les principes généraux de gestion hiérarchique des déchets (de la prévention à l'entreposage) et suggère que les déchets de substances à l'état nanoparticulaire soient séparés des autres déchets, notamment lorsque l'objectif du mélange est de satisfaire des contraintes de classification des déchets considérés. Les grands principes de gestion hiérarchique sont les suivants :

- 1 La réduction du volume de déchets est souhaitée lorsque possible, notamment par la mise en place d'une stratégie de prévention.
- 2 Le réemploi de déchets dans la chaîne de production est également une solution. Les outils de management ISO 14001 : 2015 peuvent être utilisés pour le cas des déchets de substances à l'état nanoparticulaire.
- 3 A ce stade il y a de bonnes raisons de croire que la plupart des meilleures techniques disponibles (MTD) pour le traitement des déchets industriels pourront être utilisées³⁶.

³⁶ : Guidance on the implementation of BAT in the Waste Treatments, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control): Draft document 2015.

5.3 Déchets de substance à l'état nanoparticulaire

Il convient de garantir que l'ensemble des opérateurs intervenant dans la filière de traitement des déchets de substance à l'état nanoparticulaire dispose de toutes les informations relatives à la connaissance des risques spécifiques qui sont nécessaires pour une élimination sûre et respectueuse du code de l'environnement (ex. FDS, etc.).

Lorsqu'il existe un consensus sur l'absence de risque intrinsèque lié à l'état nanoparticulaire de la substance (cas du carbonate de calcium³⁷ par exemple), la forme nanoparticulaire de cette dernière ne doit pas conduire à exiger une filière de traitement des déchets spécifiques aux déchets dangereux.

L'approche à appliquer pour les déchets de substance à l'état nanoparticulaire où il n'existe pas de consensus sur l'absence de risque intrinsèque lié à l'état nanoparticulaire de la substance doit être proportionnée en particulier en fonction de l'état des connaissances relatives aux dangers. En l'absence de connaissances suffisantes à l'issue de l'analyse des risques, les déchets de substance à l'état nanoparticulaire doivent être classés a minima dans la même catégorie que la substance sous forme non nanoparticulaire. Il est néanmoins recommandé, lorsque l'information est incomplète ou lorsque des éléments relatifs aux risques existent, de classer le déchet de substance à l'état nanoparticulaire à un niveau supérieur (déchet dangereux) au déchet de la substance sous forme non-nano. Ainsi des considérations doivent être faites sur la propension de la substance à avoir un niveau de dangerosité différent de la forme non nanoparticulaire ; mais aussi sur le fait que la forme nanoparticulaire peut modifier les propriétés relatives à leur recyclage, entreposage ou incinération. La propension des substances à l'état nanoparticulaire à être mobiles et donc à diffuser dans les matrices environnementales ne doit pas être négligée.

En fonction de l'état des connaissances³⁸ actuelles, il convient de privilégier, lorsque le ré-emploi n'est pas possible, leur élimination selon les exigences attendues pour les déchets dangereux tels qu'elles sont définies à l'article R. 541-8 du code de l'environnement.

Les recommandations concernant le choix des filières d'élimination possibles pour les déchets de substance à l'état nanoparticulaire sont fondées sur le choix de privilégier les solutions de traitement qui apparaissent les plus sûres. Pour autant, aucune méthode d'élimination sûre et établie n'est connue à ce jour pour ce type de déchets.

T48 : L'incinération pourrait être une voie de traitement adaptée des déchets de substance à l'état nanoparticulaire. En effet, le devenir de la nanostructure lors de l'incinération est fortement dépendant du comportement de la substance en fonction de la température d'incinération^{39,40}. Les premiers résultats de recherche semblent indiquer que les nanoparticules organiques sont aisément détruites aux températures imposées pour l'incinération d'ordures ménagères (850°C) ; il n'en est pas de même de certaines substances inorganiques qui pourraient nécessiter des températures supérieures à 1600°C pour être détruites^{41,42}. Il conviendra alors de se soucier de l'efficacité de l'incinération en fonction de la nature des produits incinérés et d'avoir une gestion adaptée en cas de besoin aux différents résidus de la combustion (mâchefer, REFIDI, émissions

³⁷ : voir étude toxicity coated nano PCC

³⁸ : voir l'étude des données publiée par l'OCDE sur 11 familles de nanomatériaux manufacturés (oxydes de cérium, dendrimers, fullerènes C60, nanoparticules d'or, nanotubes de carbone multi-feuillet et simple-feuillet MWCNTs & SWCNTs, nanoclays, dioxyde de silicium, nanoparticules d'argent, dioxyde de titane NM100-NM105 et oxyde de zinc).

Référence : <http://www.oecd.org/chemicalsafety/nanosafety/testing-programme-manufactured-nanomaterials.htm>

³⁹ : Characterization and reduction of particulate emissions from the incineration of wastes containing engineered NMs", Summary of the NanoFlueGas ADEME Project - 2014 - Convention n° 1181C0088 – 7p.

⁴⁰ : THERMAL DISPOSAL OF WASTE CONTAINING NANO-OBJECTS: FIRST INVESTIGATIONS ON A METHODOLOGY FOR RISK MANAGEMENT and International Conference on Health & Safety issues related to Nanomaterials, Nanosafe 2016, November 7-10, 2016 – Grenoble, France

⁴¹ : INCINERATION OF A COMMERCIAL COATING WITH NANO CeO₂, International Conference on Health & Safety issues related to Nanomaterials, Nanosafe 2016, November 7-10, 2016 – Grenoble, France

⁴² : Ounoughene, G. et al., 2015. Behavior and fate of halloysite nanotubes (HNTs) when incinerating pa6/HNTs nanocomposite. Environmental Science and Technology.

atmosphériques ou liquides), lorsque les conditions d'incinération sont pressenties pour ne pas pouvoir garantir la destruction complète de la structure nanoparticulaire.

T49 : La mise en décharge des déchets de substance à l'état nanoparticulaire dans les centres d'enfouissement ordinaire est à éviter, dès lors qu'ils ont été assimilés à des déchets dangereux en application des paragraphes précédents. L'enfouissement dans centres destinés au traitement des déchets dangereux est préférable.

Une vigilance particulière doit être retenue pour les boues issues d'un traitement physico-chimique ou biologique d'installation produisant ou utilisant des substances à l'état nanoparticulaire dans les centres d'enfouissement ordinaire est à éviter, seul l'enfouissement dans centres destinés au traitement des déchets dangereux peut être envisagée. Tout traitement de ces résidus dans une filière qui n'est pas explicitement autorisée à traiter les déchets dangereux tels que désignés à l'article L 541-7-2 du code de l'environnement doit être justifiée.

Il convient de traiter les déchets souillés par des substances à l'état nanoparticulaire avec les moyens cités précédemment.

5.4 Principes généraux d'élimination des déchets de substance à l'état nanoparticulaire

Les principes généraux de gestion des déchets de substance à l'état nanoparticulaire sont les suivants :

- Favoriser la gestion hiérarchique des déchets de substance à l'état nanoparticulaire (donc si possible prévention, sinon ré-emploi, recyclage et sinon traitement) ;
- Procéder à une analyse des risques. Il existe des guides méthodologiques sur lesquels s'appuyer tel que par exemple ISO/TR 13121 :2011 (Nanotechnologies - Nanomaterial risk evaluation) ;
- En l'absence d'informations réglementaires ou dans la littérature, une solution est de considérer les déchets de substance à l'état nanoparticulaire comme dangereux ;
- Le producteur de déchets de substance à l'état nanoparticulaire a la charge de prendre les dispositions nécessaires à l'évaluation des dangers potentiels de ses déchets de substance à l'état nanoparticulaire, mais également d'évaluer les capacités de ses déchets à intégrer telle ou telle filière ;
- Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire doivent être traités localement lorsque c'est envisageable ;
- La traçabilité des informations relatives à la dangerosité du déchet doit être réalisée avec une attention particulière. Lorsque ces informations ne sont pas explicitées dans les documents réglementaires accompagnant les déchets (FID ou BSD), il est suggéré de réaliser une note de transfert décrivant le déchet, les dangers ainsi que les consignes de manipulation, stockage, entreposage ;
- L'entreposage des déchets requiert de séparer les déchets de substance à l'état nanoparticulaire des déchets non nanoparticulaires (avec la traçabilité associée), de prévoir des moyens de les manipuler adaptés afin de minimiser les expositions (travailleurs, environnement) notamment lorsque les risques sont élevés ou peu documentés ;
- Le choix de la filière de traitement peut impliquer au préalable un pré-traitement des déchets de substance à l'état nanoparticulaire. Les phases liquides et solides peuvent ainsi par exemple être séparées (évaporation ou nano-filtration). Les poudres peuvent quant à elles être agglomérées par procédés physique ou chimique.

5.4.1 Information de la chaîne de traitement des déchets de substance à l'état nanoparticulaire.

Afin d'éviter les émissions dans l'environnement (sur le site de production ou de traitement du déchet de substance à l'état nanoparticulaire), il convient d'informer l'ensemble des intervenants de la filière de transport et de traitement des déchets. Des mesures simples visant à limiter le déconditionnement des déchets contenant des substances à l'état nanoparticulaire sous forme de poudre, doivent être rappelées par exemple.

En lien avec cette bonne pratique, l'identification par l'étiquetage de l'emballage peut être renforcée par une mention supplémentaire pour prévenir toute ouverture intentionnelle et intempestive. Les emballages peuvent ainsi comporter les indications nécessaires aux entreprises de transport et d'élimination, en particulier l'indication qu'il s'agit de déchets de substance à l'état nanoparticulaire contenant des nanoparticules ou susceptibles d'être libérées.

T50 : Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire doivent être emballés de manière à ce que, lors des manipulations et du transport, aucune substance à l'état nanoparticulaire ne puisse être libérée. Sont recommandés des sacs en plastique doubles placés dans des contenants rigides solides.

T51 : Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire doivent autant que possible être conditionnés sous forme de dispersions, de pâtes, de granulés, de compounds, etc. et non sous forme pulvérulente. Le potentiel de risque peut ainsi souvent être réduit lors des manipulations ultérieures (transport, alimentation d'installations, élimination).

Il devient alors important que le producteur des déchets de substance à l'état nanoparticulaire s'assure par tout moyen contractuel ou organisationnel que des pratiques visant au déconditionnement soient rendues impossibles.

5.4.2 Mesures de précaution pour la manipulation des déchets de substances à l'état nanoparticulaire

Les entreprises fabriquant ou transformant des substances à l'état nanoparticulaire doivent prendre des mesures visant à réduire la quantité de déchets. Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire seront autant que possibles traités sur place par des méthodes adaptées et dans des installations appropriées afin qu'ils perdent leur caractère nanoscopique (ex : dissolution de nanomatériaux métalliques dans des bains acides appropriés). Les mesures de protection liées à la manipulation des déchets de substance à l'état nanoparticulaire ne sont pas foncièrement différentes des mesures de protection utilisée pour la manipulation des nanoparticules. On rappellera pour mémoire les mesures suivantes qui s'appliquent également sur les substances à l'état nanoparticulaire :

- Utiliser des appareils fermés ;
- Éviter la génération de poussières ou d'aérosols ;
- Aspirer au moyen d'installations centralisées les poussières ou les aérosols directement à la source ;
- Prévoir une purification de l'air vicié aspiré (filtre HEPA H14 au refoulement de l'air) ;
- Le cas échéant, confiner les locaux de travail et adapter la ventilation des locaux (légère dépression) ;
- Nettoyer uniquement par aspiration avec des appareils appropriés ou par voie humide, ne pas souffler ;
- En cas d'utilisation de nanoparticules inflammables : le risque d'explosion de poussière demeure, il convient d'appliquer de plus les mesures de protection contre les explosions

pour les poussières nanométriques en quantité explosible. L'énergie d'activation minimale des nanomatériaux combustibles peut être réduite ;

- En cas d'utilisation de nanoparticules réactives ou à effet catalytique : éviter au surplus tout contact avec des substances incompatibles.

Questions réflexes ?

Les points à contrôler doivent être abordés dans une démarche proportionnée en fonction de l'état des connaissances sur les risques de la forme nanoparticulaire pour la substance considérée et de sa propension à être libérée dans l'environnement, chez le producteur :

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire font-ils l'objet d'une gestion spécifique ?

Existe-t-il un inventaire exhaustif des déchets de substance à l'état nanoparticulaire produits ?

Les emballages usagés, les EPI potentiellement contaminés sont-ils traités suivant les mesures retenues pour les déchets de substance à l'état nanoparticulaire ?

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire ont-ils fait l'objet d'un traitement spécifique chez le producteur, visant à limiter le risque de dispersion ?

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire sont-ils stockés en vrac ou sous forme conditionnée ?

Le conditionnement paraît-il adapté pour maîtriser un risque de dispersion ultérieur ?

Quelle est la nature de l'information fournie par le producteur du déchet de substance à l'état nanoparticulaire aux différents intervenants dans la filière de traitement ?

L'identification et l'étiquetage des déchets de substance à l'état nanoparticulaire apportent-ils une information spécifique à la forme nanoparticulaire des déchets ?

Les déchets de substance à l'état nanoparticulaire sont-ils traités dans une filière spécifique aux déchets dangereux ?

Existe-t-il une justification au choix d'une filière non spécifique au traitement des déchets dangereux ?

6 Surveillance dans l'environnement des substances à l'état nanoparticulaire

6.1 Rappel réglementaire

Au travers du troisième Programme National Santé Environnement (PNSE3), la France a réaffirmé, son soutien aux initiatives visant à connaître le devenir des résidus de nanoparticules émis au sein des sites industriels producteurs ou utilisateurs de substances à l'état nanoparticulaire. Les méthodologies actuelles de surveillance environnementale réglementaire autour des installations classées ne sont à ce jour pas totalement adaptées à la spécificité de l'état nanoparticulaire et leur mise en œuvre ne permet actuellement pas de conduire à des conclusions fermes sur la présence de nanomatériaux manufacturés dans l'environnement des sites.

Toutefois, des travaux⁴³ sont engagés depuis plusieurs années sur le développement de moyens et méthodes de caractérisation, détection et mesure des nanomatériaux manufacturés. En particulier, des programmes menés conjointement par l'INERIS et la DGPR auprès des sites industriels volontaires ont pour but d'élaborer des méthodes de routines à coût raisonnable et pour lesquelles un personnel qualifié est disponible.

Une surveillance plus systématique pourrait dès lors être envisagée lorsque la dangerosité des substances sous forme nano ainsi que la proximité des populations et des milieux sensibles y incitent.

6.2 Description

Le caractère spécifique des substances à l'état nanoparticulaire considérées ainsi que leur détection et identification dans les différents milieux requièrent la mise en œuvre de stratégies spécifiques.

Une campagne de surveillance peut s'articuler en quatre phases :

- Première phase : collecte des informations nécessaires (la localisation et les flux des émetteurs potentiels, les contrôles à l'émission déjà effectués, les modes de gestion des eaux usées, l'accessibilité du site et de son voisinage, et les historiques météorologiques).
- Deuxième phase : définition des points de prélèvement et préparation des moyens de mesure.
- Troisième phase : réalisation de la campagne (sur des durées de 2 à 4 semaines).
- Quatrième phase : exploitation des résultats suivant 3 approches : une analyse temporelle des données météorologiques ; une analyse différentielle des points de prélèvement temps réel ; une analyse des traceurs spécifiques chimiques, morphologique et / ou structural dans les prélèvements.

La finalité est d'obtenir une estimation semi-quantitative de la fraction nanostructurée issue du site et présente dans les différents milieux environnementaux.

Les formes de mise en œuvre décrites précédemment sont à privilégier. En complément, les éléments issus d'une étude de caractérisation⁴⁴ des substances présentes dans les émissions diffuses permettent d'orienter les décisions et éventuellement de caractériser l'exposition des travailleurs (point non traité dans ce guide). Ces données complètent les éléments décrits précédemment sur la connaissance des substances à l'état nanoparticulaire.

⁴³ : voir fiche Ineris : « industriels producteurs ou utilisateurs de substances à l'état nanoparticulaire ».

⁴⁴ : disponibilité de techniques de prélèvements d'échantillons pour analyse ultérieure en laboratoire (ex : préleveurs équipés de supports spécifiques de prélèvement).

L'INERIS a développé une méthode d'accompagnement des exploitants dans cette surveillance autour des sites. Pour plus d'informations : www.ineris.fr

6.3 Situations accidentelles

Les méthodes de caractérisation de la présence de substances à l'état nanoparticulaire dans l'environnement peuvent aussi être utilisées après un accident. Elles permettent de caractériser le niveau d'imprégnation résultant de la dispersion des substances, et d'orienter ainsi les pouvoirs publics sur la formulation de recommandations quant à la consommation de fruits et légumes dans les zones exposées ou la mise d'une surveillance. Elles peuvent aussi être employées pour caractériser la remise en état d'un site ou l'atténuation progressive de la pollution aux substances à l'état nanoparticulaire.

ANNEXE 1

Compléments aux techniques de caractérisation des substances à l'état nanoparticulaire

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique						
	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Distribution de taille	Attention, la taille peut représenter des grandeurs physiques différentes en fonction de la méthode de mesurage utilisée, Ainsi, la DLS fournira une taille hydrodynamique, tandis que le TEM fournira une taille dite géométrique et le DMA une taille dite de mobilité électrique. La mesurande est métrique (diamètre médian) mais certains appareils, hormis le TEM, fournissent une mesure indirecte, généralement en supposant l'objet sphérique et de densité unitaire.					
	DLS Dynamic Light Scattering (Appelée aussi spectroscopie de corrélation de photons)	Analyse de nanoparticules en suspension colloïdale. La gamme de mesure est large (5 nm à 2 µm). Mesure rapide. Une forte polydispersité de l'échantillon induit des biais importants. La concentration de la solution et les algorithmes de traitement des données utilisés conduisent également à des biais importants. Technique pas forcément recommandée si aucune connaissance de l'échantillon.	Très forte	50	0,1	ISO 22412 ISO 13321
	SAXS Small Angle X-ray Scattering	Renseigne plutôt sur la forme, la porosité voire la dimension fractale d'objets. Elle ne peut pas indiquer une distribution de taille en routine si celle-ci est poly dispersée (nécessite la mise en place d'algorithmes de traitement du signal au cas par cas). En revanche cette technique semble fournir de très bons résultats (proche des valeurs obtenues par microscopie) pour la taille moyenne.	Très faible	Accélérateur type ESRF ou SOLEIL. Quelques appareils commerciaux (>200)	< 2	ISO/TS 13762
	SEC Size Exclusion Chromatography GPC Chromatographie Gel Perméable	Peu d'applications documentées sur les nanomatériaux (plutôt réservé à la purification de fractions macromoléculaires). Assez peu résolutive en tailles. Suppose qu'il n'y ait aucune interaction entre les nanomatériaux et la phase de la colonne, ce qui, compte tenu de l'énorme diversité de chimies de surfaces connues dans les nanomatériaux, ne peut être garanti. Il est préférable de coupler cette méthode à la DQEL (diffusion quasi-élastique de la lumière) qui fournit une mesure plus directe de la taille des fractions séparées en sortie de colonne.	Très faible	100	0,5	-

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Distribution de taille	Attention, la taille peut représenter des grandeurs physiques différentes en fonction de la méthode de mesurage utilisée, Ainsi, la DLS fournira une taille hydrodynamique, tandis que le TEM fournira une taille dite géométrique et le DMA une taille dite de mobilité électrique. La mesurande est métrique (diamètre médian) mais certains appareils, hormis le TEM, fournissent une mesure indirecte, généralement en supposant l'objet sphérique et de densité unitaire.					
	<p style="text-align: center;">SEM Scanning Electron Microscopy</p> <p style="text-align: center;">TEM Transmission Electron Microscopy</p> <p style="text-align: center;">SPM Scanning Probe Microscopy (dont AFM Microscopie à Force Atomique)</p>	<p>Permettent de différencier plusieurs catégories de particules dans un mélange complexe, sur des critères morphologiques ou de composition chimique. Renseigne de façon quantitative sur la taille et qualitative la forme et la composition chimique (si couplée à détection EDX) de toutes les particules présentes.</p> <p>Le prélèvement, la préparation des échantillons et le traitement des images peuvent induire des artefacts. Il existe des protocoles de dispersion (choix adéquat du milieu dispersant, pH, ultra-sonication, choix substrat pour dépôt, hydrophilisation des membranes de carbone) qui limitent considérablement la survenue de ces artefacts.</p> <p>Une alternative de choix est la Cryo-MET, dans laquelle aucune modification de l'état de dispersion des suspensions ne se produit lors de la préparation des échantillons. Cependant, très peu de Cryo-MET sont disponibles pour réaliser ces analyses et la résolution est légèrement dégradée.</p> <p>Les limitations principales sont que ces techniques ne donnent accès qu'à certaines dimensions des objets caractérisés (projection 2D pour SEM & TEM / 1D pour AFM) et que les statistiques de comptage sont limitées (quelques centaines de particules). En revanche ces techniques sont parmi les seules à donner accès à des informations sur les particules primaires, qu'elles soient isolées ou présentes dans des agrégats/agglomérats.</p> <p>De nouvelles méthodes de prélèvement en matrice gazeuses sont également en voie de commercialisation (MPS Mini Particle Sampler ®Ecomesure, NanoBadge ®Alcen – Nano Inspect) et protocole en cours de normalisation (cf. travaux VAMAS)</p>	Moyenne	400	1	ISO 13322

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Distribution de taille	Attention, la taille peut représenter des grandeurs physiques différentes en fonction de la méthode de mesurage utilisée, Ainsi, la DLS fournira une taille hydrodynamique, tandis que le TEM fournira une taille dite géométrique et le DMA une taille dite de mobilité électrique. La mesurande est métrique (diamètre médian) mais certains appareils, hormis le TEM, fournissent une mesure indirecte, généralement en supposant l'objet sphérique et de densité unitaire.					
	DMA Differential Mobility Analysis SMPS Scanning Mobility Particle Sizer	L'analyse de nanoparticules en matrice gazeuse est très largement utilisée. Celle-ci fournit une taille équivalente (sphérique, densité unitaire).	Très forte	100	< 1	ISO 15900
	(Méthodes séparatives) Sédimentation (Centrifuge ou autre) FFF Field-Flow-Fractionation	Applicabilité démontrée pour la sédimentation centrifuge (type CPS) qui est actuellement une méthode de choix pour la granulométrie d'échantillons submicroniques en dispersion aqueuse. Applicabilité FFF qui reste à démontrer sur les nanomatériaux. Suppose qu'il n'y a aucune interaction entre les nanos et le canal, ce qui, compte tenu de l'énorme diversité de chimies de surfaces connues dans les nanos, ne peut être garanti. Besoin de travailler avec des milieux très dilués, ce qui peut conduire à des biais puisque les populations faiblement représentées ne seront pas prise en compte. Interprétation des résultats qui peut être délicate. Plutôt utilisée pour fractionner par tailles dans des échantillons inconnus (environnementaux, par exemple). Avantage = couplage à de multiples détecteurs possibles (UV, MALS, ICPMS)	Moyenne	100 / 150 selon détection choisie	0,3 (pour la sédimentation centrifuge)	Oui plusieurs normes disponibles sur sédimentation centrifuge
	Raman (tube diameter)	Méthode qui est en phase de développement. Actuellement limitée à la mesure du diamètre moyen de nanotubes de carbone.	Très faible	150	1	-

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Agrégation / Agglomération	<p style="text-align: center;">SEM Scanning Electron Microscopy</p> <p style="text-align: center;">TEM Transmission Electron Microscopy</p> <p style="text-align: center;">SPM Scanning Probe Microscopy (dont AFM Microscopie à Force Atomique)</p>	<p>Permettent de différencier plusieurs catégories de particules dans un mélange complexe, sur des critères morphologiques ou de composition chimique. Renseigne de façon quantitative sur la taille et qualitative la forme et la composition chimique (si couplée à détection EDX) de toutes les particules présentes.</p> <p>Le prélèvement, la préparation des échantillons et le traitement des images peuvent induire des artefacts. Il existe des protocoles de dispersion (choix adéquat du milieu dispersant, pH, ultra-sonication, choix substrat pour dépôt, hydrophilisation des membranes de carbone) qui limitent considérablement la survenue de ces artefacts.</p> <p>Une alternative de choix est la Cryo-MET, dans laquelle aucune modification de l'état de dispersion des suspensions ne se produit lors de la préparation des échantillons. Cependant, très peu de Cryo-MET sont disponibles pour réaliser ces analyses et la résolution est légèrement dégradée.</p> <p>Les limitations principales sont que ces techniques ne donnent accès qu'à certaines dimensions des objets caractérisés (projection 2D pour SEM & TEM / 1D pour AFM) et que les statistiques de comptage sont limitées (quelques centaines de particules). En revanche ces techniques sont parmi les seules à donner accès à des informations sur les particules primaires, qu'elles soient isolées ou présentes dans des agrégats/agglomérats.</p> <p>De nouvelles méthodes de prélèvement en matrice gazeuses sont également en voie de commercialisation (MPS, NanoBadge) et protocole en cours de normalisation (cf. travaux VAMAS)</p>	Moyenne	400	1	Oui plusieurs
	<p style="text-align: center;">MALS (Static Light Scattering, Angle dependent scattering at different wavelengths aussi appelé néphélomètre)</p>	<p>Technique qui n'apporte que peu d'informations sur ce paramètre.</p> <p>Technique peu utilisée en milieu industriel.</p> <p>L'analyse multi-angle permet d'accéder au degré de compacité, indication du caractère fractal.</p>	Très faible	50 à 100	2	Oui plusieurs

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Agrégation / Agglomération	Diffraction laser	Analyse de nanomatériaux en dispersion aqueuse ou en voie sèche. Plus appropriée au domaine micronique pour la plupart des produits commerciaux. De nouveaux instruments permettraient d'étendre la gamme de mesure à des tailles <100 nm mais avec des risques de sous-estimation de cette population. Ne permet cependant pas de faire la différence entre des agglomérats/agrégats de nanoparticules et des particules primaires de même taille.	Très Forte	65	0,5	ISO 13320
	Microscopie optique	Renseigne utilement sur la présence (voire la quantité) de gros agrégats et agglomérats. Résolution spatiale limitée (> 0,2 µm)	Très Forte	40	0,5	Oui plusieurs
	SAXS Small angle x-ray scattering. (ligne dédiée d'un accélérateur type ESRF ou SOLEIL)	Renseigne plutôt sur dimension fractale des agrégats. Donne une idée de la présence d'agglomérats. Limitée au domaine submicronique. Les appareils commerciaux ont généralement une gamme de mesure de 10 nm à 300 nm.	Très faible	un accélérateur type ESRF ou SOLEIL. Quelques appareils commerciaux (>200)	2	ISO / TS 13762
	X-ray diffraction	Ne renseigne pas sur l'agrégation ou l'agglomération	Sans objet	Sans objet	Sans objet	Oui plusieurs
	Small angle neutron scattering	Renseigne plutôt sur la dimension fractale des agrégats. Donne une idée de la présence d'agglomérats. Limitée au domaine submicronique.	Très faible	accélérateur type ESRF ou SOLEIL. Quelques appareils commerciaux (>200)	2	-
	Optical tweezers	Méthode de recherche, encore en développement. Plus généralement utilisée pour trier des particules que pour obtenir des informations sur la taille ou les taux d'agglomération.	Très faible	Non commercialisé	-	-

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Forme	SEM Scanning Electron Microscopy TEM Transmission Electron Microscopy SPM Scanning Probe Microscopy (dont AFM Microscopie à Force Atomique)	<p>Permettent de différencier plusieurs catégories de particules dans un mélange complexe, sur des critères morphologiques ou de composition chimique. Renseigne de façon quantitative sur la taille et qualitative sur la forme et la composition chimique (si couplée à détection EDX) de toutes les particules présentes.</p> <p>Le prélèvement, la préparation des échantillons et le traitement des images peuvent induire des artefacts. Il existe des protocoles de dispersion (choix adéquat du milieu dispersant, pH, ultra-sonication, choix substrat pour dépôt, hydrophilisation des membranes de carbone) qui limitent considérablement la survenue de ces artefacts.</p> <p>Une alternative de choix est la Cryo-MET, dans laquelle aucune modification de l'état de dispersion des suspensions ne se produit lors de la préparation des échantillons. Cependant, très peu de Cryo-MET sont disponibles pour réaliser ces analyses et la résolution est légèrement dégradée.</p> <p>Les limitations principales sont que ces techniques ne donnent accès qu'à certaines dimensions des objets caractérisés (projection 2D pour SEM & TEM / 1D pour AFM) et que les statistiques de comptage sont limitées (quelques centaines de particules). En revanche ces techniques sont parmi les seules à donner accès à des informations sur les particules primaires, qu'elles soient isolées ou présentes dans des agrégats/agglomérats. De nouvelles techniques de prélèvement en matrice gazeuses sont également en voie de commercialisation (MPS, NanoBadge) et protocole en cours de normalisation (cf. travaux VAMAS).</p>	Moyenne	400	1	Oui plusieurs
	AFM Atomic Force Microscopy	Peut aussi renseigner sur la taille et l'agrégation. Point faible : durée des mesures et haute expertise nécessaire.	Faible	150	2	-
	UV-VIS Ultra-Violet / Visible Imaging System Microscopy / Microscopie optique UV-Visible	Améliore un peu la résolution de la microscopie optique classique, mais pas suffisamment pour évaluer la forme de nanomatériaux ou d'agrégats de nanomatériaux	Non pertinent	Non Pertinent	Non Pertinent	-
	Scattering techniques	Ne renseignent sur la forme que dans des situations simples (que des aiguilles, que des plaquettes, que des sphères,)	Non pertinent	Non pertinent	Non pertinent	Oui plusieurs

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Surface spécifique	Il n'existe pas de méthode expérimentale fournissant une mesure directe absolue de la surface spécifique. Aussi chaque méthode mentionnée donnera une valeur caractéristique qui dépendra de la sonde utilisée (atomes, molécule, rayonnement électromagnétique...) ainsi que du modèle utilisé. Aussi, il ne sera pas possible d'évaluer la surface spécifique de matériaux absorbant la sonde utilisée. Par ailleurs, aucune méthode ne permet de mesurer la surface spécifique de poudres en suspension (un procédé de Freeze/drying pourrait avoir une incidence sur le taux d'agglomération donc de fait sur la mesure de la surface spécifique, mais il s'agit d'une approche expérimentale).					
	Adsorption gazeuse	<p>La mesure d'une isotherme dépend de la substance adsorbée et le calcul de la surface spécifique dépend du modèle utilisé (ex. : Langmuir ou BET). De fait, la valeur mesurée est fonction de la méthode utilisée et la comparaison de résultats de mesures, obtenues avec différentes méthodes, n'est donc pas recommandée. Enfin, une attention particulière doit être portée à la méthode de dégazage préalable à une mesure.</p> <p>Enfin, compte tenu du principe de mesure, cette méthode doit être considérée comme informative pour le cas de surfaces pouvant réagir ou absorber le gaz utilisé pour la mesure.</p> <p>Cependant, aujourd'hui la grande majorité des analyses se font en utilisant un appareillage de BET à l'azote, ce qui permet malgré tout une bonne comparabilité des données. Possible de remonter au diamètre moyen des particules lorsque l'échantillon est monodispersé et non poreux.</p>	Forte	200	0,5	ISO 9277
	Porosimétrie en phase liquide	La méthode présente certaines limites (pression maximale applicable limitée à 400 MPa) qui ne permettent pas d'obtenir une résolution meilleure que celle égale à un diamètre de pore équivalent de 3,6 nm. Il y a par ailleurs une possible modification de la matière liée au processus de compression pendant la phase d'analyse (écroulement de pores...).	Faible	200	1	ISO 15901
	Analyse d'image	Dans la théorie, l'analyse d'image est la méthode la plus directe pour obtenir des informations sur la taille, la forme et donc aussi la surface spécifique. Cependant, dans les faits, il est très délicat d'obtenir la surface spécifique à partir de l'analyse d'une image 2D d'un objet en 3D.	Moyenne	50	3	ISO 13322

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Composition	X-ray fluorescence – chemical purity	Sensibilité limitée (vers 1 ppm), surtout pour les éléments légers.	Moyenne	150	0,3	-
	TXRF X-ray fluorescence – small angles	Méthode maintenant commerciale qui est une alternative intéressante à la fluorescence X dite classique, La sensibilité est bien meilleure (10-100 ppb) et la préparation d'échantillons très simplifiée (cf. NanoBadge)	Faible	100	0,2	-
	ICP-MS ou ICP-OES Ion coupled Plasma Methode/ Mass spectrometry or Optical spectrometry	Bonne sensibilité (10-100 ppb en détection optique, < ppb en détection spectrométrie de masse). Ce sont les méthodes de référence aujourd'hui pour l'obtention de la composition chimique élémentaire de manière quantitative.	Forte	150	0,3	-
	XPS X-ray photoelectron spectroscopy – chemical purity	Sensibilité très limitée (1000 ppm). Ne voit que les couches de surface	Très faible	1000	1	-
	AES Auger electron spectroscopy – chemical purity	Sensibilité très limitée (1000 ppm). Ne voit que les couches de surface	Très faible	1000	1	-
	X-ray diffraction crystalline purity	Peut identifier plusieurs phases cristallines dans un mélange (par exemple, les différentes phases cristallines de TiO ₂). Voit difficilement les phases cristallines très minoritaires. Ne renseigne pas sur les phases amorphes.	Forte	250	0,3	-
	Raman and other molecular spectroscopies	Sensibilité limitée	Faible	250	0,5	-
	Thermo Gravimetric Analysis-purity	Ne renseigne que sur la fraction volatile à une certaine température. Utilisée par exemple pour connaître les taux d'eau liée, physisorbée dans les silices.	Moyenne	300	1	-
	Ultra Violet / Visible Imaging System spectroscopy	Ne renseigne pas directement sur la composition chimique	Non pertinent	Non pertinent	Non pertinent	-

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique

	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Composition	EDS Energy Dispersive X-Ray Spectrometry coupled with Scanning or Transmission Electron Microscopy	Sensibilité limitée (1000 ppm) mais capable d'une analyse très localisée : quelques microns de profondeur en SEM, l'épaisseur de l'échantillon en MET.	Moyenne	100 (coût de l'accessoire uniquement) nécessite un TEM ou SEM	1	ISO 22309
	LIBS Laser Induced BreakDown Spectroscopy	En voie de commercialisation. Fournit une analyse élémentaire en temps réel (par exemple sur un aérosol) mais sensibilité encore limitée (de l'ordre de la centaine de µg/m ³ sur un aérosol)	Très faible	< 100 000 €	-	-
Chimie de surface	AES Auger Electron Spectroscopy	Sensibilité très limitée (1000 ppm).	Très faible	1000	1	-
	XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Sensibilité très limitée (1000 ppm).	Très faible	1000	1	-
	SIMS Secondary Ion Mass pectroscopy	Sensibilité très limitée (1000 ppm).	Très faible	1000	1	-
	3D atom probe tomography	Interprétation complexe	Très faible	-	-	-
	EDS Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy coupled with Scanning or Transmission Electron Microscopy	Sur les nanomatériaux, voit plutôt une composition chimique en masse et non seulement en surface	Moyenne	100 (coût de l'accessoire uniquement)	0,5	-
	Electron Energy Loss Spectroscopy (GTE) coupled with Transmission Electron Microscopy	Sur les nanomatériaux, voit plutôt une composition chimique en masse et non seulement en surface	Très faible	150 (coût de l'accessoire uniquement)	1	-
	Low Energy Ion Spectroscopy	Voit l'extrême surface (quelques couches moléculaires). L'interprétation quantitative des données est très difficile. Applications limitées à des surfaces planes.	Très faible	-	-	-

Analyse des méthodes utilisables, pour chaque critère physico-chimique						
	METHODE DE MESURE	AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITATIONS	DISPONIBILITE MATERIEL ET PERSONNEL COMPETENT	COUT INSTRUMENT (k€)	COUT/ ANALYSE (k€)	NORMES
Charge de surface	La méthode la plus répandue est celle dite de la mesure du potentiel Zeta. Il s'agit d'une méthode indirecte permettant de mesurer la différence de potentiel exprimée en Volt, entre le milieu (liquide) et la surface des objets en suspension à une distance définie.					
	Potentiel Zeta	Cette méthode est dédiée à l'analyse de nanoparticules en phase liquide	Forte	50	0,2	-
	Isoelectric point, electrophoretic mobility	Dédiée à l'analyse de nanoparticules en phase liquide. Un zétamètre peut être utilisé pour déterminer un point isoélectrique.	Forte	50	0,2	-
	Electrophoretic light scattering	Principe utilisé pour la mesure du potentiel zéta	-	-	-	-
	Electrophoresis	Principe utilisé pour la mesure du potentiel zéta	-	-	-	-
	Electrosmosis	Méthode extrêmement peu répandue. Utilisée pour transporter des nanos sur des surfaces. Ne fournit pas directement une caractérisation détaillée de la chimie de surface.	Très faible	-	-	-
	Electric sonic amplitude	Principe utilisé pour la mesure du potentiel zéta	-	-	-	-
	Colloidal vibration current	Principe utilisé pour la mesure du potentiel zéta	-	-	-	-
Electric sonic amplitude	Méthode extrêmement peu répandue	Très faible	-	-	-	
Solubilité	Ce critère est très délicat à estimer. D'intérêt majeur en toxicité, aucune méthode commerciale ne permet de le caractériser.					NON
	Il n'existe pas de méthodes spécifiques	-	-	-	-	-
Etat de dispersion	Ce critère est très proche de celui adressant la distribution de taille. De fait, les méthodes les plus couramment utilisées seront la DLS dans le cas de nanoparticules en solution, le DMA/SMPS dans le cas de nanoparticules en matrice gazeuse et le TEM dans le cas de nanoparticules dans des matrices solides.					En cours TR13097
	Les méthodes généralement utilisées pour adresser ce critère sont généralement celles détaillées pour le critère de taille.	TC 24/SC 4 new work item on dispersion TR13097 Guidelines for the characterization of dispersion stability	-	-	-	-

Remarque :

Le coût indiqué pour l'analyse s'entend par échantillon. Il est recommandé que plusieurs analyses doivent être effectuées sur un même lot de substance à l'état nanoparticulaire pour en établir précisément les incertitudes associées et ce via la mise en œuvre de plusieurs techniques complémentaires afin de pouvoir identifier d'éventuels biais analytiques propres aux différentes techniques.

ANNEXE 2

Logigrammes d'analyse des risques⁴⁵

Conditionnement

Des dispersions accidentelles peuvent avoir lieu (fuite ou perte de ce confinement) lors d'opérations de chargement, au niveau du contenant dans des phases de fonctionnement normal ou dégradé.

La situation ainsi créée peut conduire à l'intoxication des personnes exposées, si les produits sont toxiques ou nocifs, ou être à l'origine d'explosions pour des produits combustibles.

Des phénomènes d'incendie et d'explosions ne peuvent avoir lieu sans des sources d'inflammations qui peuvent être d'origine mécanique ou électrostatique.

Ces scénarios sont décrits de manière synthétique dans la Figure 17 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de conditionnement.

⁴⁵ Source INERIS : rapport INERIS DRA-14-141502-03430A

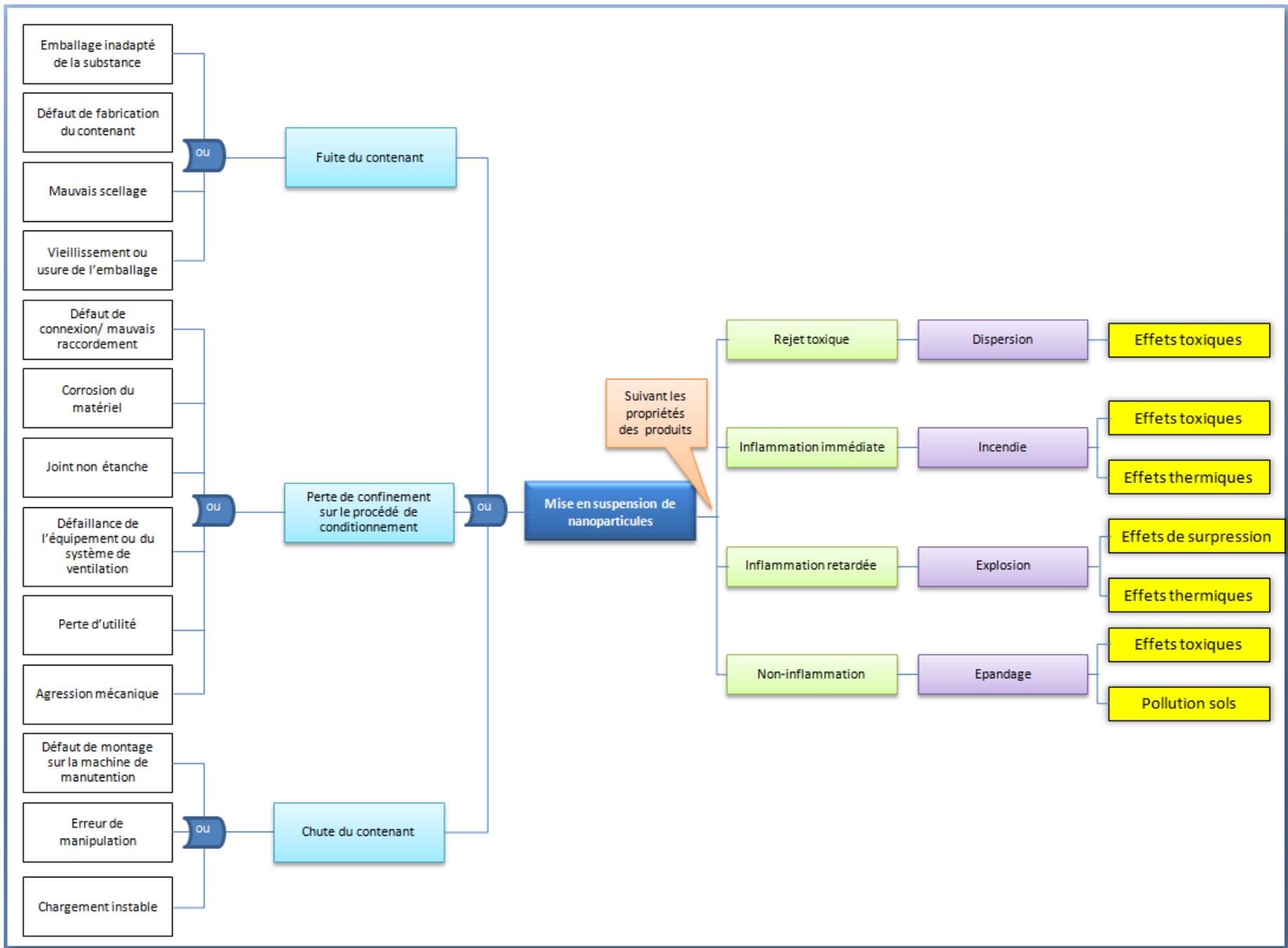


Figure 17 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de conditionnement

Transfert

Au niveau des équipements de transport, les émissions de pulvérulents se situent généralement aux points de jonction entre deux systèmes de transport, au niveau des coudes sur les canalisations, aux points d'alimentation, de filtration et de réception du produit.

Ces dispersions peuvent être dues :

- à des fuites par défaut ou perte d'étanchéité lors du fonctionnement normal de l'installation ou lors des phases de démarrage ;
- aux colmatages des filtres ou des tuyauteries de transport.

Une dispersion de substance à l'état nanoparticulaire peut entraîner des pollutions du sol ou des eaux voire des intoxications des personnes exposées à l'intérieur mais également à l'extérieur du site.

Au niveau des risques physiques, le transport présente des risques d'explosion dus à la mise en suspension des particules et des risques d'incendie lors des phases d'arrêt et redémarrage.

Des phénomènes d'incendie et d'explosions ne peuvent avoir lieu sans des sources d'inflammations telles que :

- l'électricité statique liée à l'écoulement des nanomatériaux (le choc des particules entre elles ou sur la paroi des équipements génère des décharges électriques) ;
- les points chauds au niveau des filtres ou de la vis sans fin des transporteurs mécaniques ;
- les étincelles électriques (moteurs etc.).

Ces scénarios sont décrits de manière synthétique dans la Figure 18 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de transfert

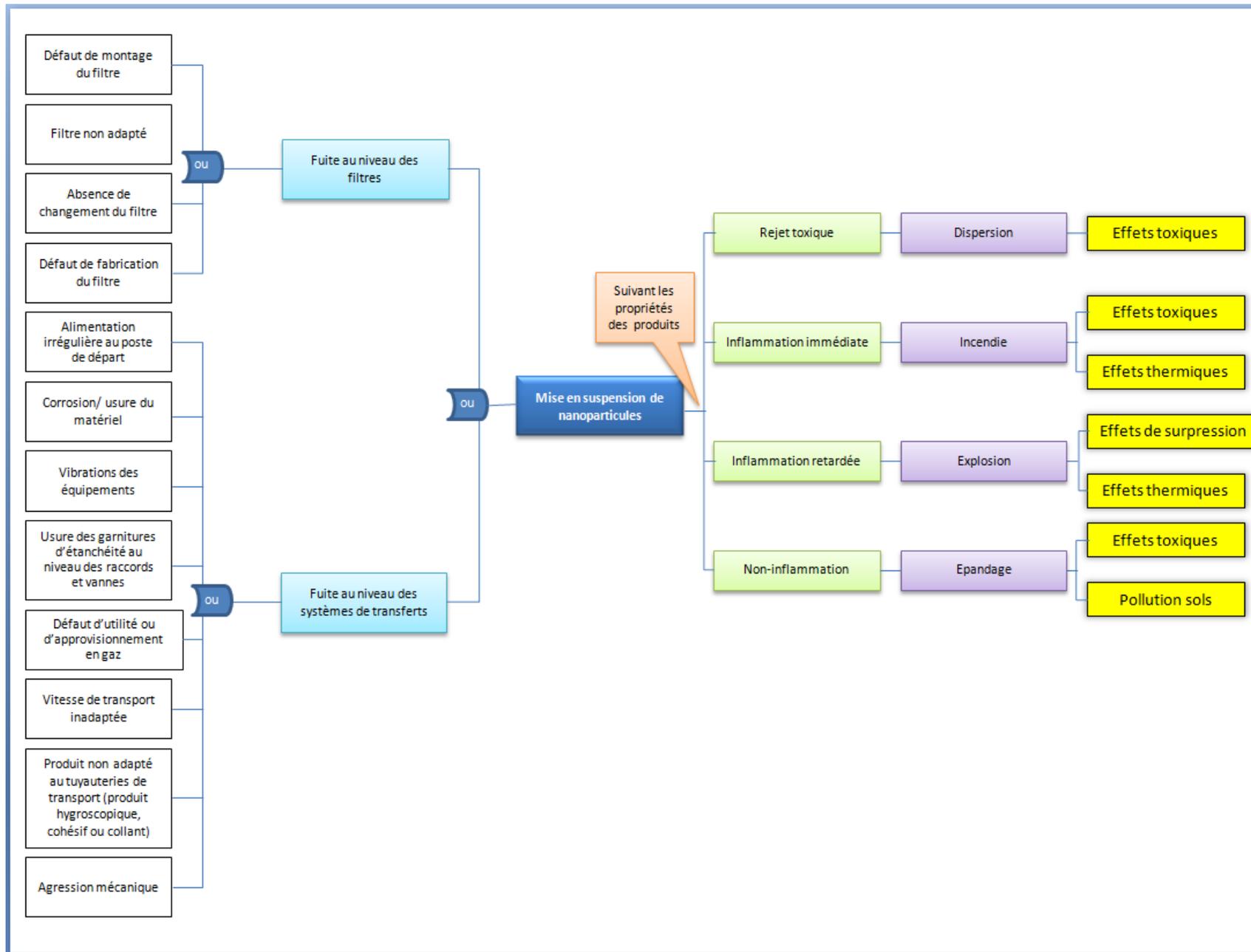


Figure 18 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de transfert

Déconditionnement

La problématique principale provient de l'émission de nanoparticules qui peut être à l'origine d'incendies, explosions ou d'intoxications.

Ces scénarios sont décrits de manière synthétique dans la Figure 19 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de déconditionnement.

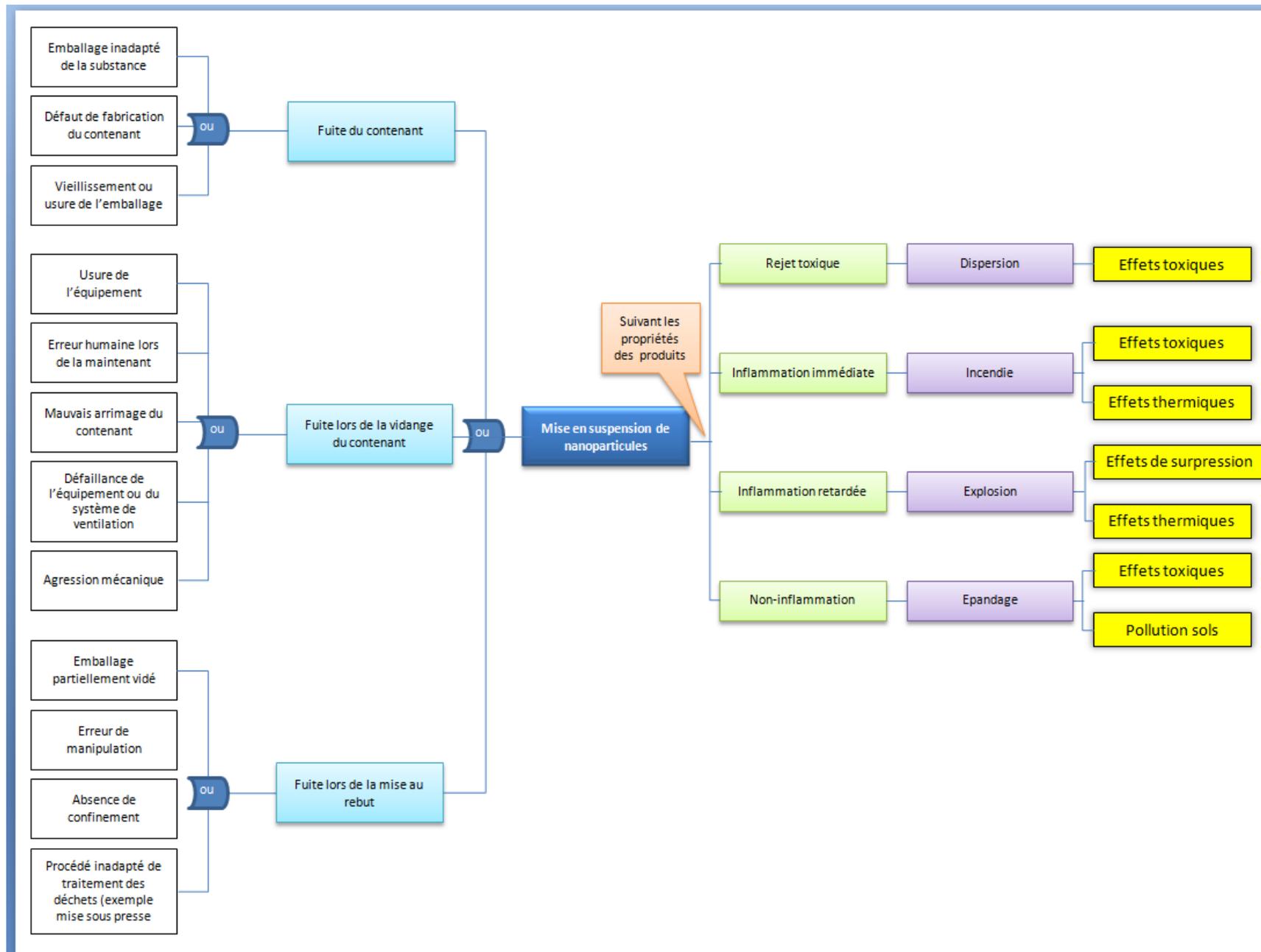


Figure 19 : Nœud papillon reprenant des causes potentielles de mise en suspension des nanoparticules lors de la phase de déconditionnement

ANNEXE 3

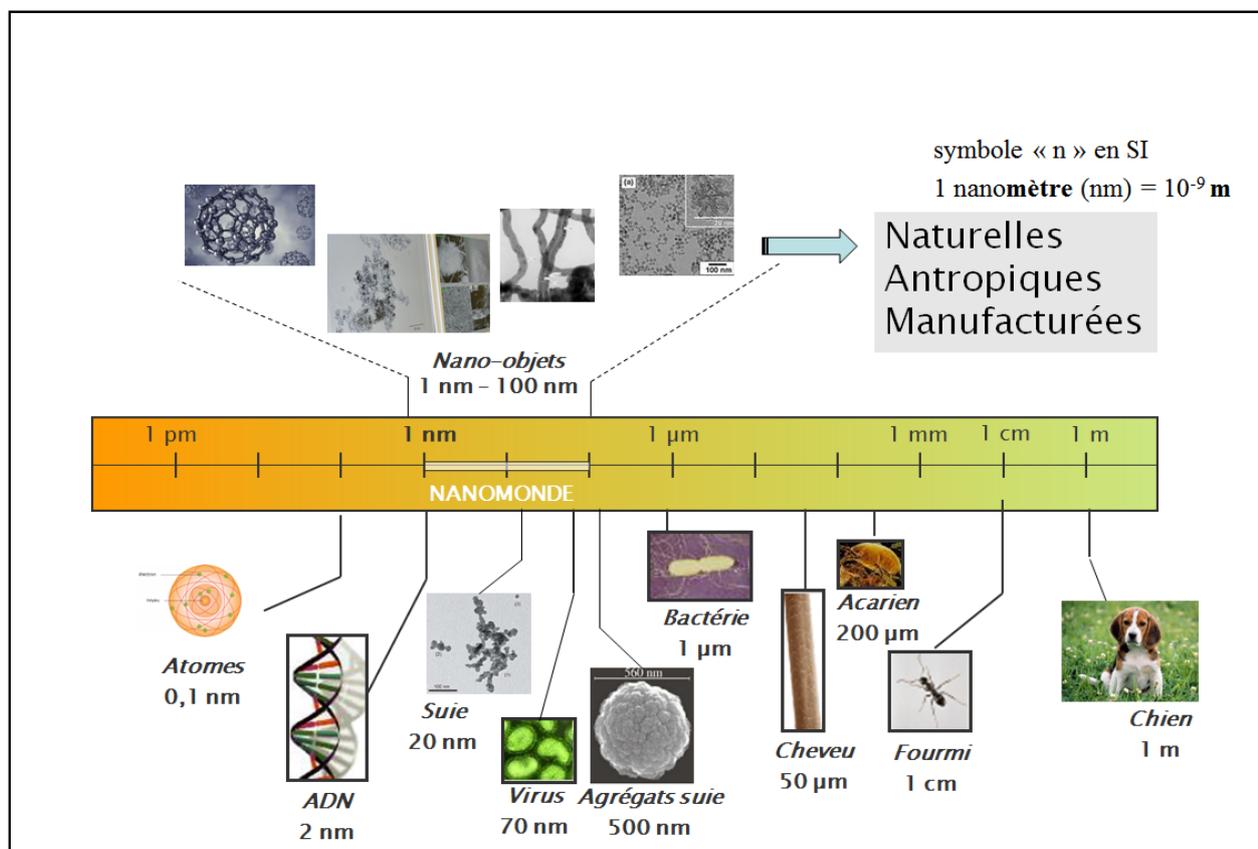
Information et documentation générale

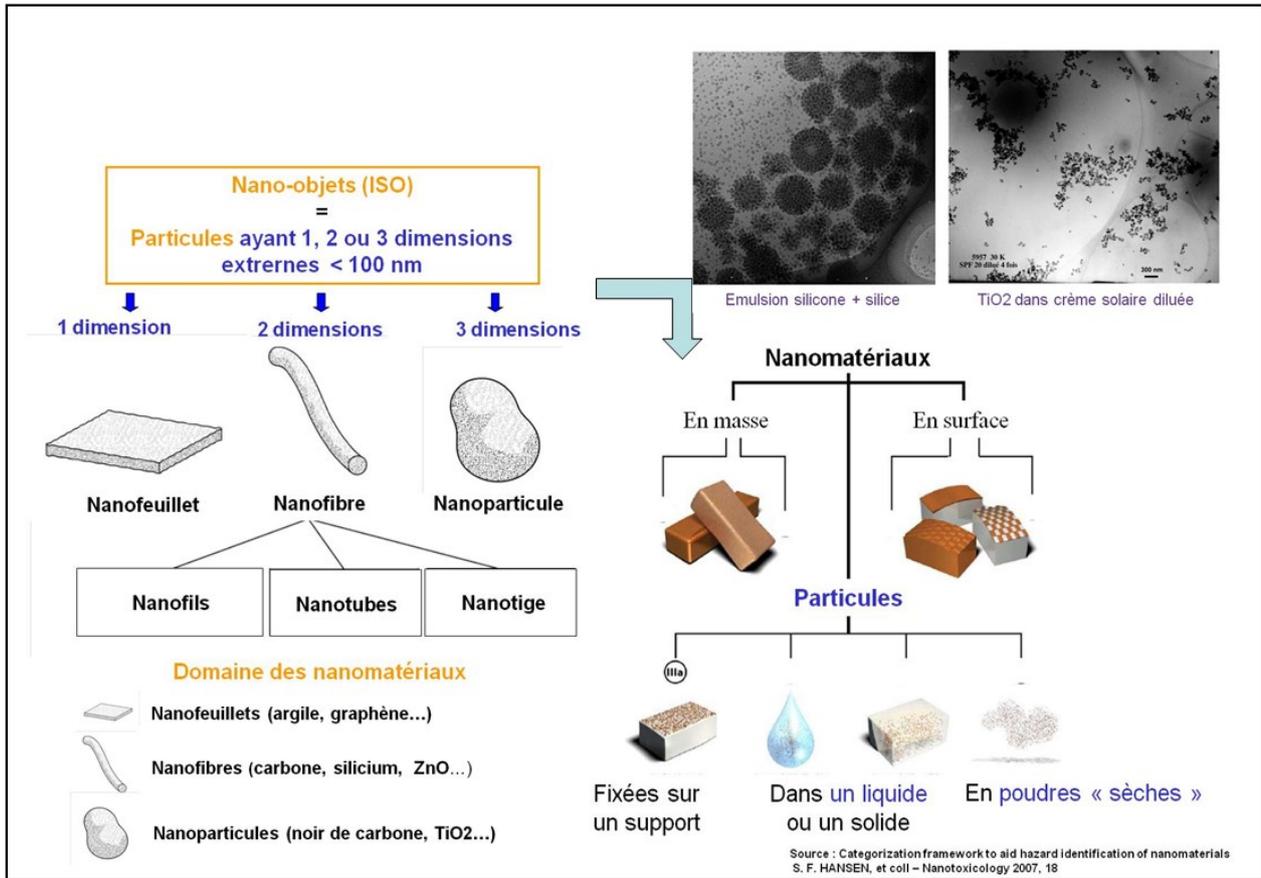
Le droit à l'information des citoyens est un élément clé de la réglementation française. L'article L. 124-1 du code de l'environnement confirme le droit de toute personne d'accéder aux informations relatives à l'environnement détenues, reçues ou établies par les autorités publiques. Cependant, l'information dans le domaine de la mise en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire est caractérisée par les deux éléments suivants :

- une connaissance des substances à l'état nanoparticulaire en pleine évolution avec des substances dont les effets sont connus, et des substances dont les effets restent à ce jour partiellement connus ;
- un encadrement de la diffusion des informations ayant été transmises à l'autorité administrative afin de préserver le secret industriel et commercial, entraînant la publication des données sous forme anonyme.

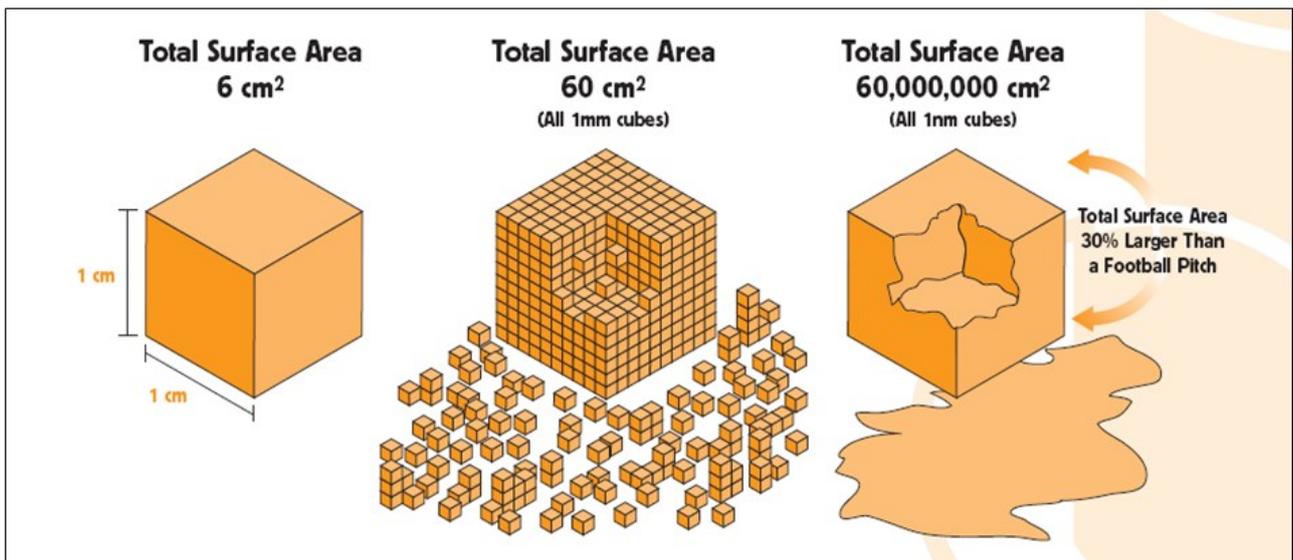
Dans ce contexte, il est important d'adapter l'information des tiers et des exploitants à la situation rencontrée. Des outils relatifs aux informations d'ordre général sont présentés dans la suite du document. Ces références ont vocation d'accroître la culture générale dans le domaine des substances à l'état nanoparticulaire. Elles peuvent être diffusées à tout public.

Le nano-monde ? Quelques repères





$$\text{Surface } (\phi\text{nm}) = 10.000.000 \times \text{Surface } (\phi\text{cm})$$



Adaptation de source: Paradigm The Relevance for Food Safety of Applications of Nanotechnology in the Food and Feed Industries - Irlande - Septembre 2008 & E. Gaffet, 2012

Un **agglomérat** : amas de particules qui adhèrent les unes aux autres du fait de liaisons physiques **faibles** (ex. forces de van der Waals) ou bien sont enchevêtrées (ex. cas des nanotubes).

Un **agrégat** : amas de particules qui adhèrent les unes aux autres du fait de liaisons chimiques **fortes** (liaisons covalentes).

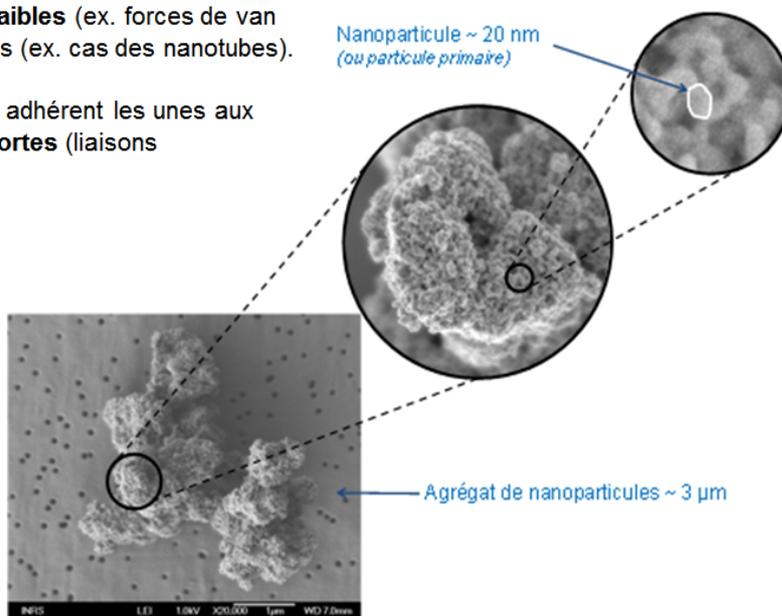


Illustration d'un agrégat de nanoparticules
(cas d'un agrégat de particules primaires d'environ 20 nm de TiO₂)

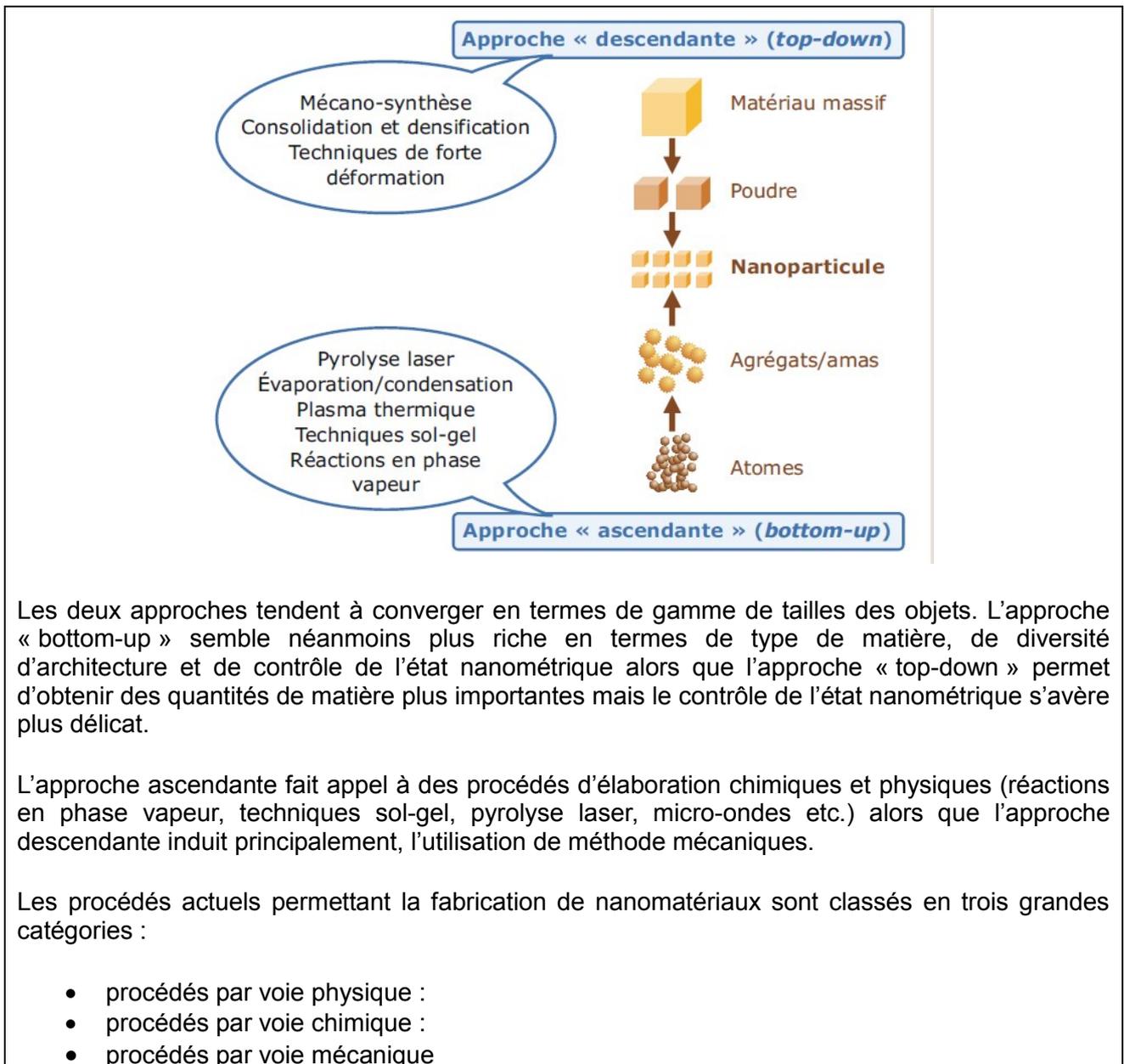
Guide ICI/Inrs

Source : Article ND 2355-226-12 INRS « Préconisation en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux ».

« Procédés de fabrication des substances à l'état nanoparticulaire (méthode bottom-up et top-down).

Les nanomatériaux manufacturés peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. **On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down).**

- L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.
- L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels (généralement des matériaux microstructurés) en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.



Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets. L'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

L'approche ascendante fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques (réactions en phase vapeur, techniques sol-gel, pyrolyse laser, micro-ondes etc.) alors que l'approche descendante induit principalement, l'utilisation de méthode mécaniques.

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

- procédés par voie physique :
- procédés par voie chimique :
- procédés par voie mécanique

Source : Document de INRS nano 2030 les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030 et site internet Terminologie et définitions

Liste non exhaustive d'applications pour les nanomatériaux les plus utilisées.

Principaux domaines d'application des nanomatériaux	
NMM	NMM Principaux domaines d'application
Nano-argent	Le nano-argent est aujourd'hui largement utilisé dans de nombreux produits de consommation pour des propriétés biocides. Il est présent dans les produits cosmétiques et de soins d'hygiène, dans l'alimentation et les aliments diététiques, les peintures et les enduits antimicrobiens, les surfaces sanitaires et les matériaux d'emballage, les applications médicales, etc.
Noir de carbone	Le noir de carbone est fabriqué en volumes importants à l'échelle industrielle depuis un grand nombre d'années et est utilisé dans de nombreux contextes, dont la fabrication de pneus et la production de teintures/pigments.
Nanotubes de carbone	En raison de leur grande résistance mécanique, les NTC sont principalement utilisés dans les matériaux structurels, tels que la céramique et les composites polymères destinés aux industries de l'aéronautique, de l'automobile et de l'électronique, et également dans les adhésifs tels que la résine époxy. Les NTC sont particulièrement présents dans le secteur de l'électronique.
Silice (amorphe)	La silice amorphe est fabriquée en volumes importants depuis plusieurs années et est présente dans une grande variété d'applications, dont la peinture et les revêtements, les dispositifs microélectroniques de polissage, les surfaces en contact avec les aliments et le conditionnement des produits alimentaires. On utilise également la silice poreuse pour la nano-filtration d'eau et de boissons. La silice amorphe serait utilisée dans le domaine de l'alimentation pour la clarification des bières et des vins, et en tant qu'agent fluidifiant dans les soupes en poudre (et dans les condiments)
Nano-dioxyde de titane	Le nano-dioxyde de titane est fabriqué en volumes importants, principalement pour un usage en catalyse de dénitrification (abattement des NOx provenant des moteurs diesel ou des centrales thermiques). Le nano-dioxyde de titane est également utilisé en cosmétique (en tant que filtre UV dans les crèmes solaires), en usage alimentaire et dans les peintures ou revêtements auto-nettoyants (via la photocatalyse), dans les usages connus à ce jour.
Oxyde de zinc	L'oxyde de zinc est fabriqué en faibles volumes pour l'heure, mais connaît une croissance de plus en plus importante. On le trouve principalement dans les produits cosmétiques et de soins d'hygiène, mais d'autres applications ont récemment émergé, telles que l'emballage antimicrobien.
Nanoargiles	Les nanoargiles sont associés à différentes applications. Le nanoargile le plus utilisé est la montmorillonite (également appelée bentonite) qui est une argile naturelle obtenue à partir de cendres/roches volcaniques. Les nanoargiles ont une structure naturelle de couches à l'échelle nanométrique et sont souvent modifiés au niveau organique de manière à se lier aux matrices polymères pour créer des matériaux améliorés, tels que des composites présentant de meilleures propriétés barrière aux gaz pour l'emballage des produits alimentaires.
Nano-oxyde de cérium	L'oxyde de cérium sous forme nano sert de catalyseur de combustible secondaire dans le diesel. Il servirait à réduire la consommation de combustible et les émissions de particules. Il se retrouve également dans les traitements de surface comme filtre UV et en raison de sa propriété photo catalytique.
Nano-fer	Le nano-fer à valence zéro est de plus en plus utilisé pour le traitement de l'eau et la dépollution des sols contaminés. Le nano-fer sert au traitement des eaux contaminées, telles que les eaux souterraines, car il permettrait de décontaminer l'eau en décomposant les polluants organiques et en tuant les pathogènes microbiens.
Alumine	L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3 , est naturellement présent dans la bauxite. L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer. L'alumine est utilisée en autres dans les supports de catalyseurs.

(Adaptation d'après la Commission Européenne - Guide relatif à la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques potentiels associés à la présence de nanomatériaux au travail).

Informations sur les effets

Il existe peu d'informations disponibles à ce jour sur les effets des substances à l'état nanoparticulaire. Certaines d'entre elles sont utilisées depuis des décennies, alors que d'autres ont été « créées » récemment et continuent de l'être.

L'avancée scientifique des connaissances sur les voies de pénétration, la toxicité, l'écotoxicité et le devenir des substances à l'état nanoparticulaire progresse, mais reste encore incomplète. Il convient alors de communiquer sur les données existantes, en constante évolution.

Le consensus actuel autorise à ce jour d'indiquer que :

- Les effets des substances à l'état nanoparticulaire sont spécifiques en raison de leur échelle ;
- Les effets sont propres à chaque substance à l'état nanoparticulaire, et par définition difficile à généraliser.

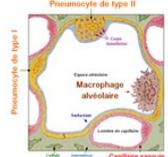
Nanotechnologies, des incertitudes sur les risques potentiels

Des fonctions particulières qui peuvent éventuellement engendrer des risques accrus ou nouveaux

⇒ **Dangerosité différente**

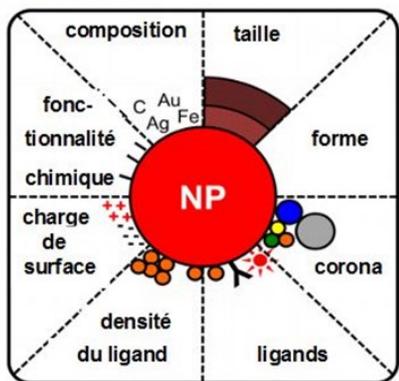


⇒ **Comportements : f(milieus)**

⇒ **Métriques spécifiques**

- définir les objets et caractériser les doses
→ masse, taille, surface, chimie, forme
- caractériser les effets, expositions
→ inflammation, stress, génotoxicité, ...

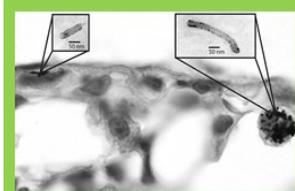


Source : Rauch (Rauch, Kolch et al. 2013)

Technologiques



Toxicologiques



Environnementaux

	FluoSpheres®	Quantum Dots®
Dermal		
Injection		
Oral		

ANNEXE 4

Outil financier spécifique pour soutenir l'innovation et les nanotechnologies au service des PME et ETI

Ex : Dispositif GERINA (Gestion des Risques Nanomatériaux)

Bénéficiaires : PME et ETI



- **PME selon la définition communautaire** (recommandation 2003/361/CE de la Commission du 6 mai 2003),
 - Moins de 250 personnes,
 - Chiffre d'affaires inférieur ou égal à 50 millions d'euros ou un total du bilan inférieur ou égal à 43 millions d'euros.

(en données cumulées avec les entreprises liées ou partenaires)

- **ETI - Entreprise de Taille Intermédiaire**

- 250 et 4999 salariés,
- Et

Soit un chiffre d'affaires n'excédant pas 1,5 milliards d'euros

Soit un total de bilan n'excédant pas 2 milliards d'euros.

EX : Prestations éligibles au titre de GERINA

- **Prestations financées à hauteur de 50% (PME) ou 25 % (ETI)**
 - Formations certifiantes nanoCERT
 - Formations – sensibilisations spécifiques
 - Métrologie sur sites d'exploitation
 - Diagnostics / procédés existants et recommandations
 - Evaluation des rejets en milieu naturel
 - Caractérisation des émissions dans l'environnement durant l'usage, la fin de vie, le recyclage
 - Méthodologie de gestion des risques HSE :
 - ✓ Caractérisation des dangers des substances/produits
 - ✓ Référentiel de certification des postes de travail

Prestations individuelles au cas par cas / Opérations collectives PME :

- Phase de sensibilisation/formation collective
- Phase d'accompagnement individuel

ANNEXE 5

Définition des nanomatériaux

Terminologie ISO

- XP CEN ISO/TS 80004-1, Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 1 : Termes « cœur », février 2015

Définition de la Commission européenne

- Recommandation de la Commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux, JO L 275 du 20.10.2011, p. 38–40
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>

La Réglementation européenne

REACH et CLP

Les règlements REACH et CLP sont applicables aux nanomatériaux même s'ils ne contiennent pas d'exigences explicites les concernant :

- Règlement (CE) 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, JO L 396, 30.12.2006, p. 1–849
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/ALL/?uri=CELEX:32006R1907>
- Règlement (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges (CLP), JO L 353, 31.12.2008, p. 1–1355
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/ALL/?uri=CELEX:32008R1272>

Lors du prochain réexamen de REACH, il est prévu que la Commission envisage une modification des annexes de REACH afin de préciser la façon dont les nanomatériaux doivent être pris en considération et dont leur sécurité doit être démontrée dans les enregistrements. En attendant cette révision, prévue pour 2016, les fabricants ou importateurs sont invités à suivre les recommandations de l'Agence européenne des produits chimiques pour déclarer les nanomatériaux dans REACH :

- European Chemicals Agency (ECHA), Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Appendix R7-1 Recommendations for nanomaterials applicable to Chapter R7a Endpoint specific guidance, April 2012
http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/appendix_r7a_nanomaterials_en.pdf

Certaines substances sous forme nanométrique sont ou vont faire l'objet d'une évaluation dans le cadre du plan d'action continu communautaire (Community rolling action plan-CoRAP) de l'ECHA d'ici 2018 : l'argent, le dioxyde de titane, les nanotubes de carbone multi-parois et l'oxyde de zinc.

Les réglementations sectorielles

Certaines réglementations sectorielles européennes font référence aux nanomatériaux :

- **Le règlement Cosmétiques :**

Règlement (CE) 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques, JO L 342, 22.12.2009, p. 59–209

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex:32009R1223>

Il prévoit une obligation de notification et d'étiquetage des nanomatériaux dans les produits cosmétiques. En 2016, trois substances sous forme nanométrique (oxyde de zinc, noir de carbone et dioxyde de titane) ont été ajoutées aux annexes du règlement pour autoriser leur utilisation dans les produits cosmétiques (à une certaine concentration et excepté dans les applications sous forme de spray).

- **Le règlement Biocides :**

Règlement (UE) 528/2012 du Parlement européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides, JO L 167, 27.6.2012, p. 1–123

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/ALL/?uri=CELEX:32012R0528>

Il prévoit une procédure d'autorisation et une évaluation des risques spécifiques pour les substances sous forme nanométrique, ainsi qu'une obligation d'étiquetage.

- **Le règlement INCO :**

Règlement (UE) 1169/2011 du Parlement européen et du Conseil du 25 octobre 2011 concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires, JO L 304, 22.11.2011, p. 18–63

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/TXT/?uri=CELEX:32011R1169>

Il prévoit une obligation d'étiquetage : « *tous les ingrédients qui se présentent sous forme de nanomatériaux manufacturés sont indiqués clairement dans la liste des ingrédients. Le nom des ingrédients est suivi du mot « nano » entre crochets.* »

- **Le règlement Novel Food :**

Règlement (UE) 2015/2283 du Parlement européen et du Conseil du 25 novembre 2015 relatif aux nouveaux aliments, JO L 327, 11.12.2015, p. 1–22

http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=OJ%3AJOL_2015_327_R_0001

Il prévoit que lorsqu'un aliment nouveau se compose de nanomatériaux manufacturés il doit se soumettre à une procédure d'autorisation avant d'être mis sur le marché. L'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) doit « *notamment vérifier que les méthodes d'essai les plus récentes sont employées pour évaluer leur sécurité.* »

- **Le règlement sur les additifs alimentaires :**

Règlement (CE) n°1333/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex:32008R1333>

Il prévoit que les additifs alimentaires déjà autorisés mais dont la taille des particules a été modifiée, par exemple par l'emploi de nanotechnologies, doivent faire l'objet d'une nouvelle évaluation par l'EFSA.

- **Le règlement concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires :**

Règlement (UE) n ° 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, JO L 12 du 15.1.2011, p. 1–89

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex:32011R0010>

Il prévoit que les substances sous forme nanométrique doivent faire l'objet d'une procédure d'autorisation spécifique par l'EFSA.

La Réglementation française

- La loi n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement dite Grenelle (art. 185) a ajouté au code de l'environnement un chapitre relatif à la « *Prévention des risques pour la santé et l'environnement résultant de l'exposition aux substances à l'état nanoparticulaire* » (Articles L523-1 à L523-8).

L'article L.523-1 du code de l'environnement instaure une obligation de déclaration :

« Les personnes qui fabriquent, importent ou distribuent des substances à l'état nanoparticulaire, en l'état ou contenues dans des mélanges sans y être liées, ou des matériaux destinés à rejeter de telles substances dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation déclarent périodiquement à l'autorité administrative, dans un objectif de traçabilité et d'information du public, l'identité, les quantités et les usages de ces substances, ainsi que l'identité des utilisateurs professionnels à qui elles les ont cédées à titre onéreux ou gratuit. »

- Le décret n° 2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire (Articles R523-12 à D523-22 du code de l'environnement) précise les conditions de cette obligation.

Selon ce décret, « *chaque fabricant, importateur et distributeur d'une 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 effectuent la déclaration exigée (...) dès lors qu'il produit, importe ou distribue au moins 100 grammes par an de cette substance.* »

Les déclarations sont renseignées via le site [r-nano](http://r-nano.anses.fr), dont la gestion a été confiée à l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses).

- L'arrêté du 06 août 2012 relatif au contenu et aux conditions de présentation de la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire est venu préciser le décret de 2012 en définissant le type d'informations que doit fournir le déclarant et notamment les paramètres des nano-objets à caractériser (taille des particules, état d'agrégation et d'agglomération, forme,...).

Les guides

Guides OCDE

Le Groupe de travail de l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) sur les nanomatériaux manufacturés (Working Party on Manufactured Nanomaterials – WPMN) a été formé en septembre 2006 pour promouvoir la collaboration internationale en matière de sécurité des nanomatériaux manufacturés dans le secteur de la santé et de l'environnement. Son objectif est d'aider les pays dans leurs efforts pour évaluer les implications des nanomatériaux en matière de sécurité.

Ce groupe de travail a lancé un programme en 2007 visant à mettre en commun l'expertise des pays membres de l'OCDE et à financer des tests pour évaluer la sécurité de 11 nanomatériaux. L'OCDE a dressé le bilan de ce programme en juin 2015 et a publié en 2016 les résumés de dossiers de 4 nanomatériaux testés dans le cadre de ce programme :

- n° 71 - Silicon dioxide: summary of the dossier
- n° 70 - Single walled carbon nanotubes (SWCNTs): summary of the dossier
- n° 69 - Fullerenes (C60): summary of the dossier
- n° 68 - Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT): summary of the dossier

L'ECHA a invité les industriels à prendre en compte ces nouvelles données publiées par l'OCDE et à mettre à jour si besoin leurs dossiers d'enregistrement dans REACH.

Le groupe de travail de l'OCDE sur les nanomatériaux manufacturés publie également des guides qui font référence en matière d'évaluation de la sécurité des nanomatériaux, et des rapports sur les derniers développements concernant la sécurité des nanomatériaux dans les différents pays membres (réglementation, normalisation, projets de recherche) :

Publications in the Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials
<http://www.oecd.org/chemicalsafety/nanosafety/publications-series-on-safety-of-manufactured-nanomaterials.htm>

En février 2016, l'OCDE a notamment publié un rapport sur les enjeux des nanomatériaux dans les déchets, intitulé « *Nanomaterials in Waste Streams: Current Knowledge on Risks and Impacts* ».

Guides du NIOSH

Le National Institute for Occupational Safety and Health (Institut national pour la santé et la sécurité au travail), ou NIOSH, est une agence fédérale américaine chargée de mener des recherches et formuler des recommandations pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

Le NIOSH a mené de nombreux travaux, reconnus par toutes les parties prenantes aux Etats-Unis, sur les risques liés aux nanomatériaux. Il a notamment publié des « current intelligence bulletin » dans lesquels l'institut synthétise les connaissances sur les risques de certaines substances sous forme nano et recommande valeurs limites d'exposition. On peut ainsi citer :

- le current intelligence bulletin 63 sur le dioxyde de titane (2011)
- le current intelligence bulletin 65 sur les nanotubes et nanofibres de carbone (2013)
- Current Intelligence Bulletin: Health Effects of Occupational Exposure to Silver Nanomaterials sur le nano-argent (2015).

Publications du CIRC

Le CIRC a publié plusieurs monographies sur divers nanomatériaux. On peut citer par exemple :

- monographie volume 93 sur le noir de carbone
- monographie volume 111 sur les nanotubes de carbone
- plusieurs monographies sur le dioxyde de titane.

Le CIRC a par ailleurs classé les nanotubes de carbone et le dioxyde de titane cancérogènes 2B (cancérogènes possibles).