

# Production et utilisation des nano-objets : évaluation et gestion des risques

*Daniel Bernard est conseiller scientifique de la plateforme nano-sécurité du CEA/DRT, président du comité nanotechnologie des IESF<sup>2</sup> et président de la commission AFNOR X457 Nanotechnologie.*

## 1 Nanotechnologies, nanomatériaux, nanoparticules, nano-objets : de quoi parle-t-on ?

On parle beaucoup de nanotechnologies, nanomatériaux, nanoparticules, nano-objets, mais il faut bien définir ces termes au préalable, afin d'éviter toute confusion par rapport à ce qui peut être dit et entendu. Les nano-objets suscitent des questions et des incertitudes sur les risques qu'ils génèrent. Il y a un besoin de connaissances et de données pour savoir comment en maîtriser les risques, gérer les incertitudes et pouvoir, dans la transparence, com-

muniquer avec les citoyens, du simple citoyen jusqu'au décideur politique.

C'est le syndrome tour de Babel (*Figure 1*) : « Dieu pour ne pas que les hommes puissent construire une tour pour aller jusqu'au ciel a fait que chacun s'est mis à parler une langue différente pour que les gens ne puissent pas s'entendre ». On a failli avoir cette approche pour les nano-objets en utilisant des langages différents suivant les disciplines, même parmi les scientifiques d'un même domaine, et encore plus pour communiquer avec le public, non spécialisé.

Il est important pour savoir ce dont on parle, de le nommer et le décrire, et pour y arriver, il faut savoir détecter, identifier, caractériser, mesurer et évaluer. C'est de la compétence des physiciens, des chimistes, des physico-chimistes et des biologistes.

1. [www.cea.fr](http://www.cea.fr)

2. Fédération représentative des Ingénieurs et Scientifiques de France (Anciennement Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France ou CNISF). Site : <http://home.iesf.fr/iesf>



Figure 1

La tour de Babel par Pieter Bruegel l'Ancien (1568).

## 2 Le domaine des nanotechnologies

La communauté internationale, autour de l'International Organization for Standardization (l'ISO), dès 2005, a créé un comité technique de normalisation pour définir les nanomatériaux et les nanotechnologies et pour proposer des documents normatifs les concernant.

Le domaine des nanotechnologies, tel qu'il est reconnu et admis au niveau international actuellement par plus de cinquante pays, dont tous les grands pays industriels, les BRICS<sup>3</sup>, et un certain nombre de pays en développement, regroupe les activités suivantes (ISO Technical



Figure 2

Nanocristaux de sélénure de cadmium de tailles différentes sous lumière UV.

Source : Artechnique/CEA.

Committee 229, Londres – novembre 2005) :

1) **Comprendre et contrôler la matière et les procédés à l'échelle nanométrique, typiquement, mais pas exclusivement, en dessous de 100 nm.**

Pour anecdote, l'expression « *typiquement mais pas exclusivement* » a nécessité une après-midi de discussion entre les experts de treize délégations présents à Londres, en 2005, lors de la réunion de constitution de l'ISO TC 229 ! Ce qui veut dire que l'échelle nanométrique n'est pas nécessairement en dessous de 100 nm, elle peut être en dessous de 20 nm, de 100 ou 300 nm, **dans une ou plusieurs dimensions**. La précision suivante est la plus importante : « ...dans la mesure où **des phénomènes dépendant de la taille vont permettre de nouvelles propriétés et de nouvelles applications** », ce qui est totalement oublié par la totalité des personnes chargées de proposer actuellement une réglementation dans ce domaine. On ne doit donc pas parler uniquement de taille, mais d'apparition de nouvelles propriétés. Par exemple, suivant la taille des nano-objets de sélénure de cadmium, leur fluorescence sera différente, et cela pour un ou deux nanomètres d'écart sur leur taille (Figure 2).

2) **Utiliser les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique, qui diffèrent donc des propriétés des atomes, des molécules et de la matière massique, pour créer des matériaux, objets ou systèmes améliorés qui font appel à ces nouvelles propriétés.**

3. BRICS : acronyme anglais pour désigner les cinq puissances émergentes suivantes : Brésil, Russie, Inde, Chine et Afrique du Sud, qui se réunissent en sommet annuel.

## 2.1. Matériaux et dispositifs

La **Figure 3** illustre la diversité du domaine : d'un côté nous avons les nanomatériaux comprenant les nano-objets et les matériaux nanostructurés ; de l'autre côté nous trouvons les nanodispositifs et les nanosystèmes, tels que les composants pour la nanoélectronique ou les nanorobots.

Entre les deux, la nanomédecine (dont nous ne parlerons pas ici) fait appel à la fois à la nanochimie et à la nanovectorisation<sup>4</sup>, ainsi qu'à des nanosystèmes qui sont utilisés soit pour de l'imagerie médicale soit pour la réalisation de prothèses pour améliorer la mobilité de personnes souffrant de trouble musculaire ou du squelette, ou de leurs sens (ouïe, vision). La France préside la plateforme européenne de nano-médecine pour le compte de la commission européenne depuis quelques mois ; celle-ci est basée à Grenoble sur le site du CEA.

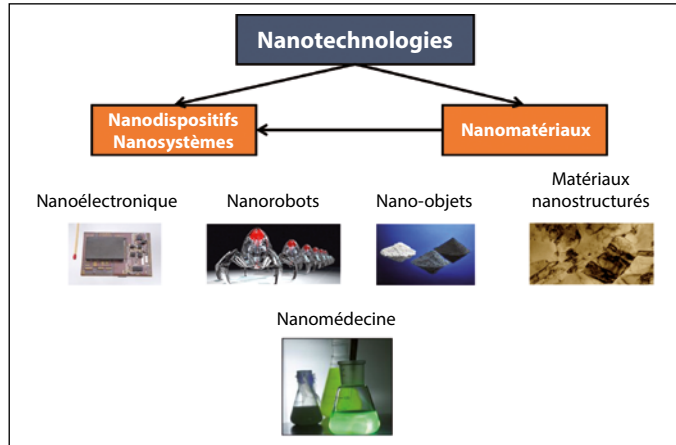
## 2.2. Les craintes et les incertitudes

Les grandes craintes, ou les incertitudes, sur les risques résultant des nanotechnologies concernent :

- l'impact sur les libertés individuelles des nanodispositifs utilisés par les technologies de l'information et de la communication<sup>5</sup>, comme

4. Nanovectorisation : systèmes de vectorisation dont la taille est souvent entre 0,1 et 100 nm, utilisés dans les domaines de la santé, la cosmétique ou la nutrition.

5. Voir *Chimie et technologies de l'information*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2014.



**Figure 3**

*Des nanotechnologies aux nanomatériaux et aux nanodispositifs.*

Sources : matériaux nanostructurés : CNRS Photothèque – Champion Yannick.

les nanocaméras présentes un peu partout, le traitement ultra-rapide des données, les puces à identification par Radio Fréquence (RFID) dont beaucoup d'objets sont maintenant dotés (badges d'accès, cartes de paiement,...), les GPS qui permettent de tracer les individus par l'intermédiaire de leurs objets connectés (smartphones, appareils photos,...). C'est le problème que les nanotechnologies font peser sur les libertés individuelles, dont on parle très peu, ou pas du tout, et qui pourrait devenir dramatique dans la main d'organisations totalitaires, alors que nous n'en voyions actuellement que les bénéfices au quotidien au travers de ces mêmes objets connectés ;

- le transhumanisme, qui vise à « améliorer » la race humaine en utilisant des nanotechnologies, dépasse de très loin le simple aspect

du dopage, avec des conséquences difficilement imaginables, malgré des bénéfices thérapeutiques qui peuvent également en découler ;

– malgré cela, le débat sur les nanotechnologies est focalisé essentiellement, du moins dans la communication grand public et dans la réglementation, sur tout ce qui impacte chimiquement la santé, la sécurité et l'environnement, c'est-à-dire sur des risques liés aux nanomatériaux, qui ne représentent donc qu'un des aspects des risques potentiels des nanotechnologies.

### 2.3. Le vocabulaire des nanotechnologies

Douze documents (série ISO/80004-1 à 12) définissent les termes de base utilisés dans le nanomonde, aussi bien en nanomédecine, en nanoprocessing, en nanobiotecnologies, qu'en nanomatériaux.

La définition d'un **nanomatériau** pour les scientifiques, les ingénieurs et pour la communauté internationale est la suivante (ce n'est pas nécessairement celle retenue actuellement dans la réglementation européenne) : un matériau ayant au moins une dimension externe ou une dimension interne à l'échelle nanométrique. Ce n'est donc pas uniquement la dimension externe qui est prise en compte dans la définition des nanomatériaux.

Un **nano-objet** est un matériau ayant une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire typiquement mais pas

exclusivement inférieure à 100 nm. Ce qui revient donc à dire qu'une nanoparticule a ses trois dimensions à l'échelle nanométrique, qu'une nanoplaquette a une seule dimension à l'échelle nanométrique, et un nanotube ou une nanofibre présente deux dimensions à l'échelle nanométrique.

Les **matériaux nanostructurés** ont une structure interne ou une structure de surface structurée à l'échelle nanométrique. Les zéolithes<sup>6</sup> sont un exemple typique pour les chimistes de matériaux nanostructurés ; les cristaux de zéolithes sont des matériaux nanostructurés, mais ne sont pas des nano-objets.

Les **nanomatériaux manufacturés** sont des nanomatériaux manufacturés intentionnellement dans un but commercial (ces termes sont importants, ils permettent d'exclure les produits de recherche lorsque la réglementation se rapporte uniquement à des nanomatériaux manufacturés) pour présenter une composition ou des propriétés spécifiques.

Parallèlement, il y existe de nombreux **nanomatériaux incidents** présents en quantités beaucoup plus importantes dans notre environnement que les nanomatériaux manufacturés, et dont la production est liée à l'activité humaine. Ils sont générés par l'usure, par l'usinage, par les frottements (freinage,...) de matériaux communs, ou par la combus-

6. Zéolithes (ou tamis moléculaires) : cristaux d'aluminosilicates hydratés nanoporeux (naturels ou synthétiques).

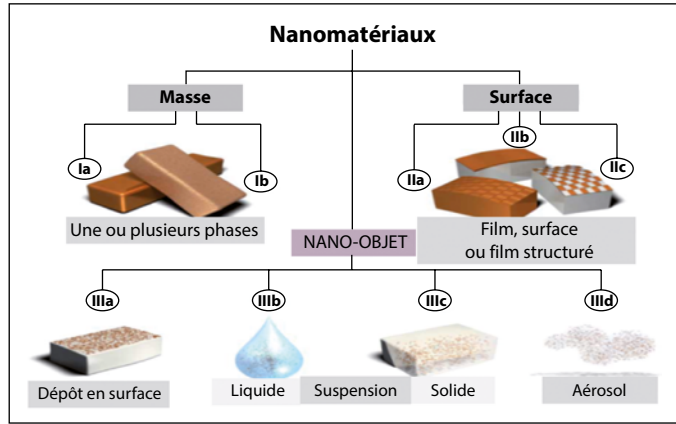
tion (chauffage, transport, incinération,...). Ces nanomatériaux, que l'on appelle le plus souvent particules ultrafines et qui entrent dans les polluants atmosphériques, sont également des nano-objets pouvant présenter des risques potentiels pour la santé et l'environnement identiques, voire largement supérieurs, à ceux des nanomatériaux manufacturés.

Le terme **nanopoudre** n'est pas encore défini, car il est encore impossible d'avoir un consensus international sur une définition de ce terme.

#### 2.4. Les catégories de nanomatériaux

Un article de Peter-Diedrich Hansen, paru en 2008, propose de classer les nanomatériaux en trois catégories (**Figure 4**) : les nanomatériaux massiques, qui contiennent une ou plusieurs phases, les matériaux nanostructurés en surface (ou les films) et les nano-objets qu'on peut avoir soit sous forme d'aérosols, soit sous forme de poudre classique, soit dispersés en suspension dans des solides, dans des liquides ou déposés en surface.

La suite de l'exposé se limitera aux nano-objets et n'abordera pas les matériaux nanostructurés, qui ne génèrent pas actuellement de craintes particulières. La classification et la catégorisation des nanomatériaux est un problème, et la **Figure 5** présente l'approche actuelle d'un groupe de travail de l'Environmental Protection Agency (EPA, États-Unis) pour la classification des nanomatériaux industriels.



**Figure 4**

Catégorisation des nanomatériaux et des nano-objets.

Source : d'après Hansen et coll. (2008). *Ecotoxicology*, **17** : 438-447.

Cette classification représente un travail colossal, car, comme pour le règlement REACH<sup>7</sup>, il faut étudier cas par cas chaque type de matériau. On essaie de les catégoriser (par exemple les nanotubes de carbone) pour les décliner ensuite en fonction du nombre de parois, des diamètres, de la longueur, etc. Il y a donc les nanotubes de carbone, les carbones inorganiques (graphènes), les oxydes métalliques, les métaux, les semi-conducteurs, les points quantiques, les produits organiques et une

7. REACH (Registration, Evaluation and Authorization (and Restriction) of Chemicals) : règlement de l'Union européenne sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques, entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007, qui rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire sur les produits chimiques. Voir le **Chapitre d'I. Rico-Lattes** dans cet ouvrage *Chimie et expertise, santé et environnement*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2016.

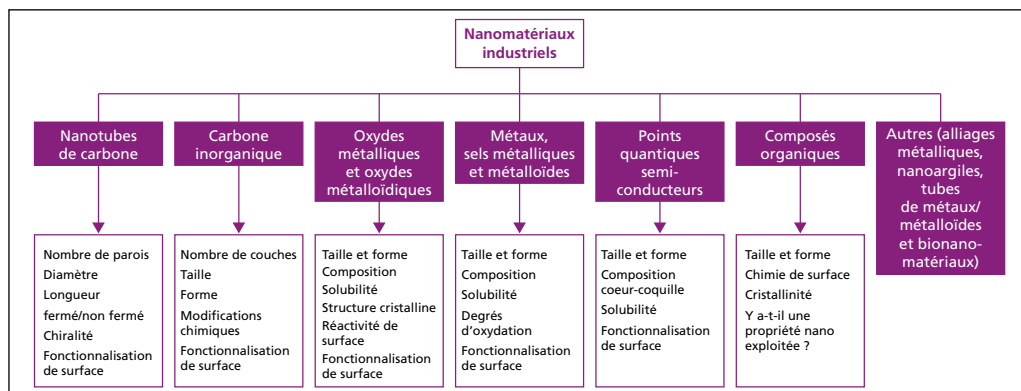


Figure 5

Approche de classification des nanomatériaux industriels (Canada et États-Unis).

classe « divers », pour les nanomatériaux qui n'entrent pas dans les catégories précédentes. C'est une tentative d'approche commune de l'US EPA et du *Canadian Environmental Protection Act* (CEPA) qui se voudrait une réponse de l'Amérique du Nord à l'application de REACH aux nanomatériaux, mais qui s'avère différent de l'évolution de REACH que l'on envisage actuellement en Europe.

### 3 Les nano-objets

Quelques exemples de nano-objets sont représentés sur la **Figure 6**. Un des plus connus et le plus médiatique est peut-être le nano dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), que l'on retrouve dans des peintures, des crèmes cosmétiques, ou certains bétons spéciaux. On peut aussi citer l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ), utilisé comme catalyseur d'oxydation pour améliorer la combustion, les nanosilices nanostructurées ayant un diamètre de 25 à 50 nm, avec une

très faible dispersion granulométrique, et un type de nanotubes de carbone industriel, court et flexible, comportant de 6 à 10 parois, avec un diamètre de 12-14 nanomètres et une longueur moyenne de quelques microns.

#### 3.1. Les incertitudes sur les dangers et les expositions

La réglementation se cherche, faute d'avoir une définition européenne, reposant sur des données scientifiques qui soit reconnue et acceptée, de ce qu'est un nanomatériau ou un nano-objet. L'on attend toujours la publication du rapport du Joint Research Center de la Commission Européenne sur lequel le Parlement Européen et la Commission Européenne pourraient se mettre d'accord pour formuler une définition à laquelle la législation pourrait se référer.

Cependant, la réglementation européenne REACH s'applique bien aux nanomatériaux et aux nano-objets. Depuis 2005, plus de cinquante normes tech-

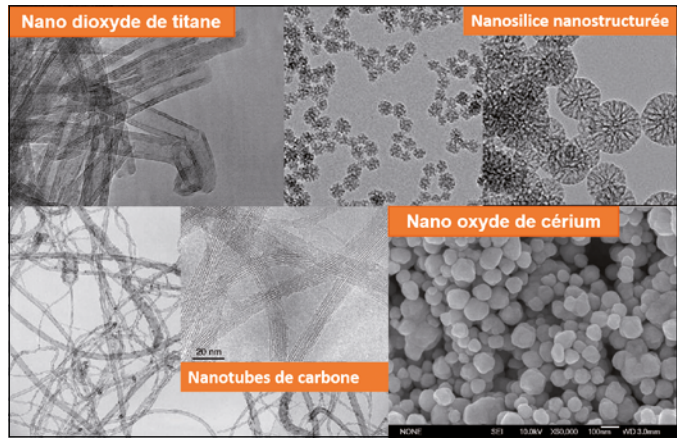


niques ont déjà été publiées au niveau de l'ISO, du Comité Européen de Normalisation (CEN) et de l'AFNOR<sup>8</sup>. Les méthodes de détection et de caractérisation progressent, et si l'on sait détecter des nano-objets dans l'environnement, on ne sait pas toujours facilement distinguer les nano-objets manufacturés de ceux relevant de la « pollution ambiante » liée à l'activité humaine. Quel que soit l'endroit, il y a 20 ou 30 000 nano-objets par millilitre d'air, parmi lesquels le plus souvent aucun n'est manufacturé : beaucoup des nano-objets que l'on peut respirer proviennent de la combustion (production d'énergie, chauffage domestique, transport,...), du frottement et de l'usure de pièces mécaniques, ainsi que d'un certain nombre d'autres sources, mais elles existent et sont difficilement contrôlables, même si l'on peut envisager d'en diminuer l'émission !

Les résultats des études d'impact sur la santé et l'environnement des nano-objets sont discutés pour deux raisons principales :

- les nano-objets sur lesquels les études ont porté n'ont soit pas été du tout caractérisés, soit ils ont été mal caractérisés, interdisant par là toute corrélation entre leur composition et leur structure avec leurs effets ;

<sup>8</sup>. AFNOR : Association Française pour la Normalisation qui, avec ses filiales, constitue un groupe international au service de l'intérêt général et du développement économique qui gère quatre domaines : la normalisation, la certification, l'édition de solutions et services ainsi que l'information.



**Figure 6**

Exemples de nano-objets : nano  $TiO_2$ , nano  $CeO_2$ , nano  $SiO_2$ , nanotube de carbone.

Sources : nano dioxyde de titane : CNRS Photothèque - UMR8502 - Laboratoire de physique des solides - Orsay ; nanotubes de carbone : CNRS Photothèque - Masenelli-Varlot Karine (gauche) et Loiseau Annick (droite).

- les protocoles appliqués ne sont pas des protocoles validés par l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE<sup>9</sup>). Il n'y a pas par ailleurs d'essais de répétabilité et de reproductibilité. Ces études sont par ailleurs conduites le plus souvent dans des laboratoires universitaires qui ne respectent pas les *Bonnes Pratiques de Laboratoire* (BPL). Ces études sont donc des éléments d'information, mais leur pertinence est le plus souvent sujette à caution et elles nécessitent une analyse approfondie de la part d'experts toxicologues avant de pouvoir être prises en compte. La base de données DaNa de

<sup>9</sup>. OCDE : organisation internationale pour promouvoir les politiques qui améliorent le bien-être économique et social partout dans le monde.

la Dechema, financée par le BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung), recense les articles scientifiques reconnus comme valides et pertinents, portant sur la toxicité des nanomatériaux. Moins de 25 % des articles examinés sont retenus !

### 3.2. La génération des données

Nous disposons toutefois d'un certain nombre de données à analyser, disponibles notamment dans les dossiers d'enregistrement des produits industriels, et qui ont été établies dans des laboratoires pratiquant les BPL selon des lignes directrices établies par l'OCDE : Rapport de l'OCDE dans le cadre du Sponsorship program du Working Party on Manufactured Nanomaterials, dossier d'enregistrement REACH, PLM (« *Pre Manufacturing Notification* ») pour l'US EPA.

Afin de soutenir la mise en place d'un ensemble réglementaire au niveau européen, et d'appuyer les lignes directrices OCDE, un nouveau projet de recherche collaboratif européen « NanoReg » a été mis en place. À ce projet participe une soixantaine de partenaires (instituts, organismes et autres laboratoires européens). Il vise à mettre au point des protocoles validés et reconnus afin de soutenir une future réglementation européenne sur les nanomatériaux.

Les principaux objectifs portent sur :

- la mise au point et le développement des protocoles

spécifiques pour détecter et caractériser les nano-objets manufacturés en ambiance de travail et dans l'environnement, à partir de systèmes simples et rapides ;

- la validation de la reproductibilité des protocoles de mesure en faisant appel à une dizaine de laboratoires. Un tel travail est actuellement en cours en France, piloté par le « Club Nanométrie », qui réunit les C'nano<sup>10</sup> et le Laboratoire National de Métrologie et d'Essai (LNE). Les premiers résultats ont été présentés au ministère de la Recherche en décembre 2014 lors des 4<sup>es</sup> Rencontres Annuelles du Club ;

- des études, qui doivent être entreprises au cas par cas, car il faut se garder de généraliser les conclusions des études spécifiques. Si l'on observe un problème sur un produit ou un grade de produit particulier, il faut éviter de conclure que toute la famille peut présenter un problème. Un travail important est nécessaire avant de pouvoir éventuellement généraliser ;

- l'examen du produit tout au long de sa vie jusqu'à son recyclage ou à sa destruction finale, car il ne faut pas non plus se contenter de regarder le produit qui sort du laboratoire ou de l'usine ;

- l'établissement d'une législation harmonisée au niveau européen et des règles cohérentes au niveau mondial. Actuellement, nous sommes face à une véritable cacophonie, chaque pays voulant montrer « *qu'il lave*

10. [www.cnano.fr](http://www.cnano.fr)

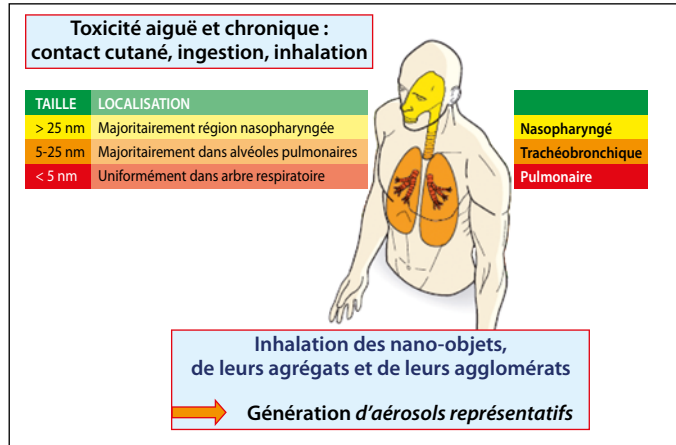


plus blanc que ses voisins » : nous sommes dans la situation où une notification des nanomatériaux mise en place en France (Registre R'Nano) suscite des démarches analogues, mais distinctes en Belgique, au Danemark et en Suède, avec à chaque fois un dossier distinct à instruire. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre l'élaboration de normes techniques, en travaillant par consensus, afin de favoriser le développement responsable et faciliter les échanges économiques ;

– enfin, l'analyse et l'évaluation des nano-objets générés par l'activité humaine. Par exemple dans des grandes villes comme Paris, la pollution atmosphérique n'est pas liée uniquement aux émissions des moteurs diesel, mais majoritairement aux nano-objets émis par la combustion du fioul, du bois, du charbon, ainsi qu'aux frottements des plaquettes de freins des véhicules automobiles, ou des roues métalliques des métros sur les rails, car tout frottement génère des nano-objets incidents ! On sait caractériser et mesurer les nano-objets générés par l'activité humaine, mais on n'en a pas nécessairement évalué, au niveau laboratoire, par des études toxicologiques, les impacts sur la santé, que l'on ne connaît actuellement que globalement, et *a posteriori* par des études épidémiologiques.

### 3.3. La toxicologie des nano-objets

La toxicologie des nano-objets peut être aiguë ou chronique (**Figure 6**). La toxicité aiguë



**Figure 6**

Effets toxicologiques des nano-objets sur le corps humain.

Source : D'après le document de présentation 2009 du Débat Public « Développement et régulation des nanotechnologies » préparés par 7 ministères suite à la Loi Grenelle 1.

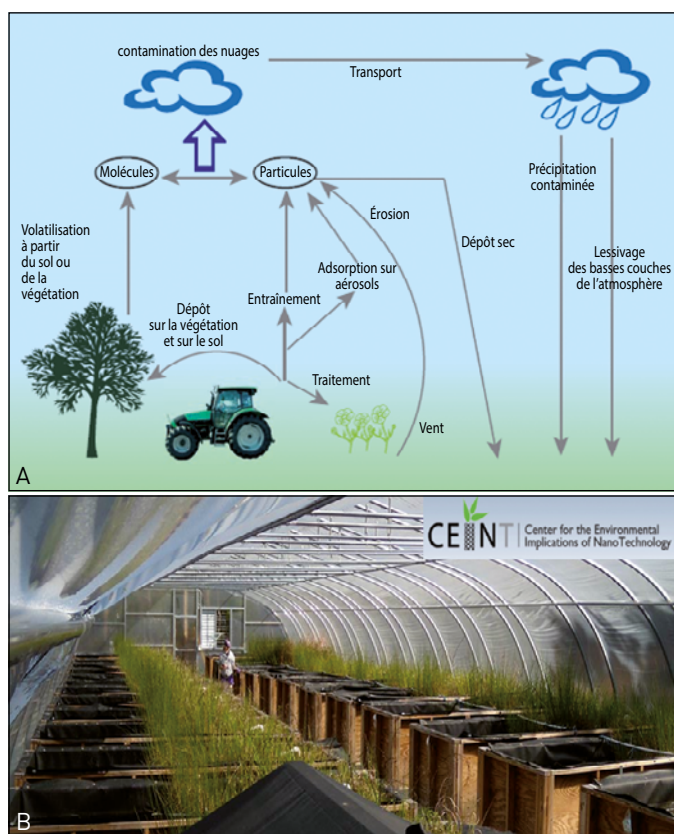
donne lieu à de nombreuses études. En revanche, parce qu'elles sont plus longues et plus coûteuses, il existe moins d'études sur la toxicité subchronique<sup>11</sup> et chronique. Bien que, dans le cas des nano-objets, il puisse y avoir un impact par contact cutané, ingestion et inhalation, lorsque l'on parle de toxicité des nano-objets, il s'agit en priorité de leur toxicité par inhalation. Le point le plus important pour les étudier est d'être capable de générer des aérosols représentatifs, car si on est obligé de broyer et de tamiser le matériau avant de le faire inhaler, il n'est pas certain que ce traitement ne détruit pas la représentativité du nano-objet à étudier. Générer des aérosols représentatifs des nano-objets, au cas par cas, avec des proto-

11. Toxicité subchronique : toxicité répétée pendant plus de 28 jours et moins de 90 jours.

coles d'études représentatifs et validés, est donc un gros enjeu auquel plusieurs groupes de travail essaient d'apporter actuellement une réponse au niveau mondial.

La dissémination des nano-objets dans notre environnement comme celle de tout produit chimique est un sujet crucial. Afin d'étudier l'impact des nano-objets sur l'environnement, on utilise des dispositifs expérimentaux dans lesquels les conditions naturelles de vie des espèces

sont reproduites : les mésocosmes. La **Figure 7** montre les installations du Center for Environmental Implications of Nano Technologies (CEINT, Duke University, Caroline du Nord), où, pour étudier l'évolution des nano-objets dans un environnement jugé représentatif, les chercheurs travaillent dans des serres abritant des bassins de plusieurs mètres carrés qui reproduisent le mésocosme complet des êtres vivants, plantes, sols, etc.



**Figure 7**

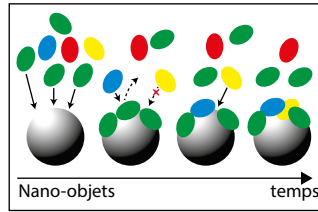
Mésocosme pour l'étude de l'impact de la dissémination des nano-objets sur l'environnement.

Source : Fig 7B : CEINT-Duke Univ.

Il faut prendre en compte également l'effet Corona, ou effet de couronne (**Figure 8**) : un nano-objet ou une nanoparticule va pouvoir, en captant les polluants présents dans l'atmosphère, servir de vecteur pour faire pénétrer ces polluants dans l'organisme. Par ailleurs, un nano-objet pénétrant dans l'organisme quelle que soit la voie (respiratoire, digestive, sanguine,...) verra sa surface modifiée par l'adsorption de molécules biologiques présentes dans les fluides de l'organisme, comme par exemple des sucres ou des protéines. Il faut alors considérer, dans les tests pratiqués *in vitro*, l'impact du nano-objet « couronné » et pas simplement celui du nano-objet brut.

Afin d'éviter de travailler sur des nano-objets mal caractérisés, l'ISO a défini une norme qui recommande de connaître au moins huit caractéristiques physiques et chimiques d'un nano-objet avant d'entreprendre toute étude de toxicologie. La liste de l'**Encart « Directives relatives à la caractérisation physico-chimique des nano-objets manufacturés soumis aux essais toxicologiques selon la norme AFNOR ISO DTR 13014 »** est reprise au niveau de l'AFNOR dans la norme référencée. En plus de la composition chimique, il faut notamment caractériser l'état d'agglomération et d'agrégation des nano-objets, ainsi que leur solubilité. En effet, si un nano-objet est soluble, on revient alors à un problème de toxicité d'un produit chimique classique.

Il faut aussi insister sur le fait que, bien que cela ne repré-



**Figure 8**

Représentation de l'effet corona : les (macro)molécules dans les milieux biologiques et dans l'environnement s'adsorbent sur les nano-objets.

#### DIRECTIVES RELATIVES À LA CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES NANO-OBJETS MANUFACTURÉS SOUMIS AUX ESSAIS TOXICOLOGIQUES SELON LA NORME AFNOR ISO DTR 13014.

- état d'agglomération/d'agrégation
- composition chimique (pureté/impuretés, structure cristalline)
- taille et distribution en taille
- forme
- solubilité/dispersabilité
- surface spécifique
- chimie de surface (activité catalytique, chiralité)
- charges de surface

sente que quelques pourcents de la masse, la physico-chimie de surface des nano-objets est primordiale, car elle joue un rôle majeur sur leur interaction avec la paroi cellulaire. Ainsi on peut rendre un nano-objet fortement cytotoxique<sup>12</sup>, ou le rendre non cytotoxique simplement par une modification de sa chimie de surface.

De nombreuses études de toxicologie de nano-objets sont disponibles. La **Figure 9** présente un document australien paru le 30 janvier 2015, qui recense tous les travaux de ces cinq dernières années. Les données expérimentales ne manquent pas, et leur ana-

12. Cytotoxique : pouvant altérer, voire détruire les cellules.

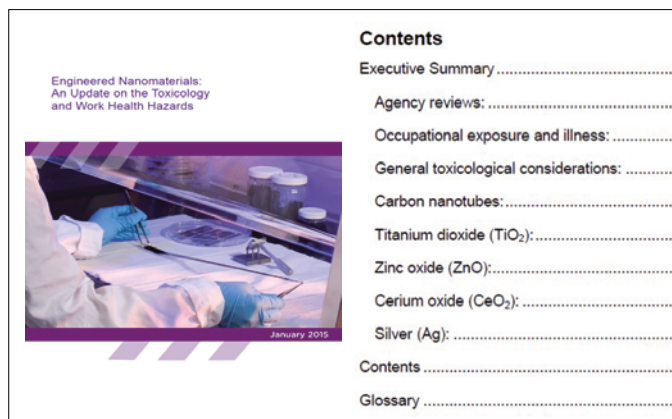


Figure 9

Document sur l'impact des nano-objets sur la santé.

Source : Dr Roger Drew, PhD, DABT et Ms Tarah Hagen, MSc Environment Toxicology.

lyse et leur exploitation sont encore en cours.

C'est dans ce contexte que l'OCDE a créé, il y a quelques années, le groupe de travail « Working Party on Manufactured Nanomaterials », avec comme objectif l'analyse des résultats disponibles portant sur quatorze nano-objets industriels : des métaux, des

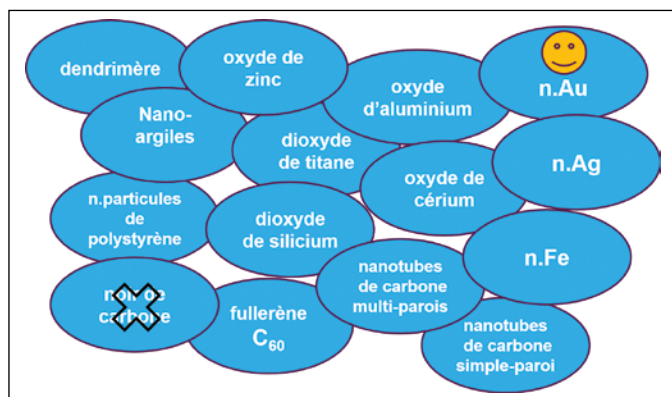


Figure 10

Les 14 produits industriels du « Working Party on Manufactured Nanomaterials », en cours d'analyse par l'OCDE.

oxydes, des nanomatériaux carbonés, des nano-argiles, des dendrimères<sup>13</sup>, des particules de polystyrène (**Figure 10**). Chaque projet est piloté et sponsorisé par un État. Aucun État n'a voulu prendre en charge le noir de carbone, bien qu'il soit produit à plus de dix millions de tonnes par an dans le monde. Ce produit s'est trouvé remplacé dans ce programme par le nano-or dont on il n'est produit que quelques kilogrammes par an ! L'Afrique du Sud a proposé à l'OCDE d'assurer le pilotage de ce projet sur le nano-or. L'OCDE analyse actuellement toutes les données transmises par les contributeurs des pays sponsors pour établir un rapport de synthèse qui devrait être rendu public courant 2015.

#### 4 La maîtrise des risques

La prise en compte de la sécurité dans la production et l'utilisation des nano-objets a commencé dans le cadre du 6<sup>e</sup> programme cadre européen par le projet NANOSAFE (2003-2008), piloté par le CEA et associant notamment le CNRS, l'INERIS, l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM) et les industriels Arkema, BASF et Procter et Gamble. La **Figure 11** rappelle l'approche générale : si l'on ne dispose pas de données sur le danger d'une substance ou d'un matériau, il faut maîtriser l'exposition.

13. Dendrimères : molécules de grandes tailles à la forme d'arbre (macromolécules) qui s'associent autour d'un « cœur ».

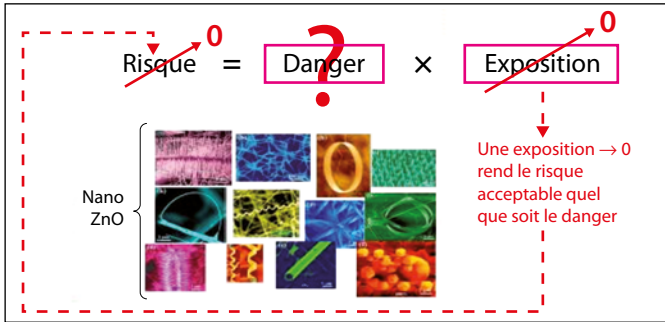


Figure 11

Le projet NANOSAFE : calculer le risque en fonction du danger et de l'exposition.



Figure 12

Documents issus du programme nanoSafe accessibles au public.

Source : Nanosafe.

Des documents de dissémination des résultats de ce projet sont disponibles sur Internet<sup>14</sup>. La **Figure 12** en présente trois, chacun de 4 ou 6 pages, qui expliquent comment : évaluer les systèmes de filtration et de protection contre les aérosols, mesurer l'exposition aux postes de travail en cas de toxicité potentielle et manipuler les nanoparticules.

14. Ces documents sont accessibles sur au moins deux sites : [www.nanosafe.org](http://www.nanosafe.org), qui est le site de ce projet, et [www.nanosmile.org](http://www.nanosmile.org), qui est un site ludique de formation à la nano-sécurité.

Il existe également les fiches de données sécurité (FDS), dont le contenu de base est défini réglementairement. La **Figure 13** présente les seize rubriques d'une FDS reprise dans un document de l'Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Ces fiches permettent aux industriels et aux universitaires d'établir des fiches de données sécurité pour les produits chimiques et les nanomatériaux qu'ils utilisent. Un document de l'ISO,

Annexe : Contenu non détaillé de la fiche de données de sécurité (apport de REACH en couleurs)

La FDS doit comporter les 16 rubriques suivantes :

1. Identification de la substance ou du mélange et identification du fournisseur
2. Identification des dangers
3. Composition / informations sur les composants
4. Premiers soins
5. Mesures à prendre en cas d'incendie
6. Mesures à prendre en cas de déversements accidentels
7. Manipulation et stockage
8. Contrôles de l'exposition / protection individuelle
9. Propriétés physiques et chimiques
10. Stabilité et réactivité
11. Données toxicologiques
12. Données écologiques
13. Données sur l'élimination du produit
14. Informations relatives au transport
15. Informations sur la réglementation
16. Autres informations y compris les informations concernant la préparation et la mise à jour de la FDS

Une FDS doit être conservée au moins 10 ans.

## INRS - La fiche de données de sécurité

### Un document essentiel pour la prévention du risque chimique (2012)

**AFNOR ISO/TR 13329**

normalisation française

FD ISO/TR 13329  
4 Février 2013  
Indice de classement : T 14306

ICS : 67.000 ; 13.100

**Nanomatériaux — Préparation des feuilles de données de sécurité des matériaux (MSDS)**

E: Nanomaterialien — Preparation of Material Safety Data Sheet (MSDS)  
D: Nanomaterialien — Erstellung einer Sicherheitsdatenblätter

---

**Fascicule de documentation**  
publié par AFNOR.

---

**Correspondance**  
Le présent document reprend intégralement le Rapport technique ISO/TR 13329:2012.

---

**Résumé**  
Le présent document fournit des lignes directrices pour la rédaction de fiches de données de sécurité (FDS) pour les nanomatériaux manufacturés (et les matériaux naturels) contenant des nanomatériaux manufacturés sous des conditions applicables sur les questions de santé, de sécurité et d'environnement. Il convient d'élaborer un document conformément à ISO 11014:2006.

---

**Descripteurs**  
Théorie International Technique ; nanomatériaux ; matières ; fiche technique ; préparation ; préparation ; sécurité ; prévention des accidents ; produit chimique ; substance dangereuse ; substance toxique ; identification ; danger ; composition ; ordre ; composition ; propriété ; mesure de sécurité ; fiche de données ; accident ; déversement ; exposition ; exposition ; information ; santé ; traitement des déchets ; emballage ; transport ; prévention de l'environnement ; addition ; référence aux normes.

---

**Modifications**

---

**Corrections**

---

Tous droits réservés. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de la AFNOR est formellement interdite.  
© AFNOR — Tous droits réservés. Version de 2013 02 P

Figure 13

Structure réglementaire d'une fiche de données sécurité d'après un document de l'INRS et norme AFNOR ISO/TR 13329, s'appliquant au cas des nanoamatériaux.

repris par l'AFNOR, explique comment remplir ces fiches de données sécurité dans le cas de nano-objets. Tous les documents de l'AFNOR sont disponibles à la bibliothèque de l'AFNOR ou sur son site Internet.

### 4.1. Les moyens pour maîtriser les risques liés aux nano-objets

La question de la maîtrise des risques liés aux nano-objets concerne les domaines de la santé, de la sécurité et de l'environnement. Ces risques sont à la fois chimiques, physiques et biologiques. Face à tout risque, un industriel doit commencer par prévenir et protéger, et si malheureuse-

ment un problème survient, il lui faut intervenir et y remédier. Si les données sont jugées suffisantes, ce sont les ingénieurs en sécurité qui préconisent les mesures de prévention et de protection. Par contre, en l'absence ou insuffisance de données, il faut d'abord considérer *a priori* que le nano-objet pourrait être une substance dangereuse, et pour cela prévenir et protéger d'un risque à toute exposition, quitte à être ensuite amené, en fonction des données que l'on pourra acquérir, à considérer que le niveau de prévention et de protection appliqué devait être revu pour être adapté aux nouvelles données.

La Figure 14 schématise les étapes de la maîtrise du

14



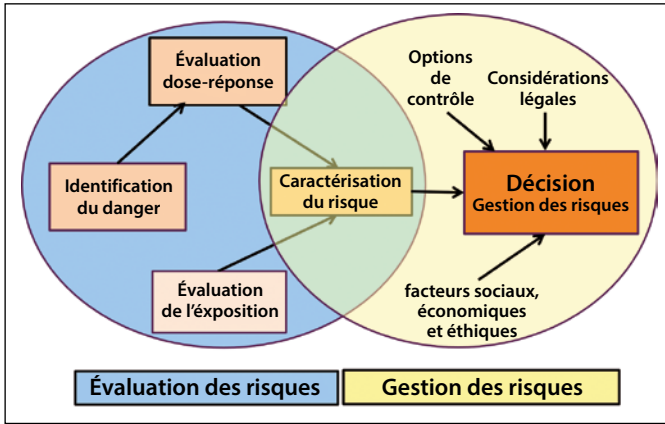


Figure 14

Les étapes clés de la maîtrise des risques aux États-Unis (US EPA-2014).

risque selon l'US EPA. La caractérisation des risques passe par l'identification du danger, par l'étape très importante de l'évaluation dose-réponse (voir le **Chapitre de P. Hubert** dans *Chimie et expertise, santé et environnement*, EDP Sciences, 2016), et l'évaluation de l'exposition. À partir de cette caractérisation du risque, et en tenant compte de différents paramètres tels que les considérations légales, les facteurs sociaux, économiques, éthiques, les options de contrôle, une décision est prise par l'équipe en charge de la sécurité pour produire, manipuler et mettre en œuvre les nano-objets.

Les différentes étapes, au niveau du nano-objet d'une part, et de l'exposition d'autre part, recommandées pour la gestion graduée du risque, sont définies dans un document développé à l'ISO sous le pilotage du Dr Daniel Bloch du CEA, et reposent notamment sur une méthodologie mise en place au sein de la

société Rhodia (maintenant groupe Solvay) pour les phytosanitaires (Figure 15). Ces différentes étapes permettent ainsi d'établir une bande de risque qui peut être périodiquement réévaluée et contrôlée.

Si l'on peut identifier et déployer des facteurs d'atténuation de l'exposition, cette

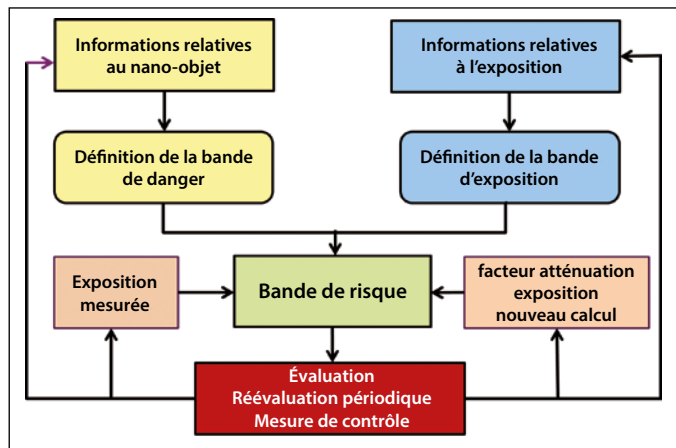


Figure 15

La gestion graduée du risque (Norme AFNOR XP ISO/TS-12901-2, avril 2014).

approche par bandes de risque s'applique en boucles, aux différentes étapes : émission, transmission, immersion (Figure 16). Ce document, disponible à l'AFNOR, permet de définir s'il faut utiliser des équipements de protection collective (ventilation et autres) avec des prélèvements à la source de l'émission, ou des équipements de protection individuelle. Tous ces aspects font l'objet de documents normatifs, établis d'une manière consensuelle par des experts indépendants.

Leur application reste malgré tout volontaire, mais peuvent servir de base à des textes réglementaires nationaux.

La hiérarchisation du contrôle des risques est représentée sur la Figure 17, qui illustre le principe S.T.O.P. (Substitution, Technologie, Organisation, Protection). En l'absence de données, il est recommandé de ne pas produire et de ne pas utiliser de nano-objets, et donc de les substituer. Si cela n'est pas possible, il est recommandé de déployer des moyens technologiques

Figure 16

Les étapes de gestion graduée des risques selon la Norme AFNOR XP ISO/TS-12901-2, avril 2014.

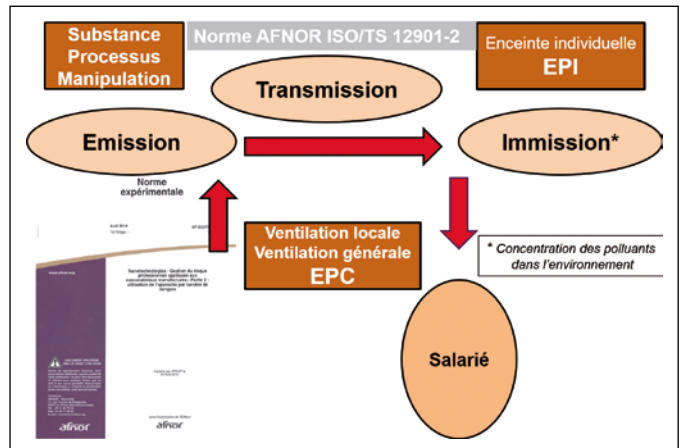
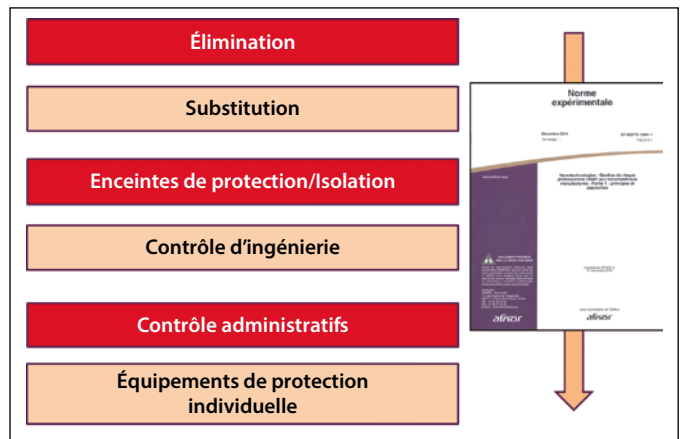


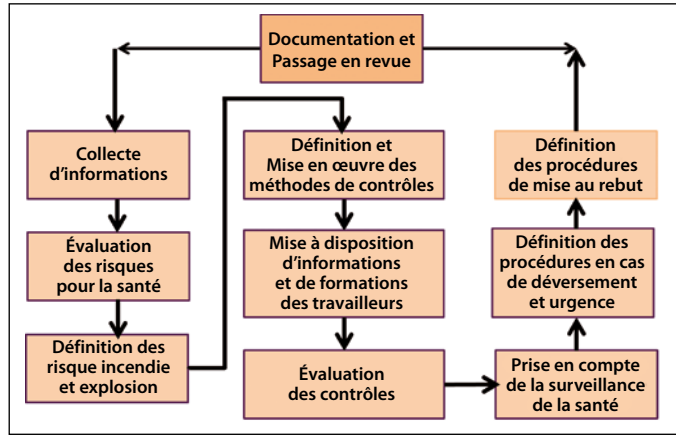
Figure 17

La hiérarchisation du contrôle des risques selon la Norme AFNOR ISO/TS 12901.



(enceintes de protection et d'isolation), des contrôles organisationnels (contrôle de production, de stockage ou de manipulation) et les contrôles administratifs (suivi des protocoles, suivi du personnel), ainsi que la mise en place d'équipements de protection). Cette procédure est définie dans les deux documents AFNOR ISO/TS 12201-1 et 2, qui sont maintenant disponibles en version française à l'AFNOR, depuis 2014.

Les étapes clés de la maîtrise du risque sont résumées sur la **Figure 18**. La maîtrise du risque commence toujours par une collecte des informations. Il faut collecter les informations sur la substance ou sur ce qu'elle pourrait être, et sur son environnement. Il faut ensuite évaluer les risques pour la santé, les risques physiques d'incendie et d'explosion liés aux nanomatériaux : l'INERIS possède une expertise pour travailler sur ces risques. Il est ensuite nécessaire de définir les méthodes de contrôle et la mise à disposition des informations, ainsi que les formations à mettre en place pour les personnels. Toutes les personnes concernées doivent être impliquées. Il faut évaluer les contrôles mis en place en permanence, veiller sur la santé des travailleurs ; le médecin du travail de l'établissement doit donc être impliqué dans la procédure avant le démarrage du projet. L'Institut de veille sanitaire (InVS) est en train de mettre en place des cohortes pour suivre des salariés pouvant être exposés aux nanomatériaux, afin de disposer de données statistiques sur cette population de travailleurs.



**Figure 18**

Les étapes clés de la maîtrise du risque.

La **Figure 19** présente quatre exemples de guides utiles pour aider à maîtriser les risques liés aux nano-objets. Le premier, en français, est le guide de l'AFSSET<sup>15</sup>, publié en 2008, élaboré par un groupe de travail présidé par Éric Gaffet. L'Union des Industries Chimiques (UIC<sup>16</sup>) a édité un guide, début 2009, en liaison avec la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC<sup>17</sup>). Les deux autres documents, réalisés par la commission européenne, sont parus en novembre 2014 : un premier destiné aux travailleurs et un second pour leurs employeurs. Ces exemples ne sont pas exhaustifs et de

15. L'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset) a fusionné en 2010 avec l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afsa) pour former l'Agence nationale chargée de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses, site [www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

16. [www.uic.fr](http://www.uic.fr)

17. [www.fcc.fr](http://www.fcc.fr)



Figure 19

Les guides pour maîtriser les risques liés aux nanomatériaux et aux nano-objets.

nombreux autres guides sont disponibles dans le monde (NIOSH aux USA, IRSST au Canada,...). Leurs recommandations convergent toutes.

#### 4.2. Approche globale de la nano-sécurité : la plateforme nano-sécurité

Le CEA a développé une approche globale de la nanosécurité, et dans ce cadre, inau-

guré en 2013 sa « Plateforme Nano-Sécurité » (PNS), localisée sur son site de Grenoble (Figure 20) où travaillent près de 150 personnes. Cet investissement de 25 millions d'euros en matériel et en locaux est dédié à tout ce qui concerne les différents aspects de la sécurité des nano-objets : la détection, la caractérisation, la mesure, la toxicologie, l'éco-toxicologie, la simulation, ainsi que la formation. Cette plateforme dispose également de moyens d'interventions, une équipe de pompiers spécialisée y étant affectée.



Figure 20

La plateforme nano-sécurité du CEA à Grenoble.

#### 4.3. Approche intégrée du cycle de vie

La Figure 21 résume les différentes étapes auxquelles il faut s'intéresser dans le cycle de vie d'un nano-objet : depuis les producteurs, en passant par les utilisateurs, les transformateurs, pour aller jusqu'aux consommateurs. Il faut considérer aussi bien l'impact sur l'environnement tout au long de leur cycle de vie, que la gestion de leur fin de vie (recyclage, des-

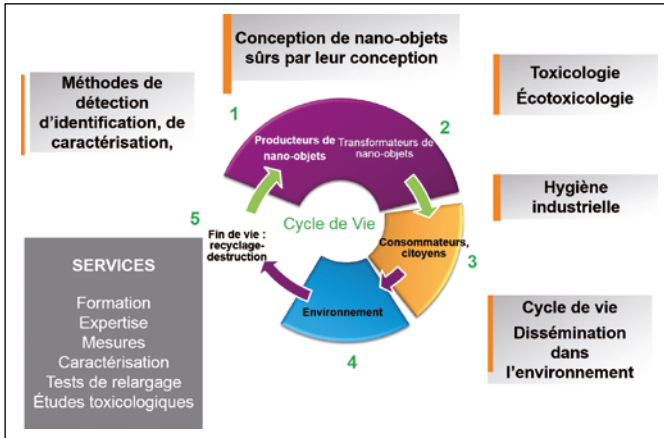


Figure 21

Schéma du cycle de vie des nanotechnologies, allant des producteurs de nano-objets au recyclage et à la réutilisation.

truction, décharge). L'INERIS étudie ainsi la fin de vie de certains nano-objets par incinération. Cette figure illustre autour des différentes étapes de ce cycle de vie toutes les expertises dont il faut disposer, afin de les mettre à disposition aux industriels, mais également aux laboratoires de recherche, pour pouvoir manipuler les nano-objets et gérer leur cycle de vie d'une manière efficace et responsable.

## 5 La communication sur les nano-objets

S'il existe une grosse lacune dans le domaine des nanotechnologies en général, et des nano-objets en particulier, elle concerne la communication vers les citoyens et les décideurs politiques. Il ne faut pas hésiter à informer, mais cela doit passer par une éducation du public, pour lequel les mots utilisés par les scientifiques et les ingénieurs

ne sont pas nécessairement compréhensibles. Il faut donc faire l'effort pour que le discours soit scientifiquement exact, mais accessible et compréhensible par tous.

Il importe de dialoguer avec toutes les parties prenantes, qui doivent pour cela accepter de discuter, ce qui n'est pas toujours évident, comme l'a montré la tentative de débat public sur les nanotechnologies en France. On ne pourra développer les nanotechnologies et les nano-objets que dans la confiance, et la confiance passe nécessairement par la transparence.

Deux documents normatifs sont déjà disponibles pour soutenir cette démarche. Le premier porte sur l'étiquetage volontaire des objets de consommation contenant des nano-matériaux. Cette norme de l'ISO élaborée sous la direction du LNE a été reprise par l'AFNOR. Le deuxième document, qui

n'a pas encore été officiellement validé, doit servir de guide pour les entreprises productrices, distributrices et utilisatrices pour les aider à développer les nano-objets et les nanotechnologies, et comment les mettre sur le marché de manière responsable. Ce guide explique ce qu'il est recommandé de faire, et également ce qu'il est conseillé de ne pas faire. Il insiste notamment sur l'im-

portance de la transparence et de l'information. Son élaboration au niveau du Comité Européen de Normalisation (CEN) a été conduite par la Direction Générale de la Santé et l'INERIS.

Une société suisse d'assurance a ouvert également un site de e-learning en anglais (**Figure 22**) sur lequel on peut s'entraîner, de manière assez ludique, à manipuler les nanomatériaux en toute sécurité.

### "Nanorama Laboratory": Free Tool on Safe Handling of Nanomaterials Now Available in English!



The "Nanorama Laboratory", a free, interactive online tool on the safe handling of nanomaterials, is now available in English on <http://nano.dguv.de/nanorama/bgrci/en/>. The tool, developed in close collaboration with the German Social Accident Insurance Institution for the raw materials and chemical industry (BG RCI), was devised by the Innovation Society, St. Gallen. It is part of the nano-platform "Safe Handling of Nanomaterials" of the German Social Accident insurance (DGUV).

**Figure 22**

Présentation du « Nanorama Laboratory » disponible sur : <http://nano.dguv.de/nanorama/bgrci/en/>

## La feuille de route pour l'avenir

Certes, on ne peut nier qu'il y a encore des incertitudes sur les dangers et les expositions aux nano-objets et aux nanomatériaux. Il serait important de mettre en place un cadre réglementaire et normatif cohérent au niveau européen et mondial, cadre qui doit reposer sur des



données scientifiques et technologiques objectives, et non sur des approches émotionnelles et idéologiques.

Pour cela, il faudra continuer à générer des données. Il reste encore des études à effectuer pour les chercheurs dans tous les domaines. Il faudra probablement aller vers une catégorisation des nano-objets, parce que l'on ne peut pas étudier tous les produits au cas par cas. Il est donc nécessaire de consolider les centres de compétences existant. La France est déjà bien pourvue avec le CEA, l'INRS et l'INERIS, qui possèdent des centres d'expertises intégrés, couvrant plus ou moins la totalité des domaines.

Pour maîtriser les risques, la stratégie est classique : il faut développer la prévention, la protection, gérer les cycles de vie, ce qui passe par l'amélioration de la traçabilité tout le long du cycle de vie. Ce n'est pas uniquement au niveau des chimistes qui produisent, mais également tout le long de la chaîne de valeur, intégrateurs, transformateurs, qu'il faut être sensibilisé et proactif.

Il est nécessaire d'améliorer la transparence des travaux menés et l'information sur les produits contenant des nano-objets.

Il est indispensable de fabriquer des nano-objets plus sûrs dans leur conception et leur fabrication en s'appuyant sur toutes les connaissances acquises sur leur impact sur la santé et sur l'environnement. C'est un enjeu crucial à moyen terme.

Parfois baptisé écoconception, mais maintenant connu plutôt sous le terme « *safer by design and by process* », cette approche est développée au sein du laboratoire d'Excellence (Labex) Serenade<sup>18</sup>, associant notamment le

18. Serenade : Safe Ecodesign Research and Education applied to Nanomaterial Development. Site : <https://serenade.cerege.fr>

CEA, l'INERIS et le CEREGE<sup>19</sup>, ainsi que des industriels, en collaboration avec des organismes internationaux comme le CEINT de Duke University NC.

#### **Bibliographie**

- Déclaration obligatoire des nanomatériaux inscrite dans la loi Grenelle 2 de 2010 et dans les décrets n°2012-232 et n°2012-233 de février 2012, complétés par l'arrêté d'août 2012.
- Guide de bonnes pratiques nanomatériaux et HSE, Union des Industries Chimiques/FFC (2009).
- Les nanomatériaux, sécurité au travail, AFSSET (2008).
- Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterials at work: Guidance for employers and health and safety practitioners ; Working Safely with Manufactured Nanomaterials: Guidance for workers, European Commission - DG Employment, Social Affairs and inclusion (nov. 2014).
- Norme AFNOR XP ISO/TS 12901-1 et 2 Nanotechnologies – Gestion du risque professionnel relative aux nanomatériaux manufacturés – Partie 1 : Principes et approches (décembre 2014) ; Partie 2 : Utilisation de l'approche par bandes de dangers (avril 2014).

19. CEREGE : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (UMR- CNRS, Université Aix-Marseille, IRD).