





## Dossier

# NANOMATÉRIAUX : définition, identification et caractérisation des matériaux et des expositions professionnelles associées

❶ Les nanomatériaux :  
définition et identification  
en entreprise

P. 28

❷ Identification  
de nanomatériaux  
manufacturés sous  
forme de poudre :  
vers une démarche de  
caractérisation opérationnelle

P. 35

❸ Pulvérulence de  
nanomatériaux :  
bilan et perspectives d'une  
décennie d'études et de recherche  
pour la prévention

P. 41

❹ Exposition  
professionnelle  
au dioxyde de titane  
nanométrique dans le BTP

P. 48

❺ Émissions, distributions  
et analyses chimiques  
de particules ultrafines issues  
de divers procédés industriels

P. 54

❻ Nécessité d'une  
réflexion en France  
sur les valeurs limites d'exposition  
professionnelle (VLEP)

P. 62

Les nanomatériaux se retrouvent désormais dans de très nombreux environnements de travail. Manufacturés, ils sont utilisés dans de multiples applications industrielles. Sous-produits issus de certains procédés thermiques et mécaniques, ils constituent la famille, très diverse, des particules ultrafines. Quelles que soient leurs origines, les nanomatériaux peuvent présenter de potentiels effets toxiques pour les travailleurs, à court ou à long terme. Ce dossier a pour objectifs de faire un point sur la question de la définition des nanomatériaux et des méthodologies à mettre en œuvre pour les caractériser et les repérer, afin de bâtir une meilleure prévention des risques associés<sup>1</sup>. Plusieurs campagnes de mesures de l'exposition aux nanomatériaux, réalisées lors de différentes activités industrielles, sont ensuite présentées, mettant en évidence la nécessité d'adapter les mesures de prévention aux procédés et aux nanomatériaux mis en œuvre ou émis. À partir de l'analyse de ces travaux, une réflexion sur la nécessité d'établir des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) spécifiques aux nanomatériaux en France est proposée.

1. Les effets sur la santé des nanomatériaux ne sont pas abordés dans ce dossier (cf. ED 6050, INRS ; [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr))

**NANOMATERIALS: DEFINITION, IDENTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS AND ASSOCIATED PROFESSIONAL EXPOSURES** – *Nanomaterials are now found in many work environments. As manufactured products, they are used in multiple industrial applications. As by-products from certain thermal and mechanical processes, they constitute the very diverse family of ultrafine particles. Whatever their origins, Nanomaterials may have potential toxic effects for workers in the short or long term. This file, which does not address the health effects, aims to make a point on the question of the definition of nanomaterials and methodologies to be used to characterize and identify them, in order to build a better prevention of associated risks. Several campaigns to measure exposure to nanomaterials, carried out during various industrial activities, are then presented, highlighting the need to adapt prevention measures for processes and nanomaterials so implemented or issued. From the analysis of these studies, a reflection on the need to establish occupational exposure limit values (OELs), specific to nanomaterials in France, is then proposed.*

# LES NANOMATÉRIAUX : DÉFINITION ET IDENTIFICATION EN ENTREPRISE

**L'identification et le repérage des nanomatériaux en entreprise, qu'ils soient manufacturés ou produits de façon non intentionnelle, est une étape clef pour procéder à un recensement des postes de travail potentiellement exposants, préalable indispensable à une évaluation de l'exposition des salariés. Or, bien souvent, cette étape s'avère complexe : les données dont disposent les entreprises sont généralement incomplètes, voire absentes. Cet article propose des éléments d'aide au repérage des nanomatériaux sur les lieux de travail, au regard des définitions existantes.**

---

MYRIAM  
RICAUD  
INRS,  
département  
Expertise  
et conseil  
technique

---

## Les nanomatériaux : des définitions multiples

La recherche d'une définition commune pour les nanomatériaux suscite depuis de nombreuses années de vifs débats. Les dissensions qui perdurent illustrent les difficultés rencontrées (scientifiques, politiques...) et la variété des positionnements auxquels elles donnent lieu.

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

L'Organisation internationale de normalisation (ISO) fut le premier organisme international à établir en 2008 une définition, dans un document référencé TS 27687 et actualisé depuis [1]. Ainsi, selon le Comité technique 229 « Nanotechnologies » de l'ISO, un nanomatériau est « un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, ou qui possède une structure interne ou une structure de surface à l'échelle nanométrique » [2].

Deux grandes familles de nanomatériaux sont ainsi distinguées :

- Les nano-objets, qui sont des « matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique » [1]. Parmi les nano-objets, trois catégories sont discernées :
  - les nanoparticules, qui désignent des « nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique » ;
  - les nanofibres, nanotubes, nanofilaments, nanotiges ou nanobâtonnets, qui se rapportent à des « nano-objets dont deux dimensions externes simi-

laire sont à l'échelle nanométrique et dont la troisième dimension est significativement supérieure » ;

- les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes, qui définissent des « nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et dont les deux autres dimensions sont significativement plus grandes ».

- Les matériaux nanostructurés, qui sont des « matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique » [3]. Parmi les matériaux nanostructurés, plusieurs sous-familles sont proposées : les poudres nanostructurées, les nanocomposites, les nanomousses solides, les matériaux nanoporeux et les nanodispersions fluides. L'ISO définit l'échelle nanométrique par « gamme de dimensions comprise approximativement entre 1 nanomètre<sup>1</sup> et 100 nanomètres » [2].

L'ISO a ainsi choisi de laisser hors du cadre de la définition d'un nanomatériau une grande partie de l'échelle nanométrique, puisque seule la fraction située entre 1 et 100 nm est visée. Or, le choix des bornes basse et haute de cette fraction, qui ont ensuite été reprises dans la plupart des définitions, ne repose sur aucun fondement scientifique, que ce soit en termes de caractéristiques physicochimiques ou toxicologiques.

L'ISO fait, par ailleurs, référence à l'apparition de propriétés (physiques, chimiques, etc.) nouvelles, dites parfois nano-spécifiques, dans une note associée à la définition de l'échelle nanométrique : « les propriétés qui ne constituent pas des extrapolations par rapport à des dimensions plus grandes sont généralement, mais pas exclusivement, présentes dans cette échelle de longueur. Pour ces propriétés, les limites dimensionnelles indiquées sont approximatives ».

L'ISO a également défini un nanomatériau manufacturé comme étant un « nanomatériau produit

intentionnellement pour avoir des propriétés ou une composition spécifiques», ainsi qu'un nanomatériau incidentel comme étant un « nanomatériau généré en tant que sous-produit non intentionnel d'un processus » [2]. Les nanomatériaux incidentels sont plus communément nommés dans la littérature « particules ultrafines ».

Dès ses premiers travaux, l'ISO aborde les notions d'agrégats<sup>2</sup> et d'agglomérats<sup>3</sup> [3], qu'elle complète un peu plus tard en introduisant un acronyme : NOAA, signifiant « nano-objets et leurs agrégats et agglomérats de taille supérieure à 100 nm » [4].

C'est dans un cadre réglementaire que la question de la définition se déploie ensuite, et notamment au sein de législations sectorielles. Suivront donc une série de définitions dans des secteurs réglementaires précis. Ainsi, selon l'article 2 du règlement (CE) n° 1223/2009 relatif aux produits cosmétiques [5], un nanomatériau est défini comme « un matériau insoluble ou bio-persistant, fabriqué intentionnellement et se caractérisant par une ou plusieurs dimensions externes, ou une structure interne, sur une échelle de 1 à 100 nm ». Dans le règlement (UE) n° 1169/2011 concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires [6], un nanomatériau manufacturé est défini comme « tout matériau produit intentionnellement présentant une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm ou moins, ou composé de parties fonctionnelles distinctes, soit internes, soit à la surface, dont beaucoup ont une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm ou moins, y compris des structures, des agglomérats ou des agrégats qui peuvent avoir une taille supérieure à 100 nm mais qui conservent des propriétés typiques de la nano-échelle, comprenant : les propriétés liées à la grande surface spécifique des matériaux considérés et/ou des propriétés physico-chimiques spécifiques qui sont différentes de celles de la forme non nanométrique du même matériau ». Enfin, le règlement (UE) n° 528/2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides [7] mentionne dans son article 3 une définition plus générale du terme nanomatériau : « une substance active ou une substance non active, naturelle ou manufacturée, 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 ». Enfin, le règlement (UE) n° 2015/2283 du Parlement européen et du Conseil du 25 novembre 2015, relatif aux nouveaux aliments [8], vient substituer à sa propre définition celle qui avait été choisie en 2011 [6], en énonçant que « par souci de cohérence, il importe de veiller à ce qu'une seule définition des nanomatériaux manufacturés existe dans le domaine de la législation relative aux denrées alimentaires ».



© Serge Morillon/NRS

La Commission européenne (CE) s'illustre ensuite par sa volonté de n'obtenir qu'une seule et même définition, au moins en Europe, pour les nanomatériaux. C'est ainsi qu'après plusieurs mois de consultations et de lobbying intenses, les travaux de la Commission européenne aboutissent en 2011 à une définition des nanomatériaux, qui ne reprend qu'en partie les considérations émises par les groupes d'experts sollicités pour se pencher sur la question. La Commission européenne propose ainsi dans une recommandation la définition suivante : « On 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 » [9]. Il est également mentionné dans cette recommandation que : « tout matériau est à considérer comme relevant de cette définition dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> ».

La Commission européenne englobe ainsi dans cette définition à la fois les nanomatériaux naturels (présents dans notre environnement), ceux formés accidentellement (c'est-à-dire les sous-produits issus de procédés thermiques, mécaniques...), ainsi que les manufacturés (c'est-à-dire ceux produits intentionnellement avec des propriétés spécifiques).

Elle mentionne explicitement que les agrégats et les agglomérats de particules sont à considérer comme des nanomatériaux, dès lors qu'« 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 ».

Elle introduit également un critère supplémentaire, par rapport notamment aux définitions propo-



sées par l'ISO. En effet, outre la taille des particules, il est fait référence à la surface spécifique en volume<sup>4</sup> de ces dernières, notion considérée comme importante dans l'étude des effets sur la santé des nanomatériaux.

Concernant le seuil de 50 % pour la répartition numérique par taille, il est précisé que 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, il peut être remplacé par un seuil compris entre 1 % et 50 %. Il est également indiqué dans cette recommandation que par dérogation, 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 nanomatériaux.

Cette définition a été reprise en grande partie dans le décret n° 2012-232, associé à l'article R. 523-12 du Code de l'environnement relatif à la mise en place d'une obligation de déclaration des substances à l'état nanoparticulaire produites, importées ou distribuées en France [10]. Une substance à l'état nanoparticulaire est définie comme « *une substance telle que définie à l'article 3 du règlement CE n° 1907/2006, 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, présente une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm* ».

Il est à noter que cette définition ne reprend pas explicitement le terme « nanomatériau » et exclut de fait les sous-produits issus de procédés thermiques ou mécaniques, tels que les fumées de soudage ou les émissions de moteurs. Par ailleurs, comme dans

la définition de la Commission européenne, la proportion minimale des particules présentant une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm a été fixée à 50 % de la distribution des tailles en nombre (arrêté du 6 août 2012 [11]).

La définition proposée par la CE (qui aurait dû être révisée fin 2014), reprise en grande partie dans le Code de l'Environnement, fait toujours débat. Les critères retenus sont jugés arbitraires et ne reposant pas sur des assises scientifiques solides. De surcroît, ni technique d'analyse, ni protocole associé ne sont précisés pour les mesurer.

En effet, cette définition, comme celles proposées par les législations sectorielles, ne se réfère qu'à des grandeurs dimensionnelles (taille et distribution en taille). Et cela, alors même que la mesure de ces paramètres demeure une tâche ardue, en particulier lorsque les nanomatériaux sont dispersés dans un milieu complexe (milieu biologique, eau, sol, air, etc.). La coexistence de définitions générales et de définitions particulières ouvre la possibilité à de nombreuses confusions et contestations par les acteurs qui commercialisent des nanomatériaux et des produits qui en contiennent, parfois enclins à choisir, lorsqu'ils discutent de la nécessité de se voir appliquer des mesures réglementaires qu'ils estiment trop contraignantes, la définition qui les arrange au mieux.

## Les nanomatériaux manufacturés

### Les secteurs industriels concernés et les applications

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux manufacturés recèlent des potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives technologiques et économiques. De plus en plus d'entreprises sont ainsi concernées par le déploiement croissant de ces matériaux de l'infiniment petit.

Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2013, les entreprises qui fabriquent, importent ou distribuent des nanomatériaux manufacturés sur le territoire français, sont soumises à une déclaration obligatoire.

En effet, la loi n° 2010-788 du 12 juillet 2010, dite « Grenelle II pour l'Environnement », prévoit la mise en place d'un dispositif de déclaration annuelle des « substances à l'état nanoparticulaire » en l'état, ou contenues dans des mélanges sans y être liées, ou des matériaux destinés à les rejeter dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation. Cette obligation concerne les fabricants, les importateurs et les distributeurs de telles substances mises sur le marché en France. Ils doivent déclarer l'identité, les quantités et les usages de ces substances, ainsi que l'identité des utilisateurs professionnels qui ont cédé ces substances à titre onéreux ou gratuit. De même, ils sont tenus de transmettre toutes les informations dispo-

#### ENCADRÉ 1

### UNE NOUVELLE DÉFINITION PROPOSÉE PAR LA COMMISSION D'ENRICHISSEMENT DE LA LANGUE FRANÇAISE

La Commission d'enrichissement de la langue française a proposé dans le cadre d'un avis publié le 22 mars 2019<sup>5</sup> au *Journal officiel* et portant sur le vocabulaire de la chimie et des matériaux, une définition du terme nanomatériau : « *Un matériau dont tous les constituants ou certains éléments structuraux sont de dimension nanométrique* ». Une note accompagnant cette définition stipule que « *les nanomatériaux sont soit des matériaux entièrement constitués de nano-objets, soit des matériaux nanostructurés* ». Cette définition se rapproche fortement de celle proposée par l'Organisation internationale de normalisation. La dimension nanométrique, telle que mentionnée dans cette définition n'est, cependant, pas précisée dans l'avis.

nibles relatives aux dangers de ces substances et aux expositions auxquelles elles sont susceptibles de conduire, ou utiles à l'évaluation des risques pour la santé et l'environnement.

Les modalités d'application de cette déclaration (nommée « R-Nano »<sup>6</sup>) sont définies dans les décrets n°s 2012-232, 2012-233, 2017-765 [10, 12, 13] et un arrêté paru le 6 août 2012 [11]. Le décret n° 2012-232 précise notamment les définitions (« substance à l'état nanoparticulaire », « particule », « agrégat », etc.) mais également le seuil minimal à partir duquel la déclaration annuelle est obligatoire (100 grammes par an et par substance), ainsi que l'organisme en charge de la gestion de ces données (l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, Anses) et la date limite d'envoi des informations. Des dispositions sont également prévues relatives aux intérêts liés à la Défense nationale, au respect du secret industriel et commercial et aux activités de recherche et développement. Les décrets n° 2012-233 et n° 2017-765 désignent, quant à eux, les organismes auxquels l'Anses peut transmettre les informations qu'elle détient au titre de cette déclaration. L'arrêté précise le contenu et les conditions de présentation de la déclaration. Le déclarant doit ainsi obligatoirement fournir de nombreux paramètres relatifs à la substance : l'identité chimique, le nom commercial, la taille des particules, la distribution de tailles des particules en nombre, l'état d'agrégation et d'agglomération, la forme et le revêtement éventuel. D'autres critères peuvent également être renseignés, tels que la surface spécifique, l'état cristallin ou encore la charge de surface.

Ce dispositif vise à mieux connaître les « substances à l'état nanoparticulaire » et leurs usages, à disposer d'une traçabilité des filières d'utilisation et d'une meilleure connaissance du marché et des volumes commercialisés. Les différents usages des substances à l'état nanoparticulaire fabriquées, importées ou distribuées doivent donc être rapportés. Outre les secteurs d'utilisation, l'entreprise déclarante doit mentionner depuis 2016 le ou les processus de mise en œuvre de ces substances.

Si les données déclarées n'offrent qu'une description partielle – notamment en raison du fait que la base n'englobe pas les produits finis –, les entreprises ainsi que les nanomatériaux manufacturés, les quantités manipulées et les usages envisagés sur le territoire français sont désormais mieux connus. En France, plus de 400 000 tonnes de nanomatériaux manufacturés sont ainsi mises chaque année sur le marché national, par des entités aux activités économiques variées, mais dont la majeure partie sont des distributeurs [14]. Plus de 1 300 entités juridiques françaises (représentant environ 1 700 établissements) renseignent chaque année

la base R-Nano. Annuellement, plus de 300 catégories de nanomatériaux manufacturés font l'objet d'une déclaration (une catégorie se référant à une nature chimique sous laquelle peuvent être regroupés plusieurs nanomatériaux différents au regard de leurs caractéristiques physico-chimiques). Ainsi, sont mis sur le marché français, des composés inorganiques : silices, sulfates, carbonates, métaux et alliages métalliques, silicates et argiles ainsi que des composés organiques, organométalliques ou mixtes organiques-inorganiques : nanomatériaux carbonés, nanopolymères ou encore, composés du cuivre.

Les secteurs d'activité des entités déclarant les plus gros tonnages produits ou importés de substances à l'état nanoparticulaire sont liés à l'industrie chimique (« Industrie chimique », « Fabrication de colorants et de pigments », « Fabrication et rechargement de pneumatiques », etc.). Les cinq « substances à l'état nanoparticulaire » les plus mises sur le marché en France sont, selon R-Nano, depuis plusieurs années et par ordre décroissant : le noir de carbone, la silice amorphe, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane et l'oxyde d'aluminium. Les secteurs d'utilisation de ces nanomatériaux sont nombreux et variés : « Fabrication de substances chimiques fines » ; « Bâtiment et travaux de construction » ; « Fabrication de parfums et de produits pour la toilette » ; « Fabrication de produits alimentaires » ; « Fabrication de produits informatiques, électroniques et optiques » ; « Imprimerie et reproduction de supports enregistrés », « Fabrication de produits en caoutchouc » ; « Fabrication de pâte, papier et produits papetiers » ; « Commerce de gros de produits pharmaceutiques », etc.

Les procédés renseignés mettant en œuvre ces nanomatériaux sont multiples : « Utilisation dans des processus fermés continus avec exposition momentanée maîtrisée » ; « Utilisation dans des processus par lots et d'autres processus (synthèse) pouvant présenter des possibilités d'exposition » ; « Manipulation à faible énergie de substances intégrées dans des matériaux et/ou articles » ; « Pulvérisation dans des installations industrielles » ; « Production de poudres métalliques », etc. Ils donnent des indications sur l'exposition potentielle des salariés les manipulant.

Plusieurs pays européens ont suivi l'initiative de la France et désormais la Belgique, la Suède et le Danemark disposent de registres du même type. Ces dispositifs sont cependant moins exhaustifs que celui mis en place en France, car de nombreuses exemptions ont vu le jour dans les textes les encadrant.

À défaut d'un registre européen des nanomatériaux et des produits qui en contiennent (demandé par plusieurs parties prenantes dont les ONG et les agences sanitaires), la Commission européenne a mis en place en juin 2017 un Observatoire euro-



péen des nanomatériaux<sup>7</sup>, dont l'un des objectifs est de collecter l'ensemble des données issues des inventaires nationaux.

### Le repérage en entreprise

L'étape d'identification des nanomatériaux manufacturés et des produits qui en contiennent en entreprise peut s'avérer délicate. Les données transmises aux entreprises, notamment utilisatrices, sont généralement incomplètes, voire absentes ; bien souvent, les salariés de ces dernières manipulent des nanomatériaux manufacturés sans même le savoir. Ce défaut d'information constitue un frein à la prévention [15]. Actuellement, il n'existe pas d'étiquetage ou de signalisation réglementaire spécifique pour les nanomatériaux manufacturés. Néanmoins, tout fabricant, distributeur ou importateur est tenu de communiquer les informations relatives aux substances et mélanges chimiques qu'il met sur le marché, nanomatériaux manufacturés compris.

Cette information prend la forme d'une fiche de données de sécurité (FDS), lorsqu'elle est réglementairement requise. Bien souvent, aucune référence explicite au caractère nanométrique ou nanostructuré du produit n'est mentionnée dans ce document (terme « nanomatériau » ou « nanoparticule », préfixe « nano », etc.). Dès le 1<sup>er</sup> janvier 2020, avec l'évolution des annexes du Règlement européen

Reach<sup>8</sup>, le terme « nanomatériau » apparaîtra distinctement dans la fiche de données de sécurité.

En l'absence de fiche de données de sécurité, il convient de consulter tous les autres supports de communication transmis par le fabricant, le distributeur ou l'importateur tels que la fiche technique. Les principales données physico-chimiques qui attestent du caractère nanométrique d'une substance, selon la recommandation de définition émise par la Commission européenne (et qu'il convient de rechercher dans les documents transmis par le fabricant, le distributeur ou l'importateur) sont :

- la taille des particules primaires<sup>9</sup> (libres, agrégées ou agglomérées) : entre 1 nm et 100 nm ;
- la distribution granulométrique en nombre des particules primaires : au moins 50 % des particules (libres, agrégées ou agglomérées) présentent une taille comprise entre 1 nm et 100 nm ;
- la surface spécifique en volume des particules primaires (libres, agrégées ou agglomérées) : supérieure à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

En présence d'une fiche de données de sécurité, il convient de se référer plus spécifiquement aux rubriques 1 (identification de la substance ou du mélange), 3 (composition/information sur les composants) et 9 (propriétés physicochimiques).

Par ailleurs, si le produit possède des propriétés atypiques et innovantes (propriétés photocatalytiques, antibactériennes...), il convient de se demander si ces caractéristiques ne sont pas liées au caractère nanométrique de la substance.

Si les fiches de données de sécurité et techniques sont incomplètes ou que des incertitudes persistent, il est recommandé de contacter et de questionner le fabricant, le distributeur ou le fournisseur du produit. Il convient en premier lieu de lui demander s'il détient un récépissé au titre de la déclaration R-Nano ou si le produit est déclaré en tant que nanoforme dans le cadre du règlement européen Reach.

Les éléments du registre R-Nano, rendus annuellement publics par le ministère de la Transition écologique et solidaire, ainsi que les données mises à disposition par l'Observatoire européen des nanomatériaux, peuvent également être consultés.

En dernier recours, si le caractère nanométrique d'une substance n'a pu être confirmé ou infirmé, il convient de se rapprocher d'un laboratoire capable de caractériser le matériau à l'aide de diverses techniques, telles que la microscopie électronique (MET ou MEB)<sup>10</sup>, la méthode BET<sup>11</sup>, etc.

Il importe enfin de demeurer vigilant, lors de la manipulation de certains produits chimiques dont la forme nanométrique est très fréquemment mise en œuvre (selon notamment le registre R-Nano) : le noir de carbone, l'oxyde de fer, l'argent, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'aluminium, le dioxyde de titane, la silice amorphe, l'oxyde de cérium, l'argile, le latex, etc.

#### ENCADRÉ 2

### LES QUESTIONS À SE POSER POUR IDENTIFIER UN NANOMATÉRIAU MANUFACTURÉ OU UN PRODUIT EN CONTENANT

- Manipulez-vous des matériaux pulvérulents ou des produits intégrant des matériaux pulvérulents ?
- Mettez-vous en œuvre des matériaux (ou des produits) possédant des propriétés innovantes ? Si oui, sous quelle forme se présentent ces matériaux (ou produits) : poudre, suspension liquide, intégrés dans une matrice polymère, gel, etc. ?
- Disposez-vous de la fiche de données de sécurité (FDS) de ces matériaux ou produits ?
- À défaut de la FDS, disposez-vous de la fiche technique de ces matériaux ou d'un autre support de communication transmis par le fabricant, l'importateur ou le distributeur ?
- Quelles sont les informations disponibles dans ces documents portant sur la composition chimique de ces matériaux, leurs dimensions, leur surface spécifique, leur distribution granulométrique et leur morphologie ?
- Ces matériaux ont-ils fait l'objet d'une déclaration au titre de « substances à l'état nanoparticulaire » à l'Anses (dispositif R-Nano) ou ont-ils été déclarés en tant que nanoforme dans le cadre du règlement européen Reach par votre fournisseur ?
- Usinez-vous des matériaux aux propriétés innovantes ? Si oui, connaissez-vous les dimensions et la distribution granulométrique des particules émises ?

## Les particules ultrafines

### La formation des particules ultrafines

En entreprise, de nombreux procédés de travail sont susceptibles d'émettre, de façon incidentelle ou accidentelle, des particules ultrafines (sous-produits de certaines activités de travail). Ces particules ultrafines peuvent être de nature chimique diverse : métallique, carbonée, minérale, polymère, etc.

Elles sont fréquemment, mais pas seulement, associées à des phénomènes de nucléation, puis de condensation et de coagulation de gaz et de vapeurs. La combustion, ainsi que certains procédés mécaniques, peuvent également être à l'origine de l'émission de particules ultrafines.

### L'identification des sources d'émission en entreprise

Dans les environnements de travail, il convient de distinguer les particules ultrafines présentes intrinsèquement dans l'atmosphère de celles émises par les activités de travail.

Dans cet objectif, un inventaire de tous les procédés thermiques et mécaniques mis en œuvre, ainsi que des combustions effectuées et susceptibles de générer des fumées et poussières, doit être réalisé. Il convient par la suite de se questionner, pour chacun d'eux, sur la granulométrie des poussières et fumées émises :

- la taille des particules primaires (libres, agrégées ou agglomérées) : entre 1 nm et 100 nm ;
- la distribution granulométrique en nombre des particules primaires : au moins 50 % des particules (libres, agrégées ou agglomérées) présentent une taille comprise entre 1 nm et 100 nm ;
- la surface spécifique en volume des particules primaires (libres, agrégées ou agglomérées) : supérieure à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

Les procédés de travail susceptibles de générer des particules ultrafines sur les lieux de travail sont les suivants [16] :

- soudage (soudage à la flamme, soudage à l'arc avec électrodes enrobées, soudage par résistance, etc.) ;
- coupage (coupage à la flamme, coupage laser, etc.) ;
- gougeage,
- brasage fort,
- projection thermique (projection à la flamme, projection à l'arc électrique, etc.),
- usinage (brossage, ponçage, polissage, limage, meulage, etc.),
- fragmentation (concassage, forage, broyage, criblage, tamisage, etc.),
- combustion (fumage et cuisson de denrées alimentaires, incendie, incinération, chauffage, etc.),
- moteur (moteur thermique, moteur électrique),
- mise en forme et façonnage (coulage dans des moules, décochage, ébarbage, ébavurage, injection, extrusion, thermoformage, etc.),
- traitement de surface,

### ENCADRÉ 3

#### L'AÉROSOL ATMOSPHÉRIQUE

Les particules ultrafines sont une composante intrinsèque de l'aérosol atmosphérique. Elles sont donc présentes partout dans l'environnement et ont de multiples origines (naturelles et anthropogéniques) : le trafic autoroutier, l'érosion des sols, le chauffage, les activités industrielles, les embruns, etc.

Le niveau de concentration en particules ultrafines dans l'atmosphère est généralement de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>5</sup> particules/cm<sup>3</sup>. Il varie en fonction des sources de pollution locale (axes routiers, zone industrielle, etc.), du transport aérien des aérosols et de divers processus météorologiques (radiations solaires, précipitations, etc.). Cette fraction ultrafine de l'air ambiant a été pour la première fois mise en cause, il y a une vingtaine d'années, dans l'accroissement significatif d'effets respiratoires et cardiovasculaires chez des personnes sensibles (âgées ou malades) lors d'épisodes de pollution particulaire élevée.

- bitumage et asphaltage,
- fabrication additive (impression 3D),
- impression et photocopie,
- chirurgie (bistouri électrique, coagulation par plasma d'argon, etc.).

De nombreux secteurs d'activités sont ainsi concernés par l'émission de particules ultrafines : l'extraction minière, l'imprimerie, la métallurgie, le bâtiment et les travaux publics, l'agroalimentaire, la chimie, la plasturgie, la cosmétique, le textile, l'automobile, l'aéronautique, le secteur médical, les transports, etc.

### Les expositions professionnelles

Les situations d'exposition professionnelle aux nanomatériaux, qu'ils soient manufacturés ou produits de façon non intentionnelle, sont multiples et variées et concernent de très nombreux secteurs industriels. Les travaux menés depuis une vingtaine d'années sur l'évaluation des risques professionnels associés aux nanomatériaux ont mis en évidence des difficultés portant notamment sur l'estimation des expositions : limites techniques des instruments de mesure existants, bruit de fond ambiant important, dynamiques temporelles rapides, etc.

En effet, la caractérisation des nanomatériaux dispersés dans l'air nécessite une instrumentation propre et des méthodes qui diffèrent de celles utilisées habituellement en hygiène du travail ou dans le domaine environnemental. Elles répondent aux nombreuses spécificités qu'il convient de prendre en compte, relatives notamment au diamètre le plus pertinent des particules, à la gamme de taille des particules, à la concentration, à l'évolution temporelle, à la stratégie, aux caractéristiques physico-chimiques, etc.

Des avancées dans la métrologie appliquée aux nanomatériaux ont été observées ces dernières



années, tendant à réduire ces obstacles et à produire des résultats répétables et interprétables. Néanmoins, la détermination d'un critère de mesure de quantification des nanomatériaux dispersés dans l'air pertinent au regard des effets sur la santé et permettant d'assurer la comparabilité des données recueillies demeure l'un des enjeux actuels majeurs, notamment en termes de prévention des risques professionnels. Objet de réflexion au niveau international depuis plusieurs années, cette unité de mesure (ou métrique d'exposition) harmonisée tarde à émerger, notamment du fait qu'elle doit répondre aussi bien aux critères de faisabilité métrologique que de pertinence biologique.

Le présent dossier propose de nouvelles méthodologies qui permettent de caractériser et d'identifier les nanomatériaux fabriqués ou utilisés sur les lieux de travail (pp. 35-40 et 41-47), afin de bâtir une meilleure prévention des risques associés. Plusieurs campagnes de mesures de l'exposition, lors de diverses activités industrielles, sont ensuite détaillées (pp. 48-53 et 54-61), mettant en évidence la nécessité d'adapter les mesures de prévention aux procédés et aux nanomatériaux. Enfin, une réflexion sur la nécessité d'établir des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) spécifiques aux nanomatériaux en France, est présentée (pp. 62-68). ●

1. Un nanomètre (nm) =  $10^{-9}$  mètre = 0,000000001 mètre.
2. Un agrégat est un ensemble de particules fortement liées ou fusionnées, dont la surface externe résultante peut être significativement plus petite que la somme des surfaces calculées de chacun des éléments qui la composent.
3. Un agglomérat est un ensemble de particules ou d'agrégats, ou mélange des deux, faiblement liés, dont la surface externe résultante est sensiblement égale à la somme des surfaces de chacun des éléments qui le composent.
4. Nommée en anglais volume specific surface area (VSSA).
5. Voir : [www.legifrance.gouv.fr/jo\\_pdf.do?id=JORFTEXT000038258514](http://www.legifrance.gouv.fr/jo_pdf.do?id=JORFTEXT000038258514)
6. Voir : [www.r-nano.fr](http://www.r-nano.fr)
7. Voir : <https://euon.echa.europa.eu/fr/home>
8. Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques.
9. Nommées également "particules unitaires" ou "constituantes".
10. MET : microscopie électronique à transmission.  
MEB : microscopie électronique à balayage.
11. Méthode Brunauer, Emmett et Teller de détermination de la surface spécifique de particules.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **NORME ISO TS 80004-2** – Nanotechnologies – Vocabulaire. Partie 2 : Nano-objets. Genève, ISO, 2015.
- [2] **NORME ISO TS 80004-1** – Nanotechnologies – Vocabulaire. Partie 1 : Termes « cœur ». Genève, ISO, 2015.
- [3] **NORME ISO TS 80004-4** – Nanotechnologies – Vocabulaire. Partie 4 : Matériaux nanostructurés. Genève, ISO, 2011.
- [4] **NORME ISO TS 12901-1** – Nanotechnologies – Gestion du risque professionnel appliquée aux nanomatériaux manufacturés. Partie 1 : principes et approches. Genève, ISO, 2012.
- [5] **RÈGLEMENT (CE) N° 1223/2009 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL DU 30 NOVEMBRE 2009** relatif aux produits cosmétiques. JOUE n° L 342/59 du 22 décembre 2009.
- [6] **RÈGLEMENT (UE) N° 1169/2011 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL DU 25 OCTOBRE 2011** concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires. JOUE n° L 304/18 du 22 novembre 2011.
- [7] **RÈGLEMENT (UE) N° 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. JOUE n° L 167/1 du 27 juin 2012.
- [8] **RÈGLEMENT (UE) 2015/2283 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL DU 25 NOVEMBRE 2015** relatif aux nouveaux aliments. JOUE n° L 327/1 du 11 décembre 2015.
- [9] **RECOMMANDATION DE LA COMMISSION** relative à la définition des nanomatériaux du 18 octobre 2011. Journal Officiel de l'Union Européenne, 2011, n° L 275 (38), pp. 38-40.
- [10] **DÉCRET N° 2012-232 DU 17 FÉVRIER 2012** relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire, pris en application de l'article L. 523-4 du Code de l'environnement. Accessible sur : [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)
- [11] **ARRÊTÉ DU 6 AOÛT 2012** relatif au contenu et aux conditions de présentation de la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire, pris en application des articles R. 523-12 et R. 523-13 du Code de l'environnement. Accessible sur : [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)
- [12] **DÉCRET N° 2012-233 DU 17 FÉVRIER 2012** relatif à la désignation des organismes mentionnés à l'article L. 523-3 du Code de l'environnement. Accessible sur : [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)
- [13] **DÉCRET N° 2017-765 DU 4 MAI 2017** relatif à la mise à disposition des informations obtenues en application des articles L. 523-1 et L. 523-2 du Code de l'environnement. Accessible sur : [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)
- [14] **BILAN 2017 DES DÉCLARATIONS** des substances importées, fabriquées ou distribuées en France en 2016, Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire. Accessible sur : [www.ecologique-solidaire.gouv.fr/nanomateriaux#e7](http://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/nanomateriaux#e7)
- [15] **AIDE AU REPÉRAGE DES NANOMATÉRIAUX EN ENTREPRISE**. INRS, ED 6174, 2014. Accessible sur : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)
- [16] **EV@LUTIL**, base de données sur l'évaluation des expositions professionnelles aux particules nanométriques. Accessible sur : [https://ssl2.isped.u-bordeaux2.fr/eva\\_003/\(S\(sbam4qoaninjaakmlariwr4\)\)/recherche.aspx](https://ssl2.isped.u-bordeaux2.fr/eva_003/(S(sbam4qoaninjaakmlariwr4))/recherche.aspx)

# IDENTIFICATION DES NANOMATÉRIAUX MANUFACTURÉS SOUS FORME DE POUDRE : vers une démarche de caractérisation opérationnelle

L'évaluation des risques liés à l'utilisation de nanomatériaux manufacturés sous forme de poudre nécessite leur identification. Les recommandations pratiques liées à la mise en œuvre de plusieurs techniques analytiques, notamment envers un public non spécialiste, demeurent parcellaires. Cet article propose une démarche de caractérisation opérationnelle pour l'identification de nanomatériaux manufacturés sous forme de poudre, en lien avec la définition de la Commission européenne.

CLAIRE  
DAZON,  
SÉBASTIEN  
BAU, OLIVIER  
WITSCHGER  
INRS,  
département  
Métrologie  
des polluants

P our les nanomatériaux manufacturés comme pour tout agent chimique, une gestion responsable des risques professionnels repose généralement sur une identification des agents manipulés et des situations de travail potentiellement exposantes [1]. Les nanomatériaux sous forme de poudre constituent évidemment une source potentielle d'exposition par inhalation des salariés, à partir du moment où ces poudres sont manipulées ou plus simplement, exposées à différentes contraintes physiques (par exemple des vibrations) ou à un écoulement d'air pouvant provoquer une mise en suspension et un transfert dans l'air des lieux de travail. Ainsi, toutes les opérations telles que le transport, le transvasement, l'échantillonnage, la récupération, la pesée, le mélange, le séchage ou le conditionnement peuvent être à l'origine d'aérosols composés en tout ou partie de nano-objets, leurs agglomérats et agrégats (NOAA) [2] issus de la poudre. Les particules auxquelles les salariés sont potentiellement exposés par inhalation se caractérisent donc par une grande diversité en tailles, en formes, en compositions, en concentrations dans l'air. La gamme de tailles s'étend typiquement de quelques 0,01 à environ 20-30  $\mu\text{m}$ . Le terme « particule » évoque ici tout morceau de matière, individualisé (particule constituante dite

aussi unitaire ou primaire) ou non. La définition des NOAA est illustrée sur la figure 1.

L'identification des nanomatériaux manufacturés est encore aujourd'hui contrariée, notamment par le manque de recommandations pratiques pour caractériser ces matériaux, en particulier ceux sous forme de poudre [3], forme sous laquelle la très grande majorité des nanomatériaux sont mis en œuvre. Les méthodes et protocoles analytiques ainsi que l'analyse des données, ne sont pas nécessairement accessibles aux acteurs de prévention de terrain. Face à cette problématique, une méthodologie opérationnelle de caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux est essentielle, afin de développer une démarche de prévention des risques professionnels adaptée.

## Caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux : quelle(s) méthode(s) utiliser ?

Publiée en 2011, la recommandation de la Commission européenne (CE) pour la définition des nanomatériaux [4] préconise de caractériser la distribution en taille des particules constituantes des matériaux. Typiquement, une poudre est définie comme un ensemble de particules distinctes, le tout ayant une consistance macroscopique et relativement sèche. Aussi, la recommandation émise



Nano-objets, leurs agglomérats et agrégats (NOAA)

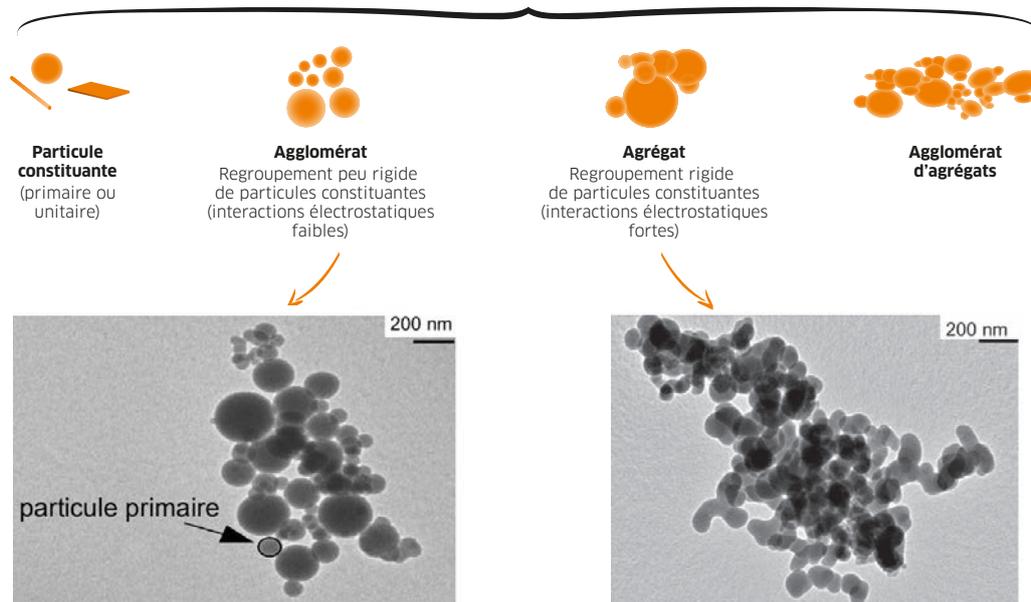


FIGURE 1  
Illustration de la définition des nano-objets, leurs agglomérats et agrégats (NOAA).

par la CE concernant la définition des nanomatériaux s'applique pertinemment pour les poudres, puisque ces matériaux sont d'ores et déjà disposés, du fait de leur état naturel, à être caractérisés en termes de distribution en taille des particules constitutantes, propriété statquée comme la seule pertinente au regard de cette définition. Parmi les méthodes de caractérisation de la taille des particules qu'il est possible de mettre en œuvre dans le cas des poudres, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) restent les méthodes de choix pour réaliser la distribution en taille des particules constitutantes [5], mais ces dernières ne sont pas très accessibles. Bien qu'elles offrent l'accès à une image du matériau et à la mesure directe des dimensions géométriques externes des particules sur une large gamme de taille<sup>1</sup>, ces méthodes de microscopie sont très peu décrites en termes de protocole de préparation des échantillons, ce dernier ayant pourtant un impact majeur sur les résultats. Par ailleurs, l'analyse des images pour la détermination de la distribution en taille des particules constitutantes ne fait l'objet d'aucune procédure harmonisée. Déterminer la distribution en taille des particules constitutantes via des méthodes de microscopie électronique, en vue d'effectuer le repérage des nanomatériaux peut donc représenter un frein, en particulier pour les PME ou TPE.

La distribution en taille des particules constitutantes n'est cependant pas l'unique critère pour identifier un nanomatériau mentionné dans la recommandation de la CE. La surface spécifique en volume (en anglais VSSA : *volume specific surface area*) peut être utilisée « pour les matériaux solides secs ou les poudres » à titre de critère complémentaire pour définir un nanomatériau. La détermination de la

VSSA peut être considérée comme une approche alternative à la mesure directe de la taille des particules constitutantes d'une poudre. En effet, la VSSA (cf. équation 1) est la multiplication de la surface spécifique externe du matériau et de sa masse volumique :

$$VSSA (m^2/cm^3) = A_{EX} (m^2/g) \times \rho (g/cm^3) \quad (1)$$

La surface spécifique externe  $A_{EX}$  représente la surface solide moyenne développée par 1 gramme de particules constitutantes, ou encore, la surface solide en interaction avec l'environnement. La masse volumique  $\rho$  du matériau fait référence à celle du solide constitutif, dont les valeurs sont connues pour la plupart des solides. La taille moyenne équivalente des particules constitutantes,  $d_{VSSA}$ , est obtenue alors à partir de l'équation 2 dans l'hypothèse de particules constitutantes sphériques :

$$d_{VSSA} (\mu m) = \frac{6}{VSSA (m^2/cm^3)} \quad (2)$$

Cependant, telle qu'elle est écrite dans le texte de la Commission (datant de 2011), la définition de la VSSA est erronée et la description de sa mise en œuvre, particulièrement imprécise (cf. encadré 1). Une poudre sera considérée comme un nanomatériau, d'après la CE, dès lors que sa VSSA sera supérieure à  $60 m^2/cm^3$ . Ce seuil correspond à une poudre constituée de particules monodispersées, sphériques de 100 nm et de masse volumique égale à  $1 g/cm^3$ . Cette limite a été très discutée [9], notamment pour l'adapter à la forme des particules constitutantes en présence. Ainsi, pour des particules constitutantes en forme de fibre, le seuil de la VSSA pourrait être abaissé à  $40 m^2/cm^3$ , tandis que pour des particules constitutantes en forme

de feuillet (ou plaquette), le seuil pourrait être de  $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . L'ajustement de ce seuil n'est pas indiqué dans la recommandation de la CE, datant de 2011. Néanmoins, il peut s'avérer pertinent pour un meilleur repérage des nanomatériaux, dès lors que l'on dispose d'images de microscopie électronique pour caractériser la forme des particules.

La surface spécifique externe et la masse volumique du matériau sont des propriétés déterminées au travers de deux techniques analytiques ayant largement démontré leur pertinence – et qui sont très diffusées dans les laboratoires de recherche, mais aussi en industrie : l'adsorption de gaz (azote ou argon en général) pour la surface spécifique, et la pycnométrie hélium pour la masse volumique. Ces techniques peuvent s'appliquer à tous types de poudres, y compris les substances dont la composition chimique n'est pas connue avant l'analyse. Bien qu'elles requièrent des compétences dans le domaine de la caractérisation des matériaux, les protocoles de mise en œuvre expérimentale et d'analyse des données sont bien décrits dans la littérature, facilitant de fait leur prise en main. Elles demandent toutefois une préparation minutieuse des échantillons, et notamment un dégazage des poudres préalable aux analyses, pour éviter la sous-estimation des valeurs mesurées.

Ainsi, dans le cadre du repérage des nanomatériaux manufacturés, l'approche basée sur la détermination de la VSSA se présente comme potentiellement plus opérationnelle à mettre en œuvre sur une poudre que celle impliquant la distribution en taille des particules constituantes par microscopie électronique. Ce paramètre reste malgré tout peu étudié, quant à sa pertinence vis-à-vis de la distribution en taille ou en forme des particules constituantes pour le repérage des nanomatériaux sous forme de poudre.

### Méthodologie opérationnelle de caractérisation de poudre

Dans le cadre d'un travail de recherche récent portant sur les propriétés de nanomatériaux manufacturés sous forme de poudre et les caractéristiques des aérosols émis lors d'opérations de manipulation simulées [8], l'INRS a étudié différentes approches pour caractériser les poudres et déterminer leur appartenance à la catégorie des nanomatériaux [9]. L'étude a porté sur une comparaison des méthodes de microscopie électronique MET et MEB, choisies comme méthodes de référence, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et l'approche de la VSSA pour déterminer la taille moyenne équivalente des particules constituantes des poudres, seul critère commun à ces méthodes. Les poudres étudiées dans ce travail étaient des matériaux industriels ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ), largement rencontrés dans les milieux professionnels. En particulier, les poudres

#### ENCADRÉ 1

### LE PARAMÈTRE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE EN VOLUME (VSSA) : UN ÉCLAIRAGE SUR SA DÉFINITION

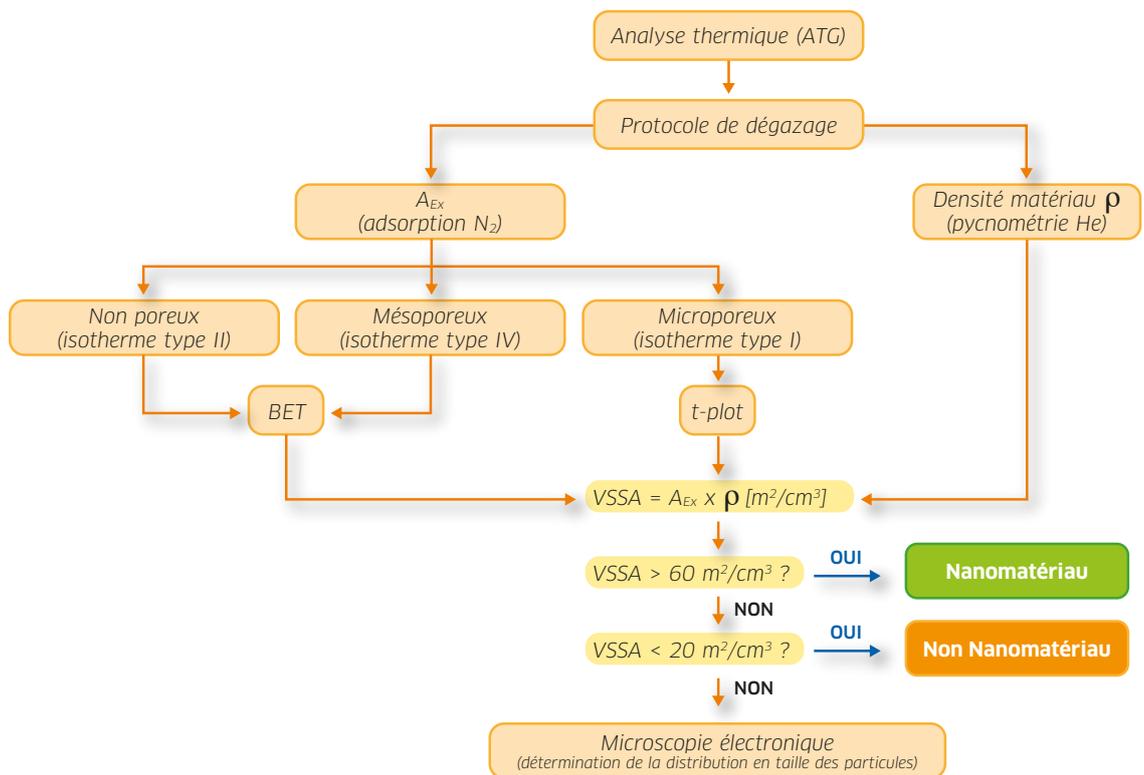
Dans sa recommandation relative à la définition des nanomatériaux (2011/696/UE), la Commission européenne (CE) précise que « à l'heure actuelle, la méthode par adsorption d'azote (dite « méthode BET ») permet de mesurer la surface spécifique en volume pour les matériaux... ». Cette affirmation est inexacte car l'adsorption d'azote, et plus généralement l'adsorption de gaz, ne permet pas seule de déterminer une surface spécifique en volume (VSSA). En effet, il est nécessaire de connaître également la masse volumique du solide constitutif du matériau, élément qui n'est pas évoqué dans le texte de la CE. D'autre part, la « méthode BET » ne donne pas systématiquement accès à la surface spécifique massique externe qui est la surface spécifique d'intérêt (cf. équation 1).

La surface spécifique massique d'un matériau (unité :  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est déterminée à l'aide d'un modèle théorique de l'isotherme d'adsorption mesurée via une expérience d'adsorption physique d'un gaz (généralement l'azote) sur le solide à caractériser (poudre). Le choix du modèle dépend de la forme de l'isotherme d'adsorption, dont il existe une classification reconnue au niveau international [6]. Le modèle théorique le plus connu est celui dit « BET ». Portant le nom de ses auteurs (Brunauer, Emmett et Teller) et développé il y a plus de 80 ans, ce modèle permet de déterminer la surface spécifique massique totale du matériau, incluant également la surface microporeuse s'il y en a (surface de vide entre les particules) en plus de la surface externe. Dans le cas où l'isotherme d'adsorption indique la présence de microporosité, il est nécessaire d'utiliser un autre modèle théorique, le plus utilisé étant le modèle dit « t-plot » [7].

Dans le contexte de la caractérisation des nanomatériaux en poudre, c'est donc l'utilisation des deux modèles « BET » ou « t-plot » qui s'impose puisque la définition repose sur les dimensions externes des particules [8]. Ces éléments étant d'importance pour l'application pertinente de la VSSA, il apparaît évident qu'une révision du document doit être envisagée afin de les intégrer.

de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  font partie des nanomatériaux inorganiques déclarés à hauteur de plus de 100 000 tonnes par an (production, importation et distribution) en France, d'après le dernier rapport R-Nano datant de 2017 relatif à la déclaration obligatoire française des nanomatériaux. Suite à cette comparaison, il est ressorti que la méthode de mesure de la taille des particules par DLS n'offre pas la possibilité de repérage de nanomatériaux, les écarts relatifs en termes de taille moyenne équivalente étant supérieurs à + 100 % (surestimation de la taille des particules par la méthode DLS par rapport aux méthodes de microscopie électronique). En revanche, la taille des particules issue de l'approche basée sur la VSSA conduit à des écarts relatifs





→ FIGURE 2  
Méthodologie de caractérisation proposée pour le repérage des nanomatériaux sous forme de poudre (d'après [8,10]).

compris entre ± 20% par rapport aux méthodes de microscopie électronique.

À l'issue de cette comparaison, une méthodologie de caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux a été élaborée [10] et est présentée sur la figure 2.

La démarche proposée repose principalement sur la mise en œuvre de la méthode VSSA, éventuellement complétée par de la microscopie électronique (MET ou MEB). La première étape de cette démarche consiste à réaliser une analyse thermogravimétrique (ATG) sur la poudre, pour sélectionner le protocole de dégazage approprié pour la préparation des échantillons avant les mesures d'adsorption de gaz (détermination de la surface spécifique externe) et de pycnométrie hélium (détermination de la masse volumique du matériau).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à soumettre un échantillon de matériau à un régime de température (de l'ambiante jusqu'à 1 000 -1 100 °C), à l'aide d'une thermobalance. Cette analyse permet de repérer les différentes étapes de désorption de molécules présentes naturellement à la surface des particules constituant les poudres telles que l'eau ou les polluants de l'atmosphère (molécules de type COV issues de solvants organiques, phénomènes de combustion, etc.). L'analyse du thermogramme obtenu permet de déterminer la température optimale de désorption à laquelle est porté l'échantillon de poudre lors de l'étape de dégazage préalable à l'adsorption de gaz et à la pycnométrie hélium.

L'ATG est assez rapide à mettre en œuvre (une à deux heures d'expérimentation) et des appareils très ergonomiques sont disponibles sur le marché aujourd'hui à des coûts raisonnables (< 7 k€). En pratique, une fois la température de dégazage sélectionnée, les échantillons de poudres sont mis en station de désorption à ladite température et sous vide (de l'ordre de 10<sup>-5</sup> mbar) pendant douze heures, durée démontrée comme pertinente pour la complète désorption des molécules d'eau et de polluants piégées, notamment dans la microporosité des échantillons présentant cette caractéristique texturale.

Pour la détermination de la surface spécifique externe A<sub>Ex</sub> (m<sup>2</sup>/g), effectuée en station d'adsorption et en général avec l'azote (N<sub>2</sub>), l'obtention d'isotherme d'adsorption dite de type II ou IV doit conduire à l'utilisation de la méthode BET, tandis que les cas de poudres microporeuses (isotherme de type I) doivent être analysés avec la méthode t-plot. Quant aux mesures de masse volumique, les pycnomètres à gaz renvoient directement le résultat souhaité (en g/cm<sup>3</sup>).

La VSSA est ensuite comparée à la valeur seuil de 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. A l'instar de la proposition de la CE, une valeur supérieure à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> classe directement la poudre comme nanomatériau et la démarche d'identification s'arrête alors à ce niveau.

Le second niveau de comparaison se fait par rapport à la valeur de 20 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Si la VSSA est inférieure à 20 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, la poudre est classée comme non nanomatériau et la démarche s'arrête alors. En revanche,

pour toute VSSA comprise entre 20 et 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, la distribution en taille des particules constituantes est réalisée avec de la microscopie électronique (MET ou MEB), méthodes considérées comme les plus robustes et les plus fiables à ce jour pour cette détermination.

### Cas de faux négatifs et de faux positifs avec la surface spécifique en volume

L'un des freins majeurs à une utilisation indépendante du critère de la VSSA pour le repérage des nanomatériaux manufacturés est lié à l'obtention de résultats dits « faux négatifs » ou « faux positifs ». En effet, la VSSA ne permet pas d'avoir une image du matériau et de mesurer directement la taille des particules. Dès lors, il est possible d'obtenir, avec ce seul critère, un classement non approprié :

- poudre considérée comme non nanomatériau, alors que la distribution en taille des particules constituantes montre le contraire (faux négatif) ;
- ou, à l'inverse, poudre considérée comme nanomatériau alors que la substance n'appartient pas à cette catégorie (faux positif).

Afin de limiter les cas de faux négatifs et de faux positifs avec le critère de la VSSA, l'approche proposée ici inclut une gamme « intermédiaire » de valeurs de VSSA relativement grande (20 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>), pour laquelle la probabilité d'obtenir des faux positifs et faux négatifs est importante, et le recours à l'analyse d'images de microscopie électronique est recommandé.

### Mise en œuvre de la méthodologie proposée sur des poudres industrielles

À ce jour, très peu de travaux dans la littérature reportent l'utilisation de la VSSA sur des poudres industrielles pour le repérage de nanomatériaux manufacturés. Seules deux études sont à ce jour identifiées, une émanant de l'INRS [11] et une issue du projet européen « Nanodefine » (2013 - 2017), qui réunissait près d'une trentaine de partenaires [11] et dont l'un des objectifs était d'apporter des connaissances sur la pertinence du paramètre de la VSSA, afin de l'intégrer potentiellement dans un outil web de repérage des nanomatériaux (*Nanodefiner e-tools*)<sup>2</sup>. Ce dernier est basé sur une approche dite de « screening » pour le repérage de nanomatériaux sous forme de poudre. En revanche, dans l'utilisation du paramètre de la VSSA, cet outil ne tient pas compte de tous les éléments précités, à savoir : la préparation minutieuse des échantillons, l'analyse rigoureuse des isothermes, etc. Son utilisation reste à privilégier, dans un contexte industriel exigeant (une rapidité de repérage souhaitée, un très grand nombre de poudres à analyser, etc.). La proposition de méthodologie de caractérisation de poudre issue du travail de l'INRS a été appliquée sur un jeu de 33 données de VSSA, incluant celles sur les poudres étudiées par l'Institut (18 poudres)

|            | TYPE DE POUDRE    | NOMBRE DE MATÉRIAUX ÉTUDIÉS | GAMMES DE VSSA (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ) |
|------------|-------------------|-----------------------------|--|
| INRS       | TiO <sub>2</sub>  | 6                           | 36 à 490   |
|            | SiO <sub>2</sub>  | 8                           | 48 à 525   |
|            | ZnO               | 1                           | 94   |
|            | CuO               | 1                           | 28   |
|            | CaCO <sub>3</sub> | 2                           | 15 et 65   |
| Nanodefine | TiO <sub>2</sub>  | 2                           | 35 et 59   |
|            | SiO <sub>2</sub>  | 1                           | 459  |
|            | CaCO <sub>3</sub> | 2                           | 15 et 42   |
|            | BaSO <sub>4</sub> | 2                           | 11 à 162   |
|            | Pigments          | 8                           | 26 à 344   |

et celle issues du projet Nanodefine (15 poudres). Le tableau 1 regroupe les informations relatives à la gamme de VSSA couverte par ces poudres. Ces matériaux sont par ailleurs représentatifs des poudres industrielles rencontrées sur les lieux de travail.

Pour l'ensemble de ces poudres, l'approche VSSA préconisée et l'approche classique reposant exclusivement sur une analyse en microscopie électronique (MET pour l'INRS et MEB pour le projet Nanodefine) a été effectuée afin de déterminer la distribution en taille des particules constituantes. L'objectif était de vérifier la bonne classification des poudres dans la catégorie des nanomatériaux (ou non) suivant l'approche VSSA. Il apparaît que :

- l'approche VSSA classe effectivement quatorze poudres comme nanomatériaux et deux poudres comme non nanomatériaux, tout comme l'approche classique ;
  - Aucun cas de faux négatif n'est obtenu à partir du seul critère de la VSSA (< 20 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>) ;
  - deux cas de faux positifs sont obtenus à partir du seul critère de la VSSA (> 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>) mais cela concerne des poudres microporeuses étudiées dans le cadre du projet Nanodefine, et pour lesquelles le modèle d'adsorption choisi (BET) n'était pas approprié ;
  - les poudres restantes se situent dans l'intervalle de 20 à 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, pour lesquelles il est préconisé de mettre en œuvre la microscopie électronique.
- Sur la base de ces résultats, il apparaît que la méthodologie de caractérisation basée uniquement sur la VSSA, telle que décrite dans cet article, permet dans près d'un cas sur deux de repérer convenablement les poudres répondant à la définition des nanomatériaux, sans faire appel à la microscopie électronique. Il ressort également que l'approche VSSA limite les cas de faux négatifs et faux positifs. Le recours à la microscopie électronique n'est plus systématique ; elle demeure néanmoins nécessaire lorsque la VSSA se situe entre 20 et 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

**TABLEAU 2 ↑**  
Poudres industrielles étudiées dans les travaux de l'INRS et ceux du projet Nanodefine. Les particules constituantes de ces poudres étaient soit de forme sphérique, soit des feuillets (CaCO<sub>3</sub>), soit des formes complexes (pigments).





© Grégoire Maisonneuve pour l'INRS

Toutefois, cette proposition repose intégralement sur les résultats d'un nombre limité d'études. Il est aujourd'hui nécessaire de poursuivre la comparaison du critère de la VSSA et de celui de la distribution en taille des particules constituantes sur des poudres industrielles de chimies différentes et de formes complexes, peu étudiées à ce jour :

- forme aciculaire (aiguilles) ;
  - système cœur-coquille ;
  - poudres métalliques ;
  - polymères ;
  - poudres avec revêtement à la surface des particules constituantes ;
  - mélanges de poudres avec plusieurs distributions granulométriques ;
  - mélanges chimiques (par exemple  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , un mélange très utilisé dans le secteur des cosmétiques).
- De même, un retour d'expérience vis-à-vis de cette méthodologie par les professionnels de la prévention des risques serait intéressant, afin d'apporter des améliorations, voire une adaptation aux différentes situations rencontrées. ●

1. Tailles / définitions pour la MET : environ 1 nm à 100 nm ; pour la MEB : environ 30 nm à 10  $\mu\text{m}$ .

2. Voir : [www.nanodefine.eu/index.php/nanodefiner-e-tool](http://www.nanodefine.eu/index.php/nanodefiner-e-tool).

## BIBLIOGRAPHIE

[1] AIDE AU REPÉRAGE DES NANOMATÉRIAUX EN ENTREPRISE. INRS, ED 6174, 2014.

Accessible sur : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

[2] NORME ISO 12901-2 - Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials. Genève, ISO, 2012.

[3] LES NANOMATÉRIAUX. bilan et perspective en santé et sécurité au travail. *Hygiène et Sécurité du travail*, 2013, 232, pp 20-36. Accessible sur : [www.hst.fr](http://www.hst.fr)

[4] RECOMMANDATION DE LA COMMISSION DU 18 OCTOBRE 2011 relative à la définition des nanomatériaux. *Journal Officiel de l'Union Européenne*, 2011, L 275 (38), pp. 38-40.

[5] BABICK F., MIELKE J., WOHLLEBEN W., WEIGEL S., HODOROABA V.D. – How reliably can a material be classified as a nanomaterial? Available particle-sizing techniques at work.

*Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18 (6), p. 158.

[6] THOMMES M., KANEKO K., NEIMARK A.V., OLIVIER JAMES P., RODRIGUEZ-REINOSO F., ROUQUEROL J. ET AL. – Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, p. 1051.

[7] LIPPENS B.C. , DE BOER. J.H - Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 1965, 4 (3), pp. 319-323.

[8] DAZON C. – Expositions professionnelles aux nanomatériaux lors de la manipulation de poudres: relations entre les propriétés des poudres et les caractéristiques de leurs aérosols émis. Université d'Aix-Marseille, thèse de doctorat, 2019, 260 p.

[9] DAZON C., WITSCHGER O., BAU S., FIERRO V., LLEWELLYN P.L. – Nanomaterial identification of powders: comparing volume specific surface area, X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, 6 , pp. 152-162.

[10] DAZON C., WITSCHGER O., BAU S., FIERRO V., LLEWELLYN. P.L. – Toward an operational methodology to identify industrial-scaled nanomaterial powders with the Volume Specific Surface Area criterion. *Nanoscale Adv.*, 2019, 1, pp. 3232-3242.

[11] WOHLLEBEN W., MIELKE J., BIANCHIN A., GHANEM A., FREIBERGER H., RAUSCHER H. ET AL. – Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19 (2), p. 61.

# PULVÉRULENCE DE NANOMATÉRIAUX : bilan et perspectives d'une décennie d'études et de recherche pour la prévention

La connaissance du potentiel d'émission de nanomatériaux manufacturés sous forme de poudre, dit aussi pulvérulence (*dustiness*), est en passe de devenir un élément clef en prévention des risques par inhalation. Depuis plus de 10 ans, des travaux de recherche sur cette problématique sont menés, dont un bilan et les perspectives sont proposés dans cet article.

OLIVIER  
WITSCHGER,  
CLAIRE  
DAZON  
INRS,  
département  
Métrologie  
des polluants

Les nanomatériaux manufacturés sont largement diffusés aujourd'hui sur les lieux de travail. La diversité des substances est grande, et sur le territoire français, ce sont plus de 400 000 tonnes de nanomatériaux manufacturés qui sont en circulation, d'après le dernier rapport R-Nano [1]. Ce chiffre est globalement stable depuis la mise en place de ce dispositif réglementaire. Bien que cette déclaration ne stipule toujours pas l'état physique des substances indiquées, les produits les plus massivement déclarés – noir de carbone, silice amorphe, dioxyde de titane, carbonate de calcium et alumine (> 100 000 tonnes par an pour les nanomatériaux inorganiques et carbonés) – laissent clairement supposer qu'elles sont sous forme de poudre, de leur production jusqu'à leur utilisation.

L'évaluation des risques associés à la manipulation de nanomatériaux manufacturés implique une étape préalable de repérage, mobilisant des méthodes de caractérisation spécifiques. Aujourd'hui, une méthodologie a été proposée pour identifier les poudres répondant à la définition des nanomatériaux selon les recommandations de la Commission européenne (CE) (cf. article précédent) et un retour d'expérience est désormais attendu. Par suite, dans le cas où les poudres manipulées au poste de travail répondent à la définition des nanomatériaux, la mise en place d'une stratégie de mesure des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle est à envisager. L'INRS a proposé en 2012 une straté-

gie de caractérisations, organisée en cinq étapes [2]. Parmi les préconisations, la caractérisation du potentiel d'émission d'une poudre en laboratoire est mise en avant, notamment lorsqu'une campagne de mesure des expositions sur le terrain n'est pas nécessaire ou réalisable. Ces études de caractérisation menées en amont au laboratoire visent en particulier à reproduire la source d'émission d'aérosols de nano-objets, leurs agglomérats et agrégats (NOAA), terme qui permet d'estimer ce à quoi les salariés sont potentiellement exposés lorsqu'ils manipulent des poudres. L'émission de ces aérosols peut être non intentionnelle (abrasion par exemple) ou intentionnelle (déversement dans des conteneurs, brassage, mélange de poudres, etc.). L'étude du potentiel d'émission des poudres en laboratoire est aussi désignée par le vocable général d'étude de pulvérulence (en anglais *dustiness*) et vise à reproduire une situation intentionnelle de création d'aérosol.

## Le concept, les applications et le mesurage de la pulvérulence de nanomatériaux sous forme de poudre

La pulvérulence est définie comme la capacité qu'a une poudre à générer un aérosol suite à une sollicitation mécanique (chute, vibration, fluidisation). Cette définition peut s'appliquer de manière générale à tout matériau à l'état divisé, y compris de type granulé ou « pellets ». La connaissance de la pulvérulence de poudres permet leur classification en fonction de cette caractéristique par exemple,



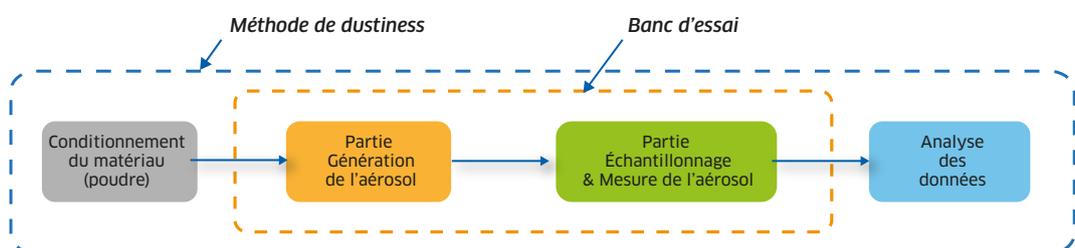


ou bien d'intégrer des modèles d'expositions. C'est également une donnée d'entrée dans les outils d'aide à l'évaluation qualitative des risques (en anglais *control banding*). Elle peut de même être utilisée dans une approche de développement responsable des nanomatériaux (en anglais *safe-by-design*). Enfin, certains organismes y font déjà référence (tels que l'Organisation de coopération et de développement économiques, OCDE, ou l'Agence européenne des produits chimiques, ECHA) et ce paramètre est en passe d'intégrer la réglementation européenne Reach (relative à l'enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques) à l'horizon 2020 [3, 4].

La caractérisation de la pulvérulence (« *dustiness* ») des poudres est réalisée au travers de méthodes dédiées. Elles font l'objet de normes européennes récentes (cf. encadré 1). Le concept d'une méthode de caractérisation de la pulvérulence est schématisé

sur la figure 1. Le matériau (poudre) utilisé pour l'expérimentation, est conditionné avant d'intégrer une partie « banc d'essai », composée d'une section « génération » de l'aérosol et d'une section « échantillonnage, mesure ». Le conditionnement du matériau, la génération de l'aérosol et son échantillonnage suivent des procédures précises, et le banc d'essai répond à une géométrie propre à la méthode. La dernière partie concerne l'analyse des données produites, qui est spécifique aux dispositifs de prélèvement et aux instruments de métrologie utilisés dans le banc d'essai.

Historiquement, les méthodes de caractérisation de la pulvérulence avaient été développées pour des matériaux de type granulés ou pellets, et deux dispositifs ont été normalisés : la méthode du tambour rotatif [5] et la méthode de la chute continue [6]. Ces méthodes, élaborées au début des années 2000,



→ FIGURE 1 Schéma du principe d'une méthode de mesure de la pulvérulence.

permettent de classer les substances en quatre catégories de potentiels d'émission, selon un indice de pulvéulence basé sur la métrique masse (exprimée en mg de particules émises par kg de poudre utilisée dans le système) et pour les trois fractions conventionnelles d'échantillonnage des aérosols (inhalable, thoracique et alvéolaire). Du fait du déploiement des nanomatériaux manufacturés sous forme de poudre dans les milieux professionnels et de l'intérêt croissant d'acteurs (institutionnels, organismes scientifiques et techniques, entreprises), notamment européens, intervenant dans le champ de la prévention, pour disposer de méthodes de caractérisation des poudres permettant d'évaluer les risques *a priori*, ces méthodes de pulvéulence ont été remises en question sur plusieurs points [7]. Notamment, la métrique d'indice et d'autres caractéristiques pertinentes à mesurer, les scénarii d'émission simulés, la protection des opérateurs en charge des expériences, la possibilité d'utiliser de petites quantités de produits pour les tests (quelques dizaines de µg), le besoin de développer des méthodes plus simples et qui puissent être utilisées par un plus grand nombre de laboratoires.

Face à cet enjeu, un ensemble de projets de recherche européens visant à améliorer la caractérisation des expositions des travailleurs, utilisant des nanomatériaux et intégrant des actions sur la pulvéulence, ont été lancés dès 2008 : Nanodevice, Nanogenotox, NanoREG, pour n'en citer que quelques-uns. Une décennie après, et un travail conséquent réalisé sur la caractérisation de la pulvéulence, un bilan s'avère nécessaire, afin de comprendre les acquis et mettre en lumière les nouvelles perspectives d'études.

### Le retour d'expérience des projets de recherche prénormatifs

Parmi les projets européens axés sur la problématique de la pulvéulence, Dustinano s'affiche comme pionnier dans l'avancée des recherches sur cette problématique. Cette recherche s'est déroulée dans différents instituts européens référents en santé au travail : INRS (France ; pilotage du projet), NRCWE (Danemark), HSL (Grande-Bretagne), IGF (Allemagne), TNO (Pays-Bas) et CIOP-PIB (Pologne). Ce projet a notamment permis de produire une connaissance pertinente sur les méthodes de caractérisation de la pulvéulence et de mener à l'élaboration de cinq normes (cf. encadré 1). Les objectifs de ce projet étaient multiples :

- développer et expérimenter une approche harmonisée pour la mesure de la pulvéulence de nanomatériaux sous forme de poudre à partir des différentes méthodes disponibles [tambour rotatif (RD), chute continue (CD), petit tambour rotatif (SRD) et vortex shaker (VS)] ;
- évaluer la répétabilité (intra-laboratoire) et la reproductibilité (inter-laboratoires) des méthodes ;

#### ENCADRÉ 1 NORMALISATION DES MÉTHODES DE PULVÉULENCE

La CE a publié en 2010 le mandat M/461 confiant au Comité européen de normalisation (CEN), des activités de normalisation concernant les nanotechnologies et les nanomatériaux. Dans le cadre de ce mandat, des normes concernant la caractérisation et l'exposition aux nanomatériaux ainsi que la santé, la sécurité et l'environnement devaient être proposées. Le Groupe de travail CEN/TC 137/WG 3 « Évaluation de l'exposition des agents chimiques et biologiques sur le lieu de travail - Matière particulaire », auquel participe l'INRS, a été identifié comme pertinent pour la mise en œuvre d'un programme de recherche prénormatif, en lien avec le mesurage de la pulvéulence de nanomatériaux. Suite aux résultats de ce projet (Dustinano) piloté par l'INRS, cinq parties d'une même norme, relative à différentes méthodes de mesure de la pulvéulence, ont été développées et publiées en mars 2019. Ces normes, regroupées sous le titre général « Exposition sur les lieux de travail - Mesurage du pouvoir de resuspension des matériaux en vrac contenant des nano-objets et leurs agrégats et agglomérats (NOAA) ou autres particules en fraction alvéolaire », sont les suivantes :

NF EN 17199-1 - Partie 1 : Exigences et choix des méthodes d'essai.

NF EN 17199-2 - Partie 2 : Méthode impliquant l'utilisation d'un grand tambour rotatif.

NF EN 17199-3 - Partie 3 : Méthode de la chute continue.

NF EN 17199-4 - Partie 4 : Méthode impliquant l'utilisation d'un petit tambour rotatif.

NF EN 17199-5 - Partie 5 : Méthode impliquant l'utilisation d'un agitateur vortex.

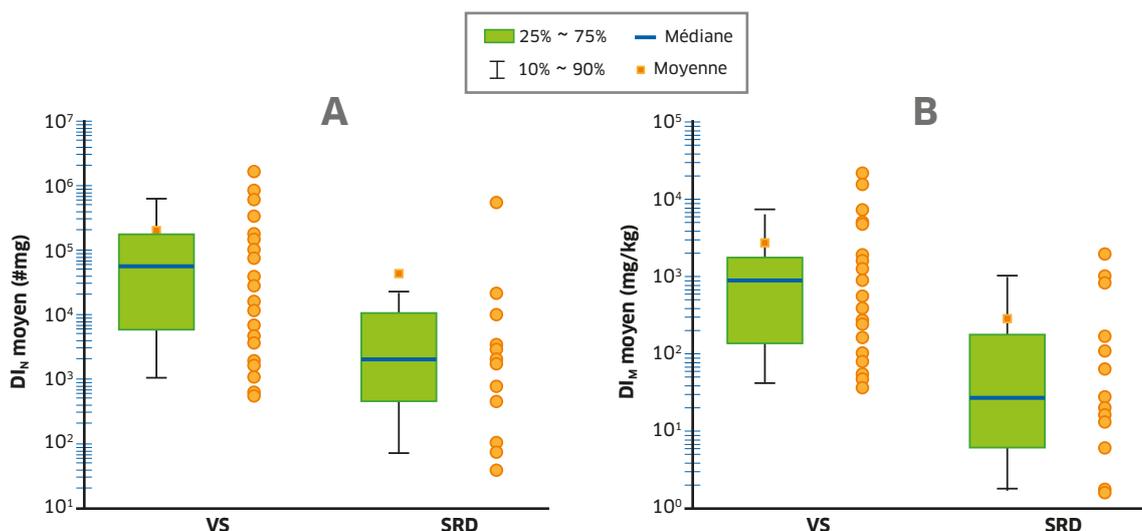
Les quatre méthodes retenues pour le projet, présentées dans les parties 2 à 5 de la norme, ont été choisies en raison de leur pertinence et leur disponibilité en Europe au démarrage du programme de recherche.

- comparer les différentes méthodes et le classement de poudres en termes de pulvéulence.

Les matériaux choisis pour ce projet étaient des poudres produites à l'échelle industrielle et représentatives des matériaux les plus rencontrés sur les lieux de travail en Europe : TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>. Une étape préalable de caractérisation de ces matériaux, avant les expériences de pulvéulence, a montré la pertinence de ce choix. Les poudres couvraient en effet une large gamme de propriétés physico-chimiques, notamment la surface spécifique (de 10 m<sup>2</sup>/g à 560 m<sup>2</sup>/g) et la teneur en eau (de 0,1 % à 15 % en poids). Deux d'entre elles n'ont pas été identifiées comme appartenant à la catégorie des nanomatériaux par ailleurs. Dans les méthodes de caractérisation envisagées, la pulvéulence était à la fois mesurée selon la métrique de référence masse (mg/kg) et aussi selon une nouvelle basée sur le nombre de particules émises par mg de poudre utilisée dans le système (notée #/mg). Par ailleurs, les aérosols



→ FIGURE 2  
Indices de pulvérisation en nombre (A) et en masse (B) de la méthode vortex shaker (VS) et de la méthode du petit tambour rotatif (SRD) (d'après [8]).



émis étaient caractérisés en termes de distribution en taille des particules. Des prélèvements sur des grilles de microscopie électronique pour observation des particules post-essai ont également été intégrés dans les méthodes.

Les résultats obtenus en termes de pulvérisation des poudres et de distribution granulométrique des aérosols ont montré que les bancs d'essai utilisés, ainsi que les procédures d'utilisation établies, ont permis d'obtenir des résultats globalement reproductibles. Néanmoins, ces éléments sont à nuancer, en particulier pour les méthodes SRD et VS, pour lesquelles de grandes disparités dans les résultats inter-laboratoires ont été observées. En conséquence, les montages des bancs d'essai SRD et VS décrits dans les normes sont différents de ceux utilisés dans le projet Dustinano. À titre d'exemple, le banc d'essai de la méthode VS, utilisé avec une seule ligne d'échantillonnage d'aérosol dans le projet Dustinano se voit

décrire dans la norme avec deux configurations de lignes d'échantillonnage selon les paramètres de caractérisation visés. Très récemment, ce montage en deux configurations a été démontré comme particulièrement robuste dans l'obtention des résultats (répétabilité, ergonomie, etc. ; cf. ci-dessous). De même, le caractère expérimental conséquent du projet a mis en lumière plusieurs éléments à approfondir pour améliorer ces méthodes, tels que :

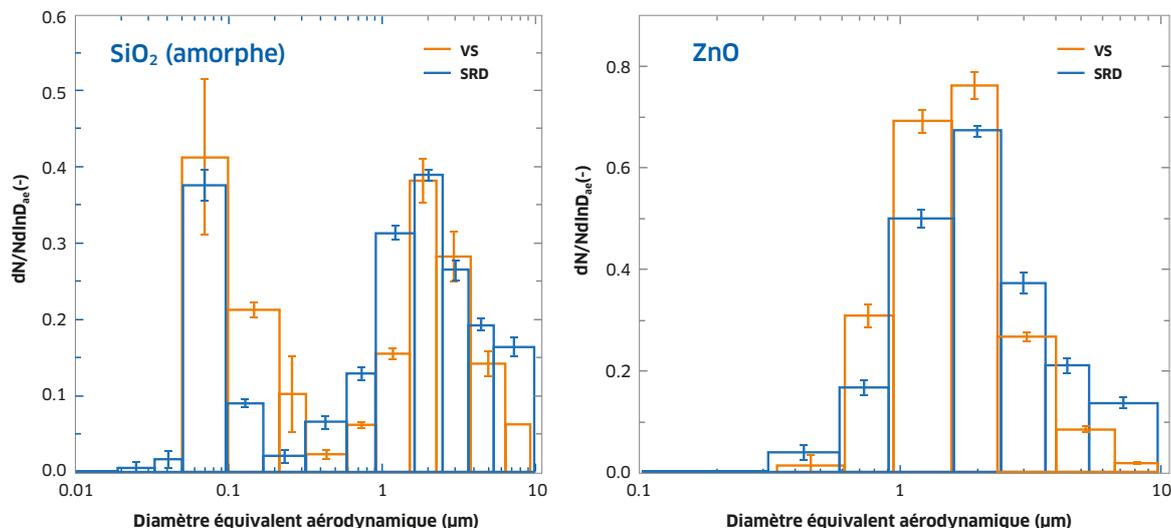
- l'influence de l'humidité des matériaux sur la pulvérisation ;
- la performance des instruments de métrologie en temps réel ;
- le développement d'outils analytiques pour qualifier les particules collectées en microscopie électronique ;
- l'interprétation des résultats pour qualifier les paramètres pertinents qui pourront intégrer les outils d'aide à l'évaluation des risques ou les modélisations.

TABLEAU 1 ↓  
Comparaison de quelques éléments des méthodes VS et SRD dans une configuration standard.

|   | MÉTHODE VS               | MÉTHODE SRD       |
|---|--------------------------|-------------------|
| Vitesse d'agitation du système  | 1 800 tr/min             | 11 tr/min         |
| Débit d'air de transport de l'aérosol                                   | 4,2 L/min                | 11 L/min          |
| Quantité d'échantillon  | 0,5 cm <sup>3</sup>      | 5 cm <sup>3</sup> |
| Nombre de configurations  | 2                        | 1                 |
| Métriques d'indices   | Nombre, masse et surface |                   |
| Distribution granulométrique des aérosols émis                          | OUI                      |                   |
| Observation / analyse en microscopie électronique des particules émises | OUI                      |                   |

### L'approfondissement des connaissances sur la pulvérisation des poudres

Afin de poursuivre les perspectives soulevées par le projet Dustinano, l'INRS s'est focalisé sur le développement des bancs d'essai SRD et VS, avec l'étude notamment de l'influence de l'humidité des matériaux sur la pulvérisation et la distribution granulométrique des aérosols. Cette étude visait également à rechercher des relations entre les propriétés physicochimiques des poudres et les caractéristiques des aérosols émis. Ces travaux, effectués dans le cadre d'une thèse de doctorat [8], ont permis de comparer strictement les résultats obtenus avec les méthodes VS et SRD en termes de pulvérisation de nanomatériaux sous forme de poudres<sup>1</sup>, sur les métriques masse et nombre (cf. figure 2). Les indices de pulvérisation des poudres étudiées couvrent près de quatre ordres de grandeurs sur la métrique du



← FIGURE 3 Exemple de distributions granulométriques en nombre obtenues suivant les méthodes VS et SRD pour une silice amorphe et un oxyde de zinc (d'après [8]).

nombre, et trois ordres de grandeurs sur celle de la masse, quelle que soit la méthode donnée. Les indices obtenus sur la méthode VS sont également presque toujours supérieurs d'un facteur trois à ceux obtenus sur la méthode SRD. On note par ailleurs une très bonne répétabilité des méthodes (coefficient de variation de 10 % en moyenne), bien meilleure que celle observée dans le projet (coefficient de variation entre 20 et 30 %), ce qui permet de valider à la fois les configurations des bancs d'essai et les protocoles d'utilisation.

Une troisième métrique, basée sur la surface, a été proposée (indice  $DI_s$  en  $m^2/kg$ , cf. équation 1), reposant en partie sur l'indice de pulvérulence en masse ( $DI_M$ ) et la surface spécifique externe des particules ( $A_{EX}$ ) [9]. La surface étant un paramètre reconnu de plus en plus pertinent pour l'évaluation des risques professionnels des substances dites insolubles ou faiblement solubles [10], un indice de pulvérulence avec cette métrique pourra à l'avenir être utilisé et intégrer la révision des normes, par exemple :

$$DI_s (m^2/kg) = DI_M \times A_{EX} \quad (1)$$

Les différences observées en termes d'indices de pulvérulence étaient par ailleurs attendues et s'avèrent intéressantes pour les scénarios d'expositions simulés. Le tableau 1 compare quelques éléments des méthodes VS et SRD dans une configuration standard. La méthode VS délivre davantage de force mécanique à l'échantillon de poudre (1 800 tr/min de vitesse d'agitation du système) que la méthode SRD. L'obtention d'indices de pulvérulence supérieurs avec la méthode VS n'est donc pas surprenante. En effet, la méthode VS est utilisée pour simuler des opérations de type nettoyage de poste de travail, avec une soufflette d'air comprimé par exemple, ou bien la simulation de situations accidentelles de déversement de poudres. La méthode SRD

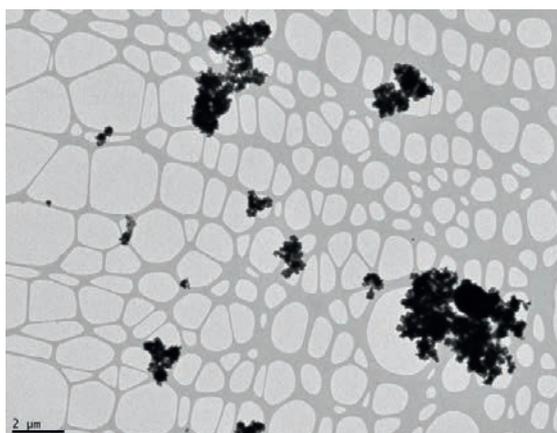
est employée plutôt dans les cas où les poudres sont manipulées dans des actions répétitives, comme le brassage, le mélange, le déversement de poudre ou l'ouverture de sacs.

Concernant la distribution granulométrique des aérosols émis, les deux méthodes ne montrent pas de différences significatives. Pour l'ensemble des poudres étudiées dans le projet Dustinano ou bien dans l'étude propre INRS, les aérosols affichent quasi systématiquement un mode majoritaire (de la distribution en nombre), autour de 1 à 2 µm environ (en diamètre équivalent aérodynamique) avec pour certaines poudres (par exemple, certaines silices), une seconde population submicronique (cf. figure 3). Le caractère polydispersé des particules composant les aérosols émis est illustré par la figure 4. Là, il s'agit de prélèvements effectués durant des expériences réalisées à l'aide de la méthode vortex shaker (VS).

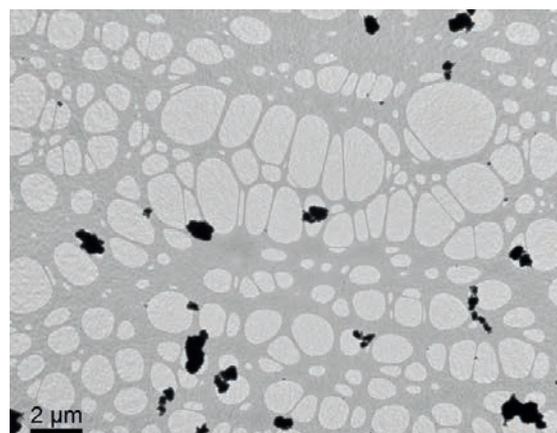
Concernant l'effet de l'humidité des matériaux sur la pulvérulence, dix poudres de l'étude repérées comme potentiellement très sensibles aux conditions environnementales ont été préalablement conditionnées dans une enceinte climatique à des humidités relatives d'atmosphère de 20 %, 50 % et 80 % pendant une semaine, avant utilisation sur les méthodes VS et SRD. Des mesures thermogravimétriques ont montré que les matériaux adsorbaient effectivement de l'eau, lorsque l'humidité de conditionnement de l'atmosphère de l'enceinte climatique augmentait (biais sur la teneur en eau par rapport à la valeur initiale allant de +30 % à +300 % pour un passage du conditionnement dans une enceinte climatique à des humidités s'échelonnant de 20 % à 80 %). Un tel phénomène laissait supposer que plus la poudre était humide, et plus il serait difficile de la mettre en suspension, en raison de l'augmentation de la force capillaire due à l'humidité présente entre les particules constituantes.



→ FIGURE 4  
Exemples  
de particules  
collectées lors  
d'un essai de  
pulvérisation  
réalisé avec la  
méthode Vortex  
shaker (VS).  
©Dazon/INRS



(a)  $\text{SiO}_2$  amorphe



(b)  $\text{TiO}_2$

Pourtant, les résultats sur la méthode VS ont montré un effet limité de la teneur en eau des poudres sur les indices de pulvérisation en nombre et en masse, mais la tendance à une diminution de la valeur d'indice est notable lorsque cette humidité intrinsèque propre aux matériaux augmente (conditionnement à 80 %). Sur la méthode SRD, la diminution avec l'humidité de l'indice de pulvérisation pour toute métrique a été davantage mise en évidence, avec notamment l'impossibilité d'attribuer un indice de pulvérisation en masse lorsque les poudres sont conditionnées à 80 % d'humidité relative (valeurs inférieures aux limites de détection de la méthode). Ces résultats appuient l'importance du conditionnement des matériaux avant la mise en œuvre des bancs d'essai, et montrent que le protocole standard décrit dans les normes en cours de publication (préconisation d'un conditionnement des échantillons à 50 % d'humidité relative d'atmosphère pendant au moins 48 h) s'avère pertinent pour comparer les matériaux en termes d'indices de pulvérisation. En revanche, les résultats n'ont pas permis d'aboutir à la mise en évidence d'un effet de l'humidité des poudres sur la distribution granulométrique.

Enfin, des relations empiriques ont été obtenues entre les indices de pulvérisation dans les deux métriques, la surface spécifique et la masse volumique apparente des poudres, et ce, pour les deux méthodes. Les poudres sont d'autant plus pulvérisables que leur surface spécifique est élevée et que leur masse volumique apparente est faible. Si ces résultats sont à l'avenir confirmés sur d'autres matériaux et méthodes de caractérisation de la pulvérisation, il pourrait être envisagé de proposer la caractérisation de ces deux paramètres physico-chimiques que sont la surface spécifique des poudres et la masse volumique apparente, dans une approche safe-by-design par exemple, pour réduire les risques liés au potentiel d'émission dès la conception du matériau.

### Les travaux sur la pulvérisation demain

Depuis une décennie, les travaux sur le développement des méthodes de mesure de la pulvérisation ont permis de grandes avancées. Sous l'impulsion de la Commission européenne (CE) et avec l'implication d'acteurs scientifiques et techniques de la prévention des risques liés aux nanomatériaux, les différents projets de recherche ont abouti à la proposition de documents normatifs, relatifs à des méthodes de mesure de la pulvérisation pour les nanomatériaux manufacturés sous forme de poudre, que sont le tambour rotatif (RD), la chute continue (CD), le petit tambour rotatif (SRD) et le vortex shaker (VS). Les travaux les plus récents ont mis en évidence la robustesse de deux de ces méthodes (SRD et VS) et ont apporté des connaissances essentielles pour une meilleure gestion expérimentale (effet de l'humidité des poudres), ainsi que de nouvelles propositions à intégrer dans l'évaluation des risques. Cependant, des travaux doivent être poursuivis dans la perspective :

- De rendre plus robustes et plus accessibles les méthodes de pulvérisation référencées. Cela pourrait se faire par l'organisation d'exercices d'inter-comparaisons élargis à un plus grand nombre d'acteurs.
- De poursuivre l'intégration dans ces méthodes de techniques analytiques pertinentes. A ce jour, un prélèvement est intégré dans les méthodes normalisées à des fins d'observation et d'analyse en microscopie électronique, mais les protocoles associés restent à approfondir et à décrire précisément. L'utilisation d'une technique d'impaction en cascade associée à une analyse spécifique par spectrométrie de masse ou bien encore par diffraction des rayons X pourrait également être judicieuse dans certaines situations.
- D'accroître le retour d'expérience de ces méthodes à une plus grande diversité de poudres. Le cas de poudres de compositions chimiques (métaux, polymères, composites...) ou de formes (argiles, fibres, tubes...) différentes de celles utilisées jusqu'à pré-

sent doit être examiné dans l'objectif notamment de définir le domaine d'application réel des différentes méthodes.

- D'étudier le cas des mélanges. Jusqu'à présent, les études ont quasi exclusivement porté sur des poudres pures. Or, nombreux sont les procédés ou les tâches qui dans l'industrie mettent en œuvre des mélanges qui contiennent parfois en proportion minimale les matériaux visés par la démarche de prévention. Il serait par exemple intéressant d'appliquer ces méthodes à la problématique de la silice cristalline ou encore à tout autre agent chimique dangereux.
- D'intégrer la question de la pulvérisation dans une démarche préventive de type « *safe-by-design* » ou « *safe-by-process* » dès lors qu'il s'agit de procédés « poudres ». A ce jour, la question de la pulvérisation est très rarement intégrée dans le développement de tels procédés (fabrication, transport etc.). Or, une solution technique (nouveau mélange, nouveau dispositif etc.) pourrait très bien avoir un effet positif d'un point de vue procédé mais un effet négatif en terme de pulvérisation et donc d'exposition potentielle des salariés.
- D'intégrer les méthodes de pulvérisation dans les démarches d'évaluation des expositions par inhalation des salariés. La pertinence de l'indice de pulvérisation suivant la métrique surface reste à approfondir. L'incorporation des données quantitatives de pulvérisation, issues des méthodes normalisées dans les outils dits de *control banding* (aide à l'évaluation des risques) ou de modélisation, reste à faire. Cela pose également la question de

l'intégration des données de pulvérisation dans les bases de données d'exposition. Enfin, l'articulation entre les données de pulvérisation et les données d'exposition issues de mesurages de terrain doit être étudiée.

Un élément transverse à ces perspectives est qu'elles puissent être mises en œuvre de manière coordonnée et harmonisée. C'est par exemple dans cet objectif que l'OCDE vient de mettre en place, dans le cadre de développements de lignes directrices relatives aux propriétés physicochimiques des nanomatériaux, un projet (2019-2023) portant sur la détermination de la pulvérisation des nanomatériaux.

Enfin, au travers de ces différentes perspectives, il semble évident que le sujet de la pulvérisation dépasse largement le périmètre des nanomatériaux mais couvre en fait plus généralement celui des matériaux (poudres, etc.) émettant des particules (inorganiques, organiques, biologiques).

Dans ce contexte et au vu de l'ampleur prise par le sujet de la pulvérisation pour la prévention des risques professionnels liés à la manipulation des poudres, en France et dans de nombreux pays dans le monde, il est important que ces perspectives puissent être considérées par les différents acteurs en prévention, mais aussi de la recherche couvrant le champ de la santé au travail. ●

1. Les poudres étudiées dans le travail de l'INRS, au nombre de 16 étaient : des  $TiO_2$  (5),  $SiO_2$  (8),  $ZnO$  (1),  $CuO$  (1) et  $Ag$  (1), toutes synthétisées à l'échelle industrielle et représentatives des matériaux les plus rencontrés sur les lieux de travail.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] **MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE** – Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire. Rapport d'étude, Novembre 2017, 317 p.

[2] **WITSCHGER O., LE BIHAN O., REYNIER, M., DURAND C., MARCHETTO A., ZIMMERMAN E., CHARPENTIER D.** – Préconisations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2012, 226, pp. 41-55.

[3] **WESTERGAARD CLAUSEN L.P., HANSEN S.F.** – The ten decrees of nanomaterials regulations. *Nature Technology*, 2018, 13, pp. 766-768.

[4] **RÈGLEMENT (UE) 2018/1881 DE LA COMMISSION DU 3 DÉCEMBRE 2018.** *Journal officiel de l'Union européenne*, L308, pp. 1-20.

[5] **NORME EN 15051-2** – *Workplace exposure - Measurement of the dustiness of bulk materials - Part 2: Rotating drum method*. Bruxelles, CEN, 2013, 12 p.

[6] **NORME NF EN 15051-3** – *Workplace exposure - Measurement of the dustiness of bulk materials - Part 3: Continuous drop method*. Bruxelles, CEN, 2013, 12 p.

[7] **JENSEN A.C.O, LEVIN M., WITSCHGER O.** – *Methods for Testing Dustiness, Chapter 10*. In : *Nanomaterial Characterization - An Introduction*. New York, J. Wiley & Sons, 2016, pp. 209-230.

[8] **DAZON C.** – *Expositions professionnelles aux nanomatériaux lors de la manipulation de poudres: relations entre les propriétés des poudres et les caractéristiques de leurs aérosols émis*. Université d'Aix-Marseille, thèse de doctorat, 2019, 260 p.

[9] **DAZON C., WITSCHGER O., BAU S., PAYET R., FIERRO V., BARD D., TUINMAN I., JENSEN K.A.** – Dustiness of nanomaterial in powder form: proposal of a surface-based dustiness index. 2019 (en préparation).

[10] **SCHMID, O, STOEGER, T.** – Surface area is the biologically most effective dose metric for acute nanoparticle toxicity in the lung. *Journal of Aerosol Science*, 2016, 99, pp. 133-143.



# EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU DIOXYDE DE TITANE NANOMÉTRIQUE DANS LE BTP

**Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) nanométrique est principalement employé dans le secteur du BTP, en raison de la propriété « d'autonettoyance » qu'il confère aux matériaux auxquels il est ajouté. Il a été considéré il y a quelques années comme très prometteur. L'étude présentée ici montre cependant que cette utilisation reste confidentielle. En termes d'exposition professionnelle par inhalation, l'emploi de TiO<sub>2</sub> nanométrique, pur ou en mélange avec le ciment, est plus exposant que son emploi sous forme de lasure. Dans ce cas, l'exposition varie fortement en fonction de la technique utilisée : pulvérisation manuelle ou sous pression. L'introduction du dioxyde de titane nanométrique dans ces procédés n'a cependant pas fait l'objet d'une prise en compte particulière quant aux risques potentiels associés.**

**BERTRAND  
HONNERT**  
INRS,  
département  
Métrologie  
des polluants

L'intérêt porté à l'utilisation du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) nanométrique, dans des secteurs associés au BTP, est lié à la propriété « d'autonettoyance » qu'il confère aux matériaux auxquels il est ajouté, ce qui s'avère utile sur les surfaces exposées à des dépôts environnementaux (suires, mousses, algues, etc.). Il est ainsi incorporé dans des formulations de ciment ou de lasure qu'on retrouve sur des façades, des voiles architectoniques préfabriqués, des tuiles, des shingles, des parpaings, des pavés, des trottoirs. C'est l'incorporation de particules de dioxyde de titane de taille submicronique qui ont des propriétés photocatalytiques, qui confèrent aux matériaux cette capacité à s'autonettoyer. Lors de l'étude de filière menée sur ce sujet en 2012 [1], l'incorporation du TiO<sub>2</sub> nanométrique dans des produits pour le BTP faisait potentiellement de ce marché le second débouché, en termes d'utilisation de cette substance, après l'industrie chimique.

Le caractère émergent du TiO<sub>2</sub> nanométrique dans le secteur du BTP incitait, dans le prolongement de l'étude de filière, à mener des travaux visant à évaluer l'exposition des salariés, dans un secteur jusqu'alors peu prospecté [2]. Par ailleurs, l'interrogation des bases de données d'hygiène industrielle concernant le nombre de prélèvements de TiO<sub>2</sub> déjà réalisés tous secteurs confondus, révèle également

un faible nombre : 10 prélèvements mentionnés dans la base Colchic<sup>1</sup>, pour une période allant de 1995 à 2014 et aucun dans la base Scola<sup>1</sup>, depuis sa mise en fonction en 2007. Ces résultats sont à mettre en regard du nombre de prélèvements collectés dans chacune des bases, supérieur à un million à ce jour. C'est la raison pour laquelle cette étude, qui consiste en une série de campagnes d'évaluation, alliant prélèvements et recueil de pratiques de prévention, a été lancée. Elle s'est attachée à optimiser les techniques de prélèvement couramment utilisées, en les adaptant au caractère nanométrique du TiO<sub>2</sub> employé. Pour ce faire, les prélèvements ont été réalisés en se recentrant sur les pratiques habituelles des acteurs institutionnels : capteur relié à une pompe de prélèvement et analyse du support de collecte en différé. Deux types de mesures ont été déployés : une pour la collecte de la fraction alvéolaire, au moyen d'un sélecteur GKC 269, et l'autre pour la collecte de l'ensemble des fractions par tranche granulométrique, au moyen d'un impacteur Marple.

## **Évaluation de l'exposition professionnelle au TiO<sub>2</sub> nanométrique dans le BTP**

### **La constitution du panel d'établissements**

Les données de l'étude de filière ont permis de présélectionner les établissements concernés par la mise en œuvre de TiO<sub>2</sub> nanométrique. Une prise

de contact téléphonique a permis de mieux définir les établissements qui pourraient participer à cette étude. Certains ont ensuite décliné. Les raisons des ajournements peuvent être liées à la fermeture de sites, à l'arrêt de la production concernée, ou à un refus de participer à l'étude. Ensuite, les établissements volontaires ont été prospectés : ils ont fait l'objet, dans un premier temps, d'une ou de plusieurs pré-visites et, dans un second temps, pour une partie d'entre eux, de la réalisation de campagnes d'évaluation. Le tableau 1 résume l'ensemble de cette démarche.

### Les campagnes de mesurage

À partir des pré-visites réalisées dans les établissements, l'utilisation du TiO<sub>2</sub> nanométrique a été vérifiée, soit directement (par les données recueillies lors de la consultation des fiches techniques), soit en différé (après analyse par l'INRS, d'échantillons de matières premières prélevés in situ). La caractérisation du dioxyde de titane a été réalisée au moyen de la mesure de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET ; cf. pp. précédentes) [3, 4]. Cette procédure de repérage du TiO<sub>2</sub> nanométrique constituait le préalable à une campagne de mesurage ; elle s'inscrivait dans le prolongement des recommandations proposées par le groupe de travail constitué de l'INRS, de l'Ineris<sup>2</sup> et du CEA<sup>3</sup> et de la méthode proposée par le Niosh<sup>4</sup> [5-7]. En complément de ce travail, les pré-visites ont été mises à profit pour collecter des données sur la prise en compte du risque lié à l'introduction d'un agent chimique nanométrique dans l'établissement. La métrologie est basée sur le prélèvement individuel de la fraction alvéolaire de l'aérosol et sur l'analyse en différé (en laboratoire) de la concentration massique en TiO<sub>2</sub> de l'échantillon collecté. Deux types de prélèvements ont été réalisés :

- une mesure de la masse de TiO<sub>2</sub> prélevée sur la fraction alvéolaire de l'aérosol collecté, caractérisé par un diamètre aérodynamique équivalent (D<sub>ae</sub>) < 4 µm). Ce prélèvement est réalisé au moyen d'un sélecteur de type cyclonique (modèle GKC 269) relié à une pompe à un débit de 4,2 L/min. La fraction alvéolaire correspond à l'ensemble des particules aérosolisées susceptibles d'atteindre les alvéoles pulmonaires ;
- une mesure de la masse de TiO<sub>2</sub> dans l'aérosol par tranche granulométrique prélevée au moyen d'un impacteur en cascade (de type Marple) relié à une pompe, avec un débit de 2 L/min. Ce dispositif permettant d'apprécier la dispersion en masse du dioxyde de titane sous forme de particules primaires, d'agglomérats et d'agrégats.

L'évaluation des masses de matière collectée est faite par pesées différentielles des filtres avant et après collecte, conformément aux préconisations de la méthode MétroPol M-278<sup>5</sup>. Les aérosols prélevés sont mis en solution, par digestion d'un mélange acide fluoronitrique sous pression, et haute température, par la technique « *Ultra wave* », garantissant la dissolution totale de la matière collectée. L'analyse chimique du titane total est effectuée par spectrométrie à plasma à couplage inductif optique (ICP-AES), en se basant sur la méthode MétroPol M-124<sup>6</sup>. Pour cette technique, la limite de quantification, évaluée sur quatre heures de prélèvement, avait été établie à 0,4 µg de TiO<sub>2</sub> par m<sup>3</sup> d'air.

### Les résultats

#### → L'utilisation du TiO<sub>2</sub> nanométrique dans

##### le secteur du BTP : actualisation des données

Le marché des matériaux « autonettoyants » concerne trois secteurs industriels. Des établissements sont apparentés « Pierre et terre à feu » et « BTP », pour la filière de production et d'utilisation de ciment photocatalytique, et « Chimie » et « BTP », pour la filière de production et d'utilisation de lasure photocatalytique, selon la classification par CTN (Comité technique national).

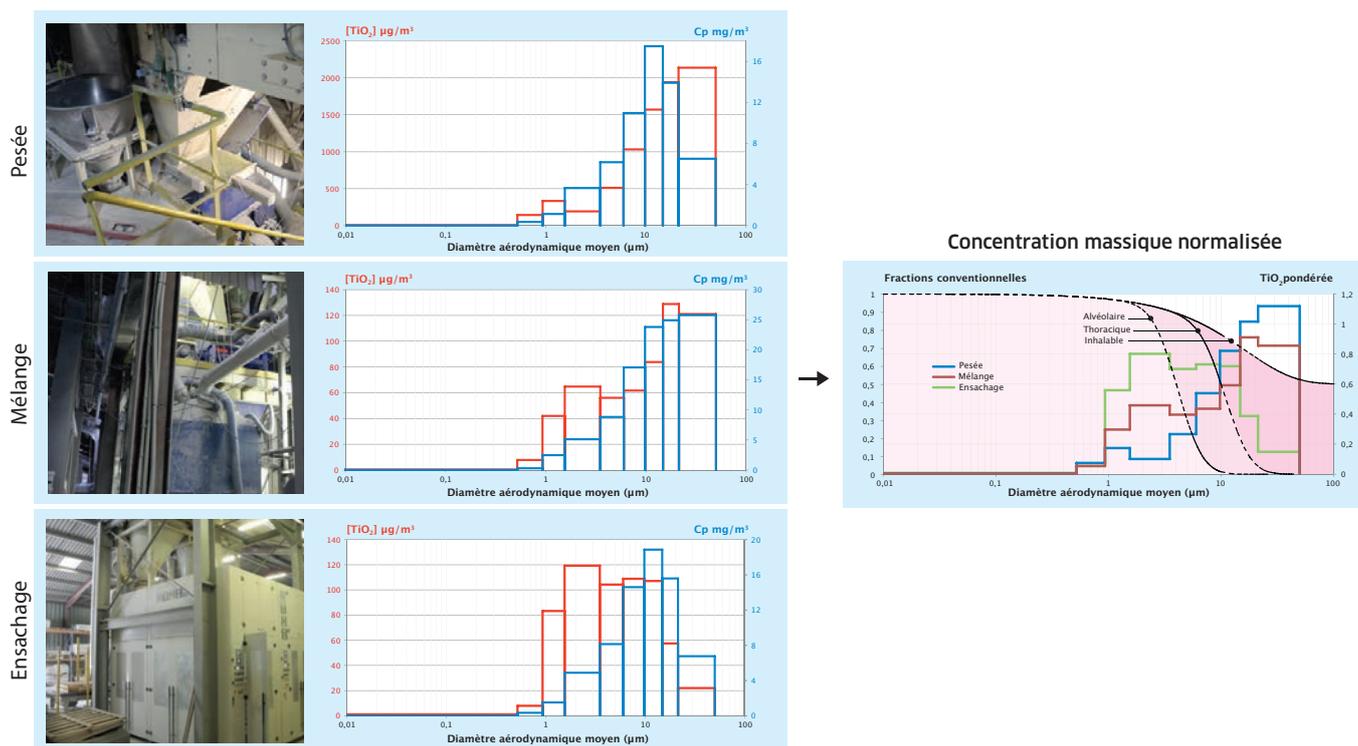
La filière « ciment » concerne les fabricants de matériaux préfabriqués de décoration extérieure : pavés autobloquants, dalles, voiles architectoniques, parpaings, tuiles en béton, voiries en béton. Ce marché, qui représentait un fort potentiel de consommation de TiO<sub>2</sub> nanométrique en 2012, stagne actuellement. Les causes en sont le surcoût sur le produit final et le faible intérêt, à ce jour, de la part des cabinets d'architectes pour ce type de produit. Par ailleurs, le nombre d'établissements produisant du ciment photocatalytique par mélange de ciment et de TiO<sub>2</sub> nanométrique s'est réduit entre 2012 et 2016, passant de trois à deux établissements et, au cours de cette période, la production s'est principalement exportée :

- Un établissement réalise la production de ciment photocatalytique pour des matériaux de décoration ; sa production annuelle est assurée au cours d'une dizaine de campagnes, dont la durée ne dépasse que rarement un poste de production, soit environ une dizaine de jours de production de ciment photocatalytique par an. En 2017, sa production concernait majoritairement l'export. Une dizaine de salariés étaient impliqués dans les activités de production et de maintenance.
- Un second établissement alimente le marché des travaux publics de la voirie en béton, avec une production faible : trois campagnes de production de

| SÉLECTION | CONTACT | INTÉGRATION | AJOURNEMENT | PROSPECTION | ÉVALUATION |
|-----------|---------|-------------|-------------|-------------|------------|
| 60        | 44      | 24          | 15          | 9           | 3          |

← TABLEAU 1  
Constitution  
du panel  
d'établissements.





↑ GRAPHIQUE 1 : Profils de répartition granulométrique lors des différentes phases de production de ciment photocatalytique.

2010 à 2015, aucune production réalisée en 2016 et en 2017.

Cette activité de préparation de ciment photocatalytique a fait l'objet de campagnes d'évaluation. Dans la filière « lasure », alors que l'utilisation de lasure photocatalytique s'adressait initialement aux activités de rénovation et d'entretien de façade, elle est actuellement envisagée par des fabricants de matériaux préfabriqués comme une alternative à l'utilisation de ciment photocatalytique ; la pulvérisation de lasure se substituerait à la réalisation d'une « peau » de ciment photocatalytique sur leurs chantiers de préfabrication. A ce jour, la mise en œuvre de lasure photocatalytique n'est effectuée que par les établissements de second œuvre du BTP et, dans une moindre mesure, le grand public. Elle ne vise jusqu'alors que les activités de rénovation et d'entretien de façades d'immeubles. Cette activité de pulvérisation de lasure photocatalytique a fait l'objet de campagnes d'évaluation.

La production de lasure photocatalytique est effectuée par quatre établissements de fabrication de peinture. Cette production est intégrée au procédé de formulation habituel des peintures et à ce titre, pourrait être réalisée par tout établissement de ce secteur. Le  $TiO_2$  nanométrique y est intégré, sous la forme d'un pré-mélange liquide de type « slurry » ou d'une solution particulière ; la formulation est complétée par un prépolymère minéral (tel que le silane), voire par un dispersant organique (tel que le diéthylamine). Parmi les cinq lasures répertoriées

lors des différentes pré-visites, aucune n'a fait l'objet de déclaration dans la base Synapse de l'INRS. La production est redistribuée à des établissements de second œuvre du BTP via un système de licence ou proposée au grand public par les enseignes de distributeurs de matériaux. La concentration massique en  $TiO_2$  dans les produits bruts a été dosée dans une fourchette comprise entre 0,5 et 6%. Les lasures sont utilisées en l'état et ne font pas l'objet de dilution ultérieure sur chantier.

#### → Les mesures d'exposition professionnelle

Dans la filière « ciment » (opérations de formulation de ciment photocatalytique), deux campagnes de prélèvements ont été réalisées lors de la formulation d'un ciment photocatalytique, intégrant 2% de  $TiO_2$  nanométrique dans sa composition. La fabrication de ciment photocatalytique fait partie de l'une des 50 formulations de ciments réalisées sur le procédé de mélange du site prospecté. À ce titre, elle est intégrée comme une production ordinaire sur le procédé. Ce dernier se décompose en trois phases :

- une pesée et une introduction manuelle du  $TiO_2$  dans un mélangeur ;
- un mélange automatique du ciment et de sa pesée ;
- un ensachage et une palettisation automatiques du ciment photocatalytique.

En dehors de la réalisation des tâches manuelles, les opérateurs interviennent sur le procédé lors de

dysfonctionnements et de phases d'entretien ou de nettoyage. Les opérateurs portent des équipements de protection cutanée jetables (combinaison, gants), et, pour certains, des appareils de protection respiratoire (demi-masque filtrant jetable FFP3 ou masque à ventilation assistée TM3P).

Le tableau 2 résume l'ensemble des niveaux de concentrations pondérales Cp des aérosols (totale et alvéolaire) et de la concentration en dioxyde de titane nanométrique [TiO<sub>2</sub>], analysés sur la fraction alvéolaire des aérosols collectés. Les concentrations figurent sous forme d'intervalles de valeurs minimum et maximum. Les campagnes de prélèvements se sont attachées au suivi des opérations de transfert manuel du TiO<sub>2</sub> nanométrique en amont des cycles de mélange : prélèvement du TiO<sub>2</sub> conditionné dans un big-bag, pesée manuelle, déversement dans le mélangeur et en aval lors des opérations d'ensachage du ciment photocatalytique.

Il est constaté un empoussièrément général du procédé supérieur à 10 mg/m<sup>3</sup>, valeur limite d'exposition professionnelle pour la fraction totale des poussières collectées. Cet empoussièrément est maximal en amont du mélange, où se rajoute au fond de pollution générée par le procédé une dispersion due aux opérations manuelles de manipulation de la poudre de TiO<sub>2</sub> pur (prélèvement, pesée et déversement). Le TiO<sub>2</sub>, mesuré sur la fraction alvéolaire d'aérosols collectés sur les opérateurs, apparaît au-delà de la valeur seuil de 300 µg/m<sup>3</sup> préconisée par le Niosh et proposée par l'INRS.

Le graphique 1 (pesée, mélange et ensachage) reprend le profil granulométrique des poussières collectées et la concentration en TiO<sub>2</sub> nanométrique associée.

La superposition des deux profils : Cp et [TiO<sub>2</sub>], indique un comportement différent du TiO<sub>2</sub> nanométrique, en termes de dispersion, au cours de sa progression sur le procédé de mélange. Ce comportement reflète son état d'agglomération et de désagglomération, lors de sa progression sur le procédé de production. Il apparaît que cette répartition de la concentration [TiO<sub>2</sub>] s'étend sur l'ensemble des fractions conventionnelles alvéolaire, thoracique et inhalable.

Dans la filière « lasure » (activité de pulvérisation de lasure photocatalytique), dix établissements de second œuvre du bâtiment ont fait l'objet d'une



© Philippe Castano pour l'INRS

pré-visite, en vue de la réalisation d'une campagne de mesurages sur des chantiers de rénovation ; le dépôt par pulvérisation de lasure photocatalytique en constitue la dernière phase. Deux d'entre eux ont fait l'objet d'interventions, menées sur quatre campagnes de prélèvements. Deux types de chantiers ont été suivis : rénovation de façade par pulvérisation manuelle basse pression (< 1 bar) et traitement de toiture par pulvérisation sous pression (4 bars). Dans les deux cas, les entreprises ont intégré une démarche de prévention liée au risque chimique (poussière, solvant, amiante), sans pour autant y intégrer le caractère nanométrique du TiO<sub>2</sub> mis en œuvre. À côté de leurs équipements de protection individuelle (combinaisons jetables, gants), les opérateurs affectés au premier type de chantier étaient équipés de demi-masques respi-

| LOCALISATION DU PRÉLÈVEMENT           | AMONT MÉLANGE |              | AVAL MÉLANGE |          |
|---------------------------------------|---------------|--------------|--------------|----------|
| Type de prélèvement                   | Individuel    | Ambiance     | Individuel   | Ambiance |
| Échantillons collectés                | 9             | 3            | 2            | 1        |
| [Cp totale] mg/m <sup>3</sup>         | /             | [9,1 ; 25,9] | /            | 15,5     |
| [Cp alvéolaire] mg/m <sup>3</sup>     | [1,51 ; 5,3]  | [1,4 ; 3,2]  | [0,49 ; 1,2] | 2,8      |
| [TiO <sub>2</sub> ] µg/m <sup>3</sup> | [314 ; 2860]  | [37 ; 197]   | [6 ; 86]     | 70       |

← TABLEAU 2  
Résultats  
des mesures  
d'exposition  
professionnelle.



| PULVÉRISATION                         | MANUELLE     | SOUS-PRESSION |
|---------------------------------------|--------------|---------------|
| Échantillons collectés                | 4            | 9             |
| [Cp totale] mg/m <sup>3</sup>         | [0,1 ; 0,3]  | [1,3 ; 1,8]   |
| [Cp alvéolaires] mg/m <sup>3</sup>    | [0,05 ; 0,1] | [0,6 ; 1,23]  |
| [TiO <sub>2</sub> ] µg/m <sup>3</sup> | [0,4 ; 0,5]  | [36 ; 223]    |

↑ TABLEAU 3  
Résultats : fraction alvéolaire des aérosols collectés.

ratoires jetables (de type FFP3), ceux affectés au second type de chantier étaient équipés de masques à ventilation assistée et de demi-masques jetables munis de filtres de classe 3.

Le tableau 3 résume l'ensemble des niveaux de concentrations pondérales (Cp totale et alvéolaire) et de la concentration en TiO<sub>2</sub> nanométrique [TiO<sub>2</sub>], analysées sur la fraction alvéolaire des aérosols collectés. Les concentrations figurent sous forme d'intervalles de valeurs minimum et maximum.

Il apparaît une dispersion d'aérosols plus importante lors des opérations de pulvérisation sous pression ; les valeurs de TiO<sub>2</sub> nanométrique mesurées sur la fraction alvéolaire sont inférieures à la valeur seuil préconisée par le Niosh et proposée par l'INRS.

Le graphique 2 reprend le profil granulométrique des poussières collectées et la concentration en TiO<sub>2</sub> nanométrique associée. Ce type de profil n'a pu être réalisé que lors d'opérations de pulvérisation sous pression ; dans le cas d'une pulvérisation manuelle, la matière collectée s'est révélée insuffisante pour réaliser une interprétation.

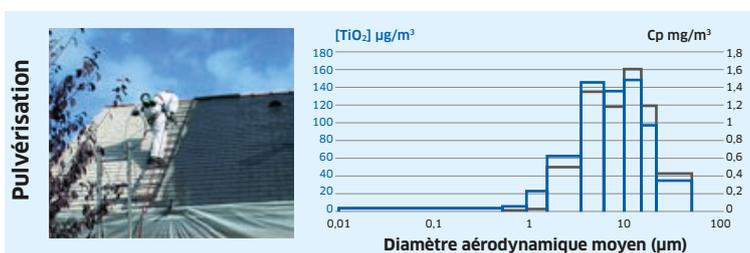
La superposition des deux profils : Cp et [TiO<sub>2</sub>], indique une dispersion homogène du TiO<sub>2</sub> nanométrique sur l'ensemble des gouttelettes du nébulisât. Cette dispersion s'étend sur l'ensemble des fractions conventionnelles (alvéolaire, thoracique et inhalable).

### Discussion

Cette étude a permis de déployer une méthodologie de prélèvement d'un agent chimique nanométrique à partir de techniques largement usitées (pompe reliée à un filtre) et ainsi :

- d'objectiver le mesurage par une métrique basée sur la concentration ;
- de transférer sa mise en œuvre auprès des hygiénistes industriels ;

↓ GRAPHIQUE 2  
Profil de répartition granulométrique lors des opérations de pulvérisation sous pression.



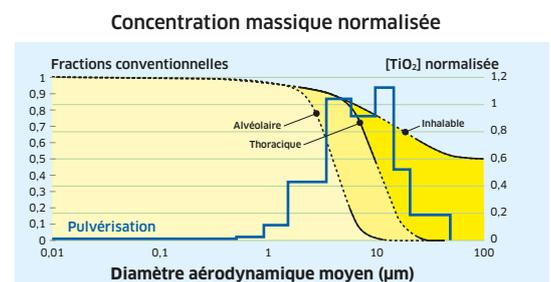
- de valider une stratégie de prélèvement adaptée à un agent chimique nanométrique ;
- et enfin, de recueillir des données d'exposition de salariés. De plus, la veille réalisée lors de son déploiement a permis de prendre en compte les évolutions liées à l'utilisation de TiO<sub>2</sub> nanométrique dans les secteurs associés au BTP.

D'une manière générale, dans le secteur du BTP, il ressort que l'utilisation de TiO<sub>2</sub> nanométrique reste confidentielle. La concrétisation de l'utilisation de ciment photocatalytique ne s'est pas réalisée, comme il l'était envisagé en 2012. La tendance actuelle serait plutôt de faire appel à un dépôt de lasure. En termes d'exposition à des aérosols, l'emploi de TiO<sub>2</sub> pur ou en mélange avec le ciment disperse plus d'aérosol que son emploi sous forme de lasure (10 à 25 mg/m<sup>3</sup> versus 1 à 2 mg/m<sup>3</sup>).

Pour le cas de l'emploi de lasure, l'exposition varie fortement en fonction de la technique de dépôt, pulvérisation manuelle ou sous pression. En effet, les valeurs de concentration en TiO<sub>2</sub> mesurées sur la fraction alvéolaire, peuvent être voisines de celle de 300 µg/m<sup>3</sup> dans le cas de pulvérisation sous pression de lasure. Or, pour des raisons économiques liées à la réalisation des chantiers, c'est cette technique qui se développe dans les entreprises de rénovation de bâtiment.

En ce qui concerne la dispersion de TiO<sub>2</sub> lors de la fabrication de ciment, les concentrations mesurées sur la fraction alvéolaire varient fortement en fonction de son état de dilution : pur (en amont du mélange) cette fraction est comprise entre une fois et 10 fois la valeur de 300 µg/m<sup>3</sup>, en mélange à 2 % elle reste inférieure à cette valeur.

Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation de lasure photocatalytique comme dans celui des opérations de transfert de TiO<sub>2</sub> pulvérulent, il ressort de l'analyse des profils de répartition granulométrique, une répartition en taille des particules de TiO<sub>2</sub> nanométrique sur l'ensemble des fractions conventionnelles (alvéolaire, thoracique et inhalable). Cette répartition sur des fractions conventionnelles, habituellement non prospectées dans le cas d'agents chimiques nanométriques (fraction thoracique et fraction inhalable), est d'autant plus forte que le TiO<sub>2</sub> nanométrique est manipulé sous sa forme agglomérée (cf. Activité de pesée, gra-



phique 1). Ainsi, la collecte exclusive de la fraction alvéolaire par sélection cyclonique constitue une sous-estimation de l'exposition des salariés. En effet, une sélection cyclonique (GKC 269) des aérosols conduit à ne collecter que la fraction la plus fine, en excluant les formes agrégées ou agglomérées du TiO<sub>2</sub> nanométrique. À ce stade, il est important de réexaminer une stratégie de prélèvement basée sur l'utilisation d'impacteurs en cascade (Marple, Sioutas...) qui prennent en compte, non seulement le TiO<sub>2</sub> nanométrique sous sa forme de nano-objets (NO), mais également l'ensemble de ses formes associées, agrégats et agglomérats (NOAA). S'il est reconnu que des particules associées sous forme d'agrégats et d'agglomérats se déposent dans le tractus respiratoire supérieur et dans l'arbre trachéo-bronchique, leur élimination par transport muco-ciliaire se fait majoritairement en direction du système digestif [8, 9], ce qui constitue un second mode de pénétration de nanoparticules.

Du point de vue de l'évaluation des risques, cette étude permet de constater que l'introduction du TiO<sub>2</sub> sous forme nanométrique dans les procédés industriels liés au marché du BTP n'a pas fait l'objet d'une prise en compte particulière quant aux risques associés. Dans ces secteurs, il reste associé à un agent chimique « ordinaire » et, à ce titre, les mesures de prévention adoptées se focalisent très majoritairement sur le port d'équipements de protection individuelle. ●

1. *Bases des données d'expositions professionnelles à des produits chimiques, administrées par l'INRS.* Accessibles sur : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)
2. *Institut national de l'environnement industriel et des risques.*
3. *Commissariat à l'énergie atomique.*
4. *National institute for occupational safety and health, États-Unis.*
5. *Metropol M-278, INRS.* Accessible sur : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)
6. *Metropol M-124, INRS.* Accessible sur : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

## BIBLIOGRAPHIE

[1] **UTILISATION DU DIOXYDE DE TITANE NANOMÉTRIQUE :** cas particulier de la filière BTP. *Hygiène et sécurité du travail*, 2012, ND 2367-229-12, pp. 9-14.

[2] **VAN BROEKHUIZEN P. ET AL.** - Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *J. Nanopart Res*, 2011.

[3] **LECLOUX A.J.** - Discussion about the use of the volume-specific surface area (VSSA) as criteria to identify nanomaterials according to the EU definition. *J Nanopart Res*, 2015.

[4] **SCENIHR** - [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/emerging/docs/scenih\\_r\\_o\\_032.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenih_r_o_032.pdf) (consulté en septembre 2018).

[5] **PRÉCONISATIONS EN MATIÈRE DE CARACTÉRISATION** des potentiels d'émission et d'exposition

professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. *Hygiène et sécurité du travail*, 2012, ND 2355-226-12, pp. 41-55.

[6] **NIOSH - CURRENT INTELLIGENCE BULLETIN N° 63.** Occupational exposure to titanium dioxide, 2011.

[7] **DIOXYDE DE TITANE NANOMÉTRIQUE :** de la nécessité d'une valeur limite d'exposition professionnelle. *Hygiène et sécurité du travail*, 2016, 242, pp. 46-51.

[8] **LES NANOPARTICULES, UN ENJEU MAJEUR POUR LA SANTÉ AU TRAVAIL ?**, EDP sciences, 2007, pp. 217-225.

[9] **HAUT CONSEIL DE LA SANTÉ PUBLIQUE -** Bilan des connaissances relatives aux effets des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sur la santé humaine. In : Rapport, avril 2018, pp. 53/149.

# ÉMISSIONS, DISTRIBUTIONS ET ANALYSES CHIMIQUES DE PARTICULES ULTRAFINES ISSUES DE DIVERS PROCÉDÉS INDUSTRIELS

De nombreux procédés industriels émettent dans l'atmosphère des lieux de travail des particules ultrafines (PUF), qu'il s'agisse de procédés thermiques ou de procédés mécaniques. Les prélèvements de PUF sur impacteurs en cascade permettent de collecter, puis de caractériser chimiquement ces aérosols ultrafins en fonction de la taille des particules, contribuant ainsi à améliorer la connaissance de leur toxicité potentielle.

VIRGINIE MATERA, DAVY ROUSSET, SÉBASTIEN BAU  
INRS, département Métrologie des polluants

DENIS BEMER  
INRS, département Ingénierie des procédés

Quelle que soit la nature du procédé (thermique ou mécanique), la taille et la composition chimique des particules ultrafines (PUF) émises sont, en premier lieu, fortement dépendantes de l'énergie apportée au système, des paramètres d'utilisation de ces techniques, mais également de la nature des matériaux en présence (matériau d'apport ou matériau du support traité). Les mécanismes de formation des PUF issues des procédés thermiques sont relativement complexes. Elles sont généralement produites par un phénomène de nucléation, lié à la condensation des vapeurs métalliques (cf. Encadré 1). Leur composition est, dans ce cas, soit liée à la composition des matériaux d'apport (très souvent, des métaux et alliages, dans les cas de soudage, projection thermique, fabrication additive, électroérosion), soit à la composition du support traité (oxycoupage). Dans le cas de procédés mécaniques, les PUF sont essentiellement générées par la fragmentation d'un matériau, qui va ainsi partiellement se décomposer en particules de taille nanométrique. La formation de PUF par vaporisation / nucléation est également possible lors de l'utilisation de tels procédés. Les résultats des caractérisations chimiques des PUF, présentés ici, concernent l'émission de procédés thermiques (un poste de soudage MIG, cinq procédés de projection thermique et une technique de fabrication additive), ainsi qu'une situation de travail mettant en œuvre un procédé mécanique (découpe à sec et découpe à l'humide de granit),

pour laquelle l'exposition a également été quantifiée et investiguée.

## Émission versus exposition ?

Les prélèvements effectués à l'émission, c'est-à-dire au plus proche de la source d'aérosols nanostructurés, permettent d'assurer la reproductibilité des résultats en vue de pouvoir comparer qualitativement et quantitativement les sources dans des conditions de prélèvement contrôlées (ventilation, distance à la source, dilution de l'aérosol). Les mesures sont soit effectuées dans un tunnel de prélèvement dans des conditions décrites dans la norme NF EN 1093-3 : 2008 [1] soit dans les trois « zones » suivantes : à la source ; en champ proche (à proximité de la source, dans le panache d'émission) et en champ lointain (norme EN 17058 : 2018 [2] et ND 2355 [3]). Dans ce cas, l'évaluation de l'émission des prélèvements d'ambiance par des impacteurs en cascade [4] basse pression de plus grande dimension tels que les DLPI / DLPI+ (Dekati) peuvent être envisagés (cf. Tableau 1). L'évaluation de l'exposition se veut être représentative de celle des opérateurs et est donc idéalement effectuée au moyen de dispositifs de prélèvement individuels ce qui, dans le cas des impacteurs, se limite à l'utilisation d'impacteurs de petites tailles tels que le Marple ou le Sioutas. Il est à noter que dans ce contexte d'exposition aux nanomatériaux, il n'existe pas, à ce jour, de stratégie opérationnelle de prélèvement et de caractérisation, commune et établie.

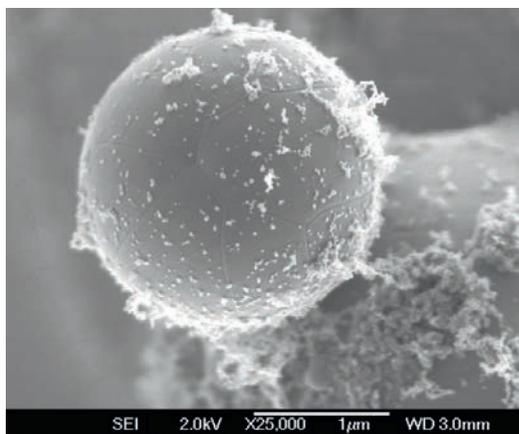
L'intérêt des méthodes de mesures dites «diffé- rées» (c'est-à-dire par prélèvement puis analyse, par opposition aux mesures en « temps réel») réside dans la possibilité d'évaluer de manière quantitative les niveaux de concentration, évaluation basée en général sur la métrique «masse». Cette mesure des concentrations en masse est possible grâce à la quantification d'éléments ou d'agents chimiques présents dans les PUF, et peut être faite en fonction de la taille des particules, lorsque des impacteurs en cascade sont mis en œuvre. Les teneurs ainsi déterminées (en sommant les teneurs obtenues sur chaque étage) peuvent être, le cas échéant, mises en relation avec des valeurs limites d'exposition professionnelle existantes (notion de dose). Dans le cas d'exposition simultanée à plusieurs agents chimiques (par exemple : projection ou soudage de matériaux composites ou d'alliages), cette méthode offre l'opportunité d'objectiver un éventuel fractionnement de ces éléments en fonction des classes granulométriques. Il est ainsi possible de répondre, par exemple, à la question suivante : «*Un élément est-il préférentiellement présent dans les fractions les plus fines ?*». Par conséquent, ces analyses élémentaires, couplées à l'analyse d'autres paramètres (réactivité, morphologie, solubilité, etc.), constituent un réel apport de connaissances, lorsqu'on cherche à mettre en relation la toxicité des particules ultrafines en fonction de leur taille.

**Caractérisation chimique à l'émission de PUF issues de procédés thermiques : les procédés métallurgiques**

La projection thermique, le soudage à l'arc, la découpe des métaux (arc électrique, oxycoupage), le soudage aluminothermique, l'électro-érosion, sont

**ENCADRÉ 1  
FORMATION DES PUF  
LORS DE PROCÉDÉS THERMIQUES**

Les particules primaires nanométriques (5-20 nm) émises lors de la condensation des vapeurs (nucléation homogène) vont s'agglomérer et former des agglomérats de taille plus importante. Dans le cas d'un apport de gaz d'entraînement ou de gaz de protection au point de fusion, on observe une diminution de la taille des particules primaires, souvent < 10 nm. Ces PUF, souvent associées par phénomène de coagulation à des particules microniques, constituent un «cheval de Troie» des nanoparticules au niveau des voies respiratoires (cf. Photo 1). Le diamètre modal des distributions, en nombre, oscille entre 50 et 100 nm pour ce type de procédés.



← PHOTO 1 Particule ultrafine émise par projection thermique (arc électrique) observée en microscopie électronique.

autant de sources d'émissions importantes de particules ultrafines (PUF). Les émissions, et donc in fine les expositions potentielles associées, sont directe-

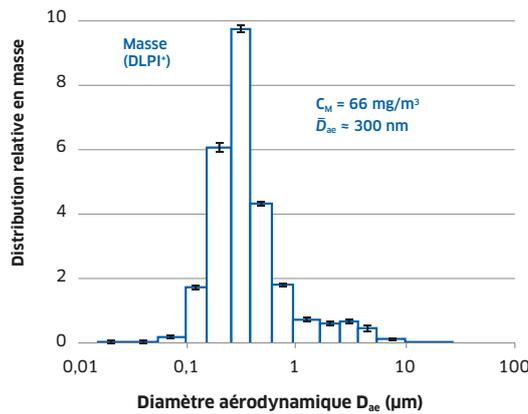
|                          | MARPLE                        | SIOUTAS                   | DLPI                        |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Nature du prélèvement    | Individuel                    | Individuel                | Ambiance                    |
| Nombre d'étages          | 8                             | 4                         | 13                          |
| Classes granulométriques | 0.52 - 21.3 µm                | 0.25 - 2.5 µm             | 0.03 - 10 µm                |
| Débit nominal            | 2 L.min <sup>-1</sup>         | 9 L.min <sup>-1</sup>     | 10 L.min <sup>-1</sup>      |
| Support d'impaction      | PET 34 (Disque Mylar) graissé | PET 25 (GLA 5000) graissé | PVC 25 (GLA 5000) graissé   |
| Filtre terminal          | PVC 34                        | PTFE 37                   | Fibre de verre 47 ou PVC 47 |



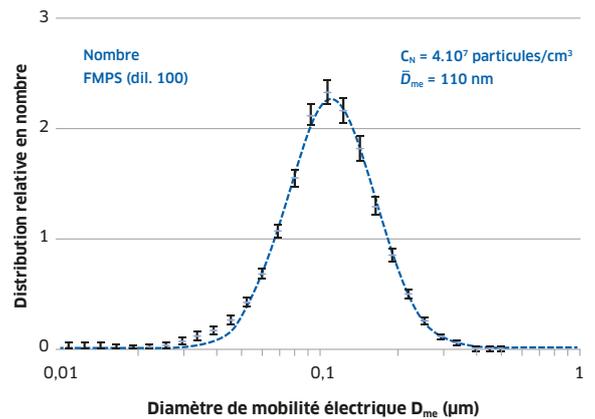
TABLEAU 1 ↑ Caractéristiques des impacteurs MARPLE, SIOUTAS et DLPI.

© E. Pardieu/INRS





↑ FIGURE 1 : Distribution en masse (données DLPI+) à l'émission, soudage MIG, fil inox.



↑ FIGURE 2 : Distribution en nombre (données FMPS) à l'émission, soudage MIG, fil inox.

ment fonction des conditions de mise en œuvre du procédé, telles que, par exemple :

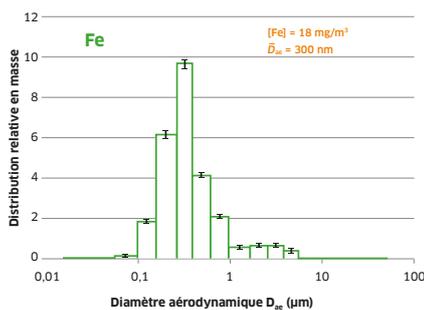
- la nature, la quantité et le débit du matériau d'apport au système, la nature de matériel traité ;
- l'énergie développée du procédé (température de flamme, puissance du procédé), la nature de la source de chaleur, l'orientation de la projection/soudure ;
- les conditions environnementales (ventilation, conditions aérauliques).

De ce fait, la caractérisation des émissions de ces procédés est très complexe, car multifactorielle. La seule possibilité d'évaluer l'influence de ces facteurs, un à un, consiste à effectuer des prélèvements au plus près de la source, dans un environnement maîtrisé. Cela permet ainsi d'assurer des résultats expérimentaux répétables (résultats identiques dans des conditions expérimentales fixées) et comparables entre eux.

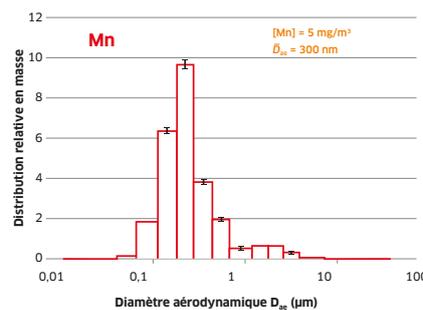
À titre d'exemple, l'étude menée par F. Bonthoux [5], dont l'objectif était d'évaluer l'efficacité de captage des torches aspirantes en fonction de l'effet des principaux paramètres influents (débit extrait, position des ouïes d'aspiration, angle d'inclinaison de la torche, taux de dépôts), a mis en évidence la variabilité des émissions en fonction de ces critères d'utilisation.

Ces mesures à l'émission présentent néanmoins des limites, qui sont notamment liées à la métrologie mise en place dans ce contexte (dilution de l'aérosol souvent nécessaire, effet thermique à gérer, mode de captage à mettre en place...). De plus, il est important de rappeler que le lien entre émissions et expositions est complexe et ne peut être établi de manière directe.

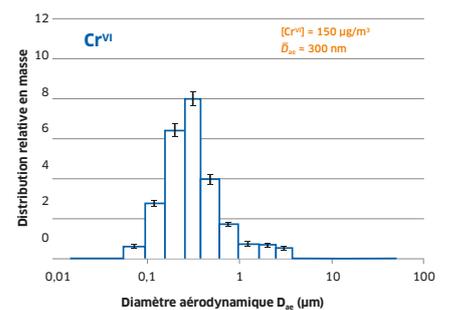
La métrologie en temps réel permet de déterminer la concentration des particules ainsi que leur distribution granulométrique en masse et en nombre. Les figures 1 et 2 représentent ainsi les distributions en masse et en nombre, obtenues lors d'expérimentations menées à l'émission (tunnel de prélèvement), après dilution, sur un procédé de soudage MIG (soudage manuel avec fil inox / spray arc en mode synergique), en partenariat avec l'Institut de soudure de Yutz. La concentration massique moyenne (totale) de l'aérosol est de  $66 \text{ mg.m}^{-3}$  et la concentration maximale en nombre de  $4.10^7 \text{ particules.cm}^{-3}$ . Ces résultats sont représentatifs de ce qui est fréquemment observé dans le cas d'émissions de PUF, à savoir que les modes de ces deux types de distributions sont différents ; la distribution de la masse est ici centrée autour d'un mode de particules de diamètre de 300 nm environ et le nombre autour d'un mode de particules de diamètre de 110 nm environ.



↑ FIGURE 3a : Distribution en masse du fer à l'émission, soudage MIG, fil inox.



↑ FIGURE 3b : Distribution en masse du manganèse à l'émission, soudage MIG, fil inox.



↑ FIGURE 3c : Distribution en masse du chrome hexavalent à l'émission, soudage MIG, fil inox.



© V. Matétra/INRS

La métrologie différée a également été utilisée afin de prélever de la matière, par impacteur basse pression (DLPI+), pour différentes classes granulométriques, en vue d'analyses chimiques ultérieures, par spectrométrie à plasma à couplage inductif optique (ICP-OES, dans ce cas). L'analyse des supports a ainsi permis d'établir les distributions de différents éléments chimiques d'intérêt et sources d'exposition potentielle, à savoir : le fer, le manganèse et le chrome hexavalent (cf. Figures 3a à 3c).

Ces distributions sont globalement relativement homogènes, avec un très léger décalage du chrome hexavalent vers les particules les plus fines, mais peu significatif. Ainsi, ce procédé, dans les conditions testées, ne semble pas induire de fractionnement élémentaire en fonction des différentes classes granulométriques prélevées et analysées. Des expérimentations similaires de caractérisation des aérosols ont également été conduites concernant l'émission de cinq procédés de projection thermique : Flamme poudre (FP), Flamme fil (FF),

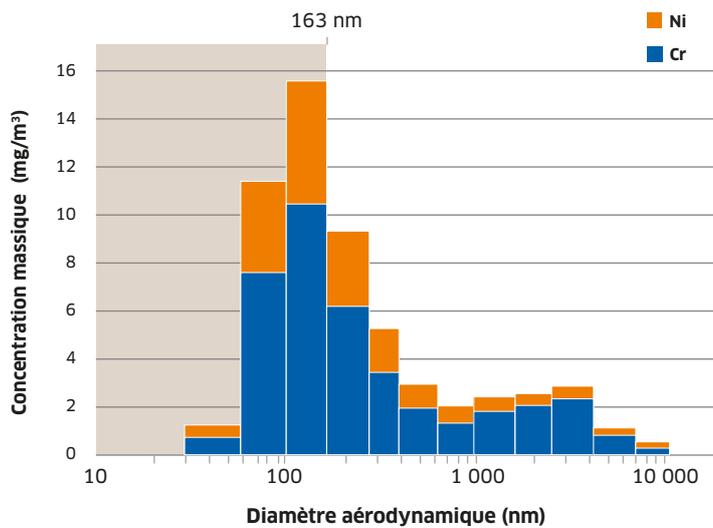
Flamme supersonique (HVOF), Arc électrique (AE) et Plasma à couplage inductif optique (ICP-OES) (cf. Photo 2). Les essais ont été effectués en tunnel de prélèvement, en partenariat avec Saint-Gobain Coating Solutions à Avignon.

La projection thermique permet de modifier les propriétés de certains matériaux par un traitement de surface qui est connu pour être générateur d'émissions de nanoparticules (cf. Photo 1). Davantage d'éléments sur cette technique et ces procédés sont disponibles dans une note technique, publiée par Mater et Savary [6]. En termes d'exposition, des études toxicologiques confirment qu'une exposition des opérateurs utilisant ces procédés est possible, si aucun moyen de protection efficace n'est mis en place [7,8]. Les substances émises sont liées aux matériaux d'apport et sont présentes essentiellement sous forme de PUF métalliques, de composition élémentaire (un seul métal présent) ou en mélange, dans le cas d'alliage. La note précédemment citée [6] identifie les principaux matériaux d'apport utilisés par ordre décroissant

← PHOTO 2  
Les cinq procédés de projection thermique testés (Saint-Gobain Coating Solution) :

- ① Flamme poudre ;
- ② Flamme fil ;
- ③ Arc électrique ;
- ④ Plasma ;
- ⑤ HVOF.





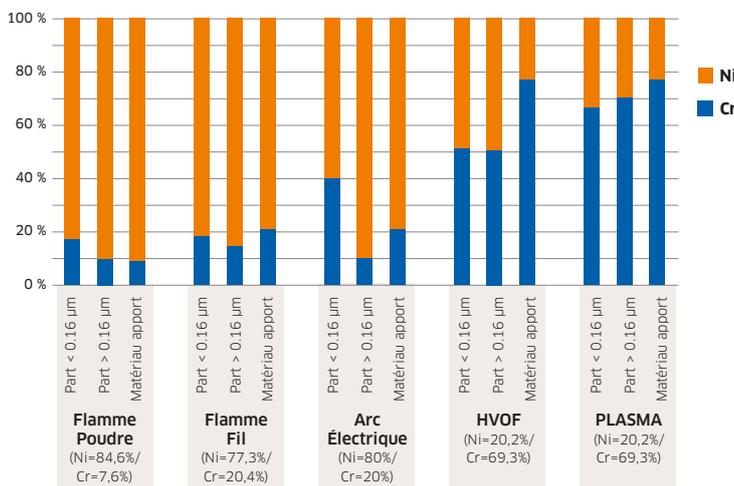
↑ FIGURE 4  
Concentrations en Ni et Cr (en mg/m³) à l'émission pour le procédé Plasma en fonction du diamètre de coupure (diamètre aérodynamique en nm).

comme suit : Zn/Al > alliage base Ni > Al > Zn > alliage base Ni/Cr.

Un certain nombre de paramètres ont été testés, parmi lesquels la nature, la quantité et la vitesse d'apport du matériau projeté, ainsi que la puissance d'utilisation du procédé (régime bas et haut).

Afin d'illustrer l'apport de connaissances liées aux analyses chimiques, les résultats des essais menés sur les matériaux à base d'alliage Ni/Cr sont reportés. Ce matériau présente plusieurs avantages : il est utilisé pour les cinq procédés (en proportions différentes), l'alliage d'au moins deux éléments permet, le cas échéant, de mettre en évidence un éventuel fractionnement (« enrichissement ») d'un élément en fonction de la taille des particules et enfin le chrome, avec l'énergie apportée aux systèmes les plus exothermiques (plasma) peut potentiellement s'oxyder en chrome hexavalent. Ce dernier point a d'ailleurs été objectivé dans une étude menée sur le repérage des expositions au chrome hexavalent [9]. Néanmoins, les données ici présentées ne concernent que le chrome total. La figure 4 illustre une partie des informations

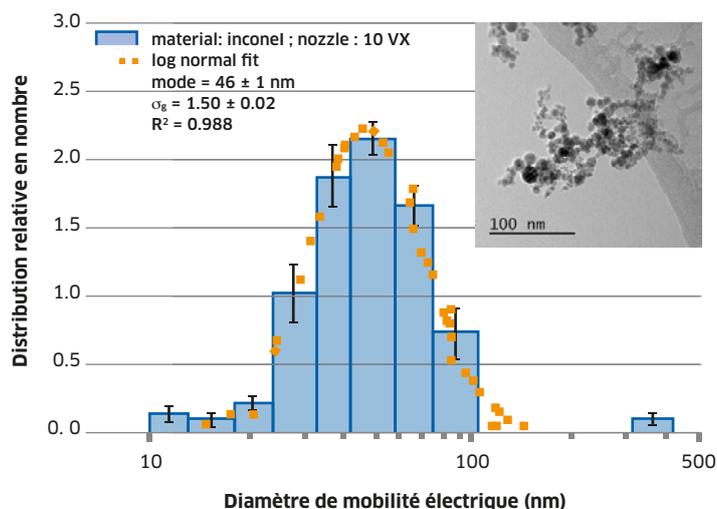
↓ FIGURE 5  
Proportions de Ni/Cr à l'émission pour l'ensemble des procédés étudiés.



© Guillaume J. Plisson pour l'INRS

pouvant être obtenues lors du traitement des 14 supports collectés lors d'un prélèvement sur impacteur basse pression (DLPI, Dekati). Dans ce cas l'alliage utilisé est un mélange principalement constitué de chrome (69,3%) et de nickel (20,2%) lors de projection avec un procédé « plasma ». Seule l'analyse de ces deux éléments majoritaires est représentée. Il s'agit de mettre en évidence l'évolution de la proportion de ces deux éléments sur les 14 classes granulométriques collectées. On observe ainsi un léger fractionnement de ces deux éléments notamment pour les particules comprises entre 58 et 400 nm avec soit une déperdition en nickel ou un enrichissement en chrome. De manière globale, le chrome semble être en proportion plus faible par rapport à la composition du matériau d'apport. Pour faciliter l'illustration sur l'ensemble des procédés, les concentrations en Ni et Cr des 14 classes granulométriques ont été regroupées en deux modes : un mode PUF (< 163 nm) matérialisé en gris sur la figure 4 et un mode particules de taille plus importante (supérieures à 163 nm). La Figure 5 résume les données obtenues par des prélèvements DLPI, pour ces deux modes et pour les 5 procédés (attention, les compositions de Ni/Cr dans les matériaux d'apport peuvent différer). Sont représentées les proportions en Ni et Cr. De manière générale, on note une différence plus ou moins importante entre la composition du matériau d'apport et celle des particules collectées (quelle que soit leur taille). Hormis pour les procédés à haute énergie (plasma, HVOF), la composition Ni/Cr des particules ultrafines et des particules sub-microniques est différente.

On comprend ainsi aisément l'atout de cette métrologie différée (prélèvement et analyse chimique), qui contribue à apporter davantage de connaissances sur la nature et le comportement (réactivité) des particules ultrafines générées induites lors de l'émission de ce type de procédés.



**Caractérisation chimique à l'émission de PUF issues de procédés thermiques : la fabrication additive utilisant des poudres métalliques**

Basé sur la fusion de poudres métalliques par laser, le procédé de fabrication additive est en expansion depuis une dizaine d'années. Il est mis en œuvre pour la production de prototypes ou de pièces en petites séries et couvre un large domaine d'applications, dans de nombreux secteurs : aéronautique, médical, transports, loisirs, luxe. Les risques associés proviennent principalement de l'utilisation de métaux tels que le nickel, le cobalt, le titane et les alliages associés, initialement présents sous forme de poudre (de dimensions ~ 30-100 µm), et dont les aérosols émis lors des phases de fabrication sont largement submicroniques. Sont reportés ici les résultats obtenus lors d'une campagne de mesure, conduite lors de l'utilisation de poudre d'Inconel® (alliage Ni/Cr = 70/25% ; cf. Figure 6). Dans la stratégie de mesure mise en œuvre, la composition chimique des échantillons a été déterminée dans les prélèvements des deux fractions conventionnelles (inhalable et alvéolaire).

Les résultats (cf. Figure 7) indiquent que, pour l'alliage base Ni/Cr d'inconel :

- la composition élémentaire des aérosols (PUF) est significativement différente de celle de la poudre de départ, avec des teneurs en Ni/Cr, qui passent de 70/25% à 52/37% (en d'autres termes, un enrichissement en Cr des aérosols) ;
- la fraction alvéolaire des aérosols contient, en proportion, significativement moins de nickel que la fraction inhalable (ratios Ni/Cr de 1,3 et 1,5 respectivement), traduisant un enrichissement en chrome des particules les plus fines.

Des tendances similaires ont également été démontrées dans le cas de l'utilisation d'une poudre d'inox 316L (Ni/Cr = 13/18%), pour laquelle les aérosols étaient enrichis en chrome (Ni/Cr = 8/24%), en

particulier pour les particules les plus fines (ratios Ni/Cr de 0,4 en fraction inhalable et de 0,3 en fraction alvéolaire).

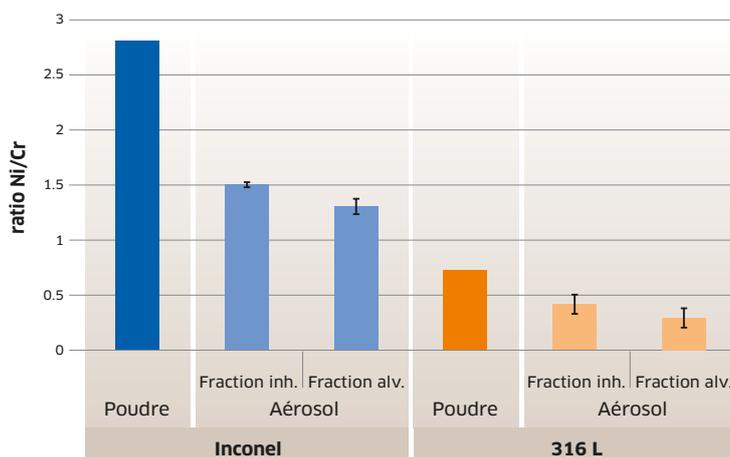
**Caractérisation chimique de PUF issues d'un procédé mécanique**

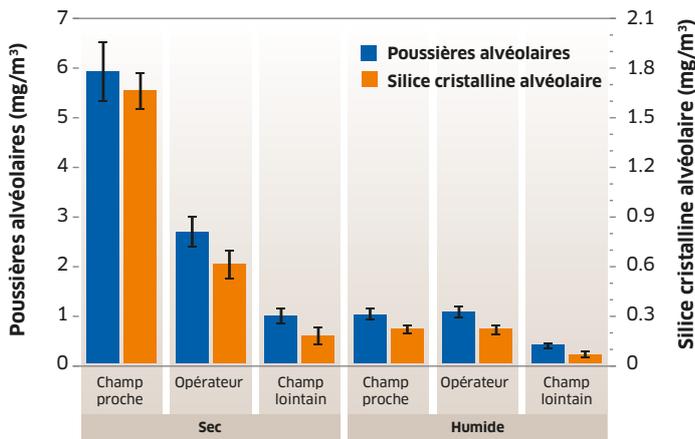
La mise en évidence de particules ultrafines générées par un procédé mécanique peut être rendue plus délicate, du fait de la présence de nombreuses particules plus grossières et ; en fonction du procédé, de l'outil utilisé et du matériau. Très peu de données sont ainsi disponibles dans la littérature à ce sujet. Dans le cadre de l'évaluation du risque d'exposition à la silice cristalline, l'Anses a notamment recommandé de mieux caractériser la répartition granulométrique de la silice cristalline, pour mettre en évidence sa présence éventuelle dans les particules ultrafines [10].

Dans le cadre d'une campagne d'intervention du laboratoire de Toxicologie industrielle de la Cramif (Caisse régionale d'assurance maladie d'Ile-de-France), des prélèvements sur opérateur et en champ proche (dans le panache) ont été réalisés

↑ FIGURE 6 Distribution granulométrique en taille des particules métalliques émises lors d'un procédé de fabrication additive.

↓ FIGURE 7 Proportions de Ni/Cr entre matériau d'apport et particules émises.





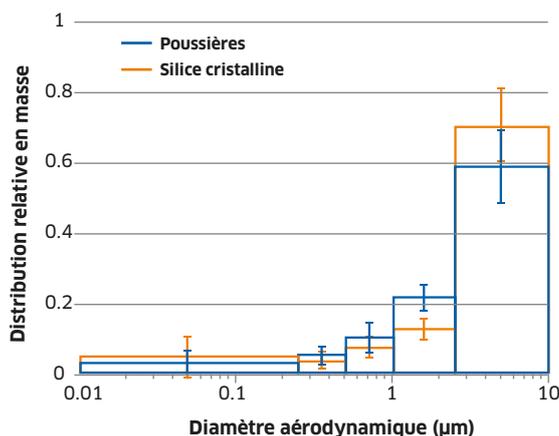
↑ FIGURE 8 Concentrations en poussières alvéolaires et en silice cristalline dans ces poussières en fonction des conditions de découpe (à sec ou à l'humide).

en couplant différentes métrologies, en temps réel ou en différé, afin d'évaluer la pertinence de l'abattage humide lors de la découpe de granit, et pour objectiver la présence ou non de particules ultrafines de silice cristalline.

Lors de la découpe à sec, une diminution des concentrations atmosphériques en poussières alvéolaires et en silice cristalline alvéolaire du champ proche (dans le panache d'émission) vers l'opérateur et finalement, en champ lointain (en dehors du panache) est observée (cf. Figure 8). Ce procédé de découpe est très émissif et entraîne une exposition très importante de l'opérateur à la silice cristalline, même en dehors de la zone de découpe. La découpe à l'humide permet de réduire considérablement le panache d'émission de particules, d'un facteur 6 en champ proche à un facteur 3 sur l'opérateur. L'exposition à la silice cristalline reste cependant très forte pour l'opérateur et d'autres mesures de prévention doivent être mises en œuvre pour réduire cette exposition.

Que ce soit lors de la découpe à sec ou à l'humide, la silice cristalline représente entre 20 et 25% des poussières alvéolaires, majoritairement dans la fraction granulométrique supérieure à 1 µm (Figure 9). L'observation de l'aérosol au microscope

→ FIGURE 9 Distribution granulométrique moyenne (n=4) en masse en poussières et en silice cristalline lors des opérations de découpe de dalles de granit (à sec et à l'humide).



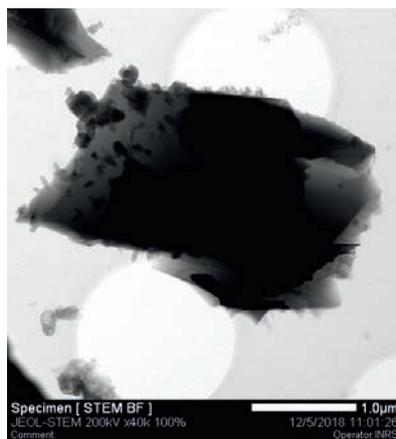
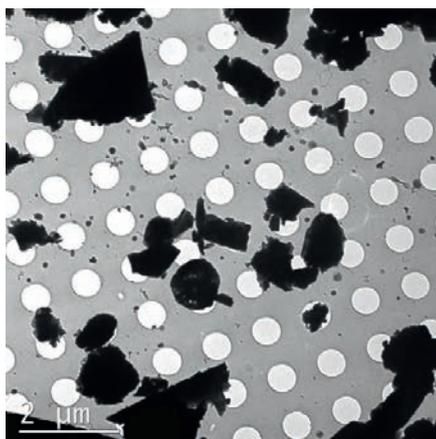
électronique à transmission (MET) après prélèvement sur une grille de microscopie confirme la présence abondante de particules microniques de silice (identifiées au MET à partir de leur composition chimique et de leur cristallinité). Cependant, cette observation a permis de mettre en évidence la présence également abondante en nombre (mais pas en masse) de particules ultrafines de silice cristalline (< 200 nm), individualisées ou agglomérées sur des particules plus grossières (cf. Figure 10). La présence de particules fines a également été mise en évidence par l'analyse des données obtenues à l'aide de l'instrument DiSCmini [11]. Lors de la découpe à sec, le nombre moyen de particules augmente fortement avec une concentration en nombre moyenne de 226 000 particules par cm<sup>3</sup> (pics à 1,5x10<sup>6</sup> particules/cm<sup>3</sup>). Le diamètre moyen des particules est faible, de l'ordre de 46 nm. Lors de la découpe à l'humide, le nombre de particules est moins élevé mais toujours important (concentration moyenne en nombre de 38 000 particules/cm<sup>3</sup>, avec des pics à 0,9x10<sup>6</sup> particules/cm<sup>3</sup>) et des particules d'un diamètre moyen de 40 nm environ.

**Conclusions**

Ces différents exemples illustrent parfaitement la diversité et la complémentarité des méthodes et techniques mises en œuvre dans le cadre de la caractérisation de particules ultrafines. Ces techniques n'étant pas universelles, elles doivent donc s'adapter aux objectifs du mesurage, à l'instar de la stratégie de prélèvement.

En termes de prévention, s'agissant des procédés décrits, nous retiendrons que les procédés de projection thermique sont généralement très émissifs. Prioritairement, si ces émissions ne peuvent être empêchées, la mise en place d'une protection collective par installation d'un captage à la source est préconisée (par exemple : table aspirante pour soudage ou découpage à l'arc ; confinement par cabines ventilées). En matière de protection individuelle (mesures ne remplaçant pas les protections collectives qui doivent être mises en œuvre), le port d'équipements de protection respiratoire (de type cagoules à adduction d'air ou demi-masques à ventilation assistée, avec filtre P3 pour toutes les personnes évoluant dans le voisinage de la source) peut être recommandé. Les concentrations relevées dans la cabine de projection thermique sont, en moyenne, supérieures à 10<sup>8</sup> particules/cm<sup>3</sup> (soient ~ 100 mg/m<sup>3</sup> en concentration), ce qui implique de ne pénétrer qu'au moyen d'appareils de protection respiratoire, même de façon transitoire, et d'attendre la décontamination, dans le cas d'un procédé robotisé (au moins trois minutes après l'arrêt de la production).

Une attention particulière sera portée sur les transferts de contamination (par exemple : de la cabine



vers le hall industriel), notamment lors de l'ouverture des portes sans ventilation, et lors de la sortie des opérateurs. Les contaminations des surfaces, parfois importantes, imposent de mettre en place des mesures pour éviter la contamination des zones de travail réservées à l'administration. La décontamination (nettoyage) de ces zones tertiaires (mode

et fréquence) doit être ainsi prise en compte, afin de limiter les voies d'exposition et de transfert des particules ultrafines vers le reste des installations. Une vigilance doit également être accordée à la gestion des déchets générés par de tels procédés : remplacement des filtres, vidage des trémies des dépoussiéreurs, nettoyage des cabines, etc. ●

↑ **FIGURE 10**  
Observation au MET d'un prélèvement d'aérosol sur grille (champ proche, découpe à l'humide).

## BIBLIOGRAPHIE

[1] **NORME NF EN 1093-3/+A1 – SÉCURITÉ DES MACHINES.** *Évaluation de l'émission de substances dangereuses véhiculées par l'air – Partie 3 : méthode sur banc d'essai pour le mesurage du débit d'émission d'un polluant donné.* Paris, AFNOR, 2008, 11 p.

[2] **NORME NF EN 17058 – EXPOSITION SUR LES LIEUX DE TRAVAIL.** – *Évaluation de l'exposition par inhalation aux nano-objets et à leurs agrégats et agglomérats – Exposition sur les lieux de travail – Évaluation de l'exposition par inhalation aux nano-objets et à leurs agglomérats ou à leurs agrégats.* Paris, AFNOR, 2018, 56 p.

[3] **WITSCHGER O., LE BIHAN O., REYNIER M., DURAND C., MARCHETTO A., ZIMMERMANN E., CHARPENTIER D.** – Préconisations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. *Hygiène et sécurité du travail*, 2012, ND 2355, 226, pp. 41-55.

[4] **KLEITZ A., BOULAUD D.** – Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols. *Techniques de l'Ingénieur*, 1995, R 2 360, 33 p.

[5] **BONTHOUX F.** – Factors affecting the capture efficiency of a fume extraction torch for gas metal arc welding. *Annals of Occupational Hygiene*, 2016, 60(6), pp. 761-770.

[6] **MATER G., SAVARY B.** – Projection thermique : état des lieux en 2012. *Hygiène et sécurité du travail*, 2012, 236, Note technique, pp. 54-58.

[7] **PETSAS N., KOUZILOS G., VARDAVOULIAS M. MOUTSATSOU A.** – Worker exposure monitoring of suspended particles in a thermal spray industry. *Journal of thermal spray technology*, 2007, 16(2), pp. 214-219.

[8] **SCHALLER K., CSANADY G., FILSER J., JÜNGERT B., DREXLER H.** – Elimination kinetics of metals after an accidental exposure to welding fumes. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2007, 80(7), pp. 635-641.

[9] **CARSAT PAYS-DE-LA-LOIRE – LE CHROME VI EN MILIEU DE TRAVAIL 2009-2013.** Accessible sur : [https://www.smtaquitaine.fr/uploads/media\\_items/chrome-vi-en-milieu-de-travail.original.pdf](https://www.smtaquitaine.fr/uploads/media_items/chrome-vi-en-milieu-de-travail.original.pdf). 2013, 48 p.

[10] **ANSES** – Avis de l'Anses et Rapport d'Expertise Collective : Dangers, expositions et risques relatifs à la silice cristalline. Maisons-Alfort, Anses, 2019, 524 p.

[11] **ÉTUDE EN LABORATOIRE DES PERFORMANCES DE L'APPAREIL DISCOMINI POUR LA MESURE DES AÉROSOLS SUBMICRONIQUES** – Note scientifique et technique, INRS, 2015, NS 337, 39 p.

# NÉCESSITÉ D'UNE RÉFLEXION EN FRANCE SUR LES VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

L'historique de l'évaluation des risques associés aux nanomatériaux manufacturés s'étend sur moins de vingt ans. Actuellement, aucune valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) réglementaire spécifiquement associée à un nanomatériau n'a été fixée dans un pays. Des valeurs ont été proposées par des organisations ou institutions. À partir de l'analyse de ces travaux et du fait qu'il ne semble pas réalisable d'étudier les effets potentiels sur la santé de tous les nanomatériaux manufacturés au cas par cas, cet article réitère une nouvelle fois la nécessité d'engager une réflexion relative aux VLEP, en proposant notamment de définir des critères communs pour les grouper.

---

STÉPHANE  
BINET  
INRS,  
direction  
des Études  
et recherche

---

## Contexte, définition et utilité des VLEP

Les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ont pour objectif de prévenir la survenue de pathologies d'origine professionnelle dues à l'exposition aux polluants, par la fixation de concentrations à ne pas dépasser. La plupart des agents chimiques (vapeurs, particules liquides ou solides...) utilisées dans l'industrie ne sont pas associées à des VLEP (seulement 566 VLEP sont recensées en 2018 en France). Cela ne signifie pas que ces substances sont sûres ou non dangereuses : dans de nombreux cas, les informations sur les effets sur la santé de ces substances sont insuffisantes pour permettre aux autorités nationales d'attribuer une VLEP, même à titre provisoire. La bonne politique générale de prévention est de maintenir l'exposition à toute substance, dangereuse ou non, aussi faible que possible : certaines substances, auparavant considérées comme relativement sûres, se sont par la suite avérées poser de graves risques pour la santé à long terme.

## Les VLEP européennes

En 1995, la Commission européenne a créé le Comité scientifique sur les limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques (SCOEL [1]). Le SCOEL, rattaché à la Direction générale Emploi de la Commission, était missionné pour évaluer les effets de substances sur la santé des travailleurs, dans le cadre de la directive « Agents chimiques » (n°98/24/

CE) et de la directive « Agents cancérigènes et mutagènes » (n° 2004/37/CE). Lorsqu'une VLEP est établie pour un agent chimique donné au niveau de l'Union européenne (UE), les États membres sont tenus de la transposer en droit national à un niveau égal ou inférieur à celle de l'UE. Les États membres peuvent également définir indépendamment des VLEPs pour des agents chimiques que la Commission n'a pas priorisés. De plus, les employeurs peuvent volontairement dériver des VLEP non réglementaires, à utiliser pour l'évaluation des risques sur leur lieu de travail. La limite de la moyenne d'exposition pondérée sur huit heures (« 8-hour-TWA : *Threshold limit value* ») est fixée sur la base de quarante heures par semaine, cinq jours par semaine, 48 semaines par an et quarante ans de vie active. La limite de la moyenne d'exposition pondérée sur quinze minutes (« STEL : *Short term exposure limit* ») ne devrait pas se produire plus de quatre fois par jour, avec un intervalle minimum d'une heure entre les occurrences. La nécessité d'une STEL apparaît lorsqu'un effet significatif est attendu à la suite d'une exposition brève (par exemple : nuisance, irritation, dépression du système nerveux central, sensibilisation cardiaque). En 2018, la Commission européenne a réaffecté les responsabilités du SCOEL (au sein de la DG Emploi) au Comité d'évaluation des risques (RAC) de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). La mission du RAC est de proposer :



© Gaël Kerbao/INRS

- des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ;
- des recommandations pour une « notation peau » indiquant qu'une protection cutanée est nécessaire ;
- ainsi que des valeurs limites biologiques (VLB) ou des valeurs biologiques indicatives.

### Les VLEP françaises

La définition réglementaire de la VLEP française, donnée par le Code du travail, reprend la définition fixée au niveau européen [2]. Les VLEP peuvent être issues de directives européennes (transposées en droit français), ou directement, de l'expertise nationale. Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases distinctes :

- une phase d'expertise scientifique, confiée à l'Agence nationale de sécurité sanitaire (Anses). Cette phase vise à recommander des VLEP qui sont des niveaux de concentration en polluants dans la zone de respiration d'un travailleur à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée, et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est considéré comme négligeable, en fonction des données scientifiques disponibles au moment de leur construction. Même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées, aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongé n'est admise à ce niveau d'exposition pour la grande majorité des travailleurs. Ces niveaux de concentration sont détermi-

- nés, en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population qui ne comprend ni enfants, ni personnes âgées ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative, par le ministère chargé du Travail ;
- une phase de concertation sociale, lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'orientation sur les conditions de travail (COCT). L'objectif de cette phase est de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, en fonction de problèmes de faisabilité technico-économique.

### Trois types de valeurs sont recommandés par l'Anses [3] :

- la « valeur limite d'exposition à 8 heures » (VLEP-8h) : il s'agit de la limite de la moyenne, pondérée en fonction du temps, de la concentration atmosphérique d'un agent chimique, dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de 8 heures. La VLEP-8h est censée protéger d'effets sur la santé, pour les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail, à l'agent chimique considéré ; elle peut être dépassée sur des courtes périodes, mais sans jamais dépasser la valeur limite court terme, si elle existe ;
- la « valeur limite d'exposition à court terme » (VLCT) : il s'agit de la limite de la moyenne, pon-



dérée en fonction du temps, de la concentration atmosphérique d'un agent chimique, dans la zone de respiration d'un travailleur, sur une période de référence de quinze minutes pendant le pic d'exposition, quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé, immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation, dus à des pics d'exposition ;

- la « valeur plafond » : il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur, qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritants forts ou corrosifs, ou pouvant causer un effet grave, potentiellement irréversible, à très court terme. Enfin, le Code du travail distingue les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dont le respect est obligatoire (« VLEP contraignantes ») et des valeurs qui fixent des objectifs de prévention (« VLEP indicatives »). L'existence d'une méthode validée pour mesurer la concentration de la substance ou la possibilité de mise au point d'une méthode de mesure, validée avec un calendrier relativement précis (entrée en vigueur de la VLEP selon ce calendrier), est un des critères retenus par le COCT [4] pour établir une VLEP contraignante.

### VLEP pour les particules nanostructurées

La commercialisation des nanomatériaux manufacturés (NMM) a commencé au début des années 2000. Depuis lors, le nombre de produits commerciaux et le nombre de travailleurs potentiellement exposés aux NMM augmentent, de même que la nécessité d'évaluer et de gérer les risques potentiels pour la santé au travail. Des VLEP ont été proposées pour certains NMM, basées sur des évaluations de risques, qui sont passées de qualitatives à quantitatives au fur et à mesure de la disponibilité des données de nanotoxicologie. Pour certains NMM actuellement utilisés, ou ceux qui sont susceptibles d'être commercialisés, les évaluations substance par substance sont impraticables, étant donné le manque de données : des approches par catégorie émergent pour regrouper et classer les NMM par danger et risque potentiel pour la santé [5].

Même si jusqu'à présent, il n'est pas démontré dans tous les cas que la simple réduction nanométrique de la taille induise des propriétés toxicologiques différentes ou spécifiques, de nombreuses études ont montré que des particules nanométriques peuvent être biologiquement plus actives que leurs équivalents micrométriques : par exemple, provoquer une plus grande inflammation pulmonaire, pour une même dose exprimée en masse. Par conséquent, une VLEP qui ne tient pas compte de

la composition granulométrique du matériau considéré ne constitue pas de facto un niveau protecteur pour la fraction nanométrique correspondante (par exemple : VLEP-8h du  $\text{TiO}_2$ ). Un certain nombre de propriétés physicochimiques sont considérées comme des facteurs importants de la toxicité des nanomatériaux : la forme, la taille, le degré d'agglomération, la surface spécifique, la composition chimique, la réactivité de surface, l'existence de produits recouvrants (coating) ou de modifications fonctionnelles, la vitesse de dissolution. Ces facteurs, associés à une voie d'exposition particulière (différents types de cellules, de pH, de fluides physiologiques environnants, etc.), influencent la toxicocinétique des nanomatériaux (absorption cellulaire et tissulaire, distribution, métabolisme et excrétion), ainsi que leurs effets.

Dans des écrits récents de l'OMS, il est mentionné [6] : « On manque actuellement de données précises sur les voies de l'exposition humaine pour les NMM, leur devenir dans l'organisme et leur capacité à induire des effets biologiques indésirables, comme la génération d'un stress oxydatif. Des données issues d'études d'inhalation de NMM *in vitro*, chez l'animal et chez l'homme ne sont disponibles que pour quelques NMM. Jusqu'à présent, aucun effet indésirable sur la santé n'a été observé chez l'homme à long terme. Cela peut s'expliquer par la récente introduction des NMM, le principe de précaution appliqué pour éviter l'exposition et des considérations éthiques associées aux études conduites chez l'homme. Ainsi, à l'exception de quelques matériaux pour lesquels on dispose d'études chez l'homme, les recommandations sanitaires doivent se fonder sur l'extrapolation des données issues des études *in vitro*, chez l'animal et autres études menées sur le terrain qui impliquent une exposition à des particules nanométriques, comme la pollution atmosphérique, pour évaluer les effets possibles chez l'homme ».

À ce jour et à l'échelle internationale, aucune valeur réglementaire n'a encore été spécifiquement adoptée pour les nano-objets, leurs agrégats et agglomérats (NOAA). Les VLEP nationales (réglementaires) sont relatives à une substance et ne tiennent pas compte de la taille des particules. Certaines VLEP ont été néanmoins élaborées pour des nanomatériaux spécifiques par des agences gouvernementales, des entreprises ou des organisations non gouvernementales : par exemple, l'US-NIOSH (Institut national des États-Unis pour la santé et la sécurité au travail) a établi des limites d'exposition recommandées (RELs) pour le dioxyde de titane nanométrique ( $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et les nanotubes de carbone ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Certaines VLEP sont spécifiques de fumées, lesquelles sont par nature constituées de particules nanostructurées. Ainsi, la concentration en masse associée à la VLEP de fumées peut être inférieure à celle de la poussière

de même composition chimique : par exemple, le REL de l'US-NIOSH et le PEL (limite d'exposition admissible) de l'US-OSHA (Administration des États-Unis pour la santé et la sécurité au travail) pour le cuivre sont de 1 mg/m<sup>3</sup> pour les poussières et de 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour les fumées. Bien que ces valeurs n'aient pas encore été adoptées dans la réglementation de leur propre pays, elles sont des outils importants pour les hygiénistes industriels, dans leurs prises de décisions en matière de gestion des risques.

À notre connaissance, il n'y a pas de proposition de valeur court terme dans la littérature pour les nano-objets. Dans le cadre d'une future réglementation, une telle valeur pourrait s'avérer nécessaire, en particulier pour les nanomatériaux biopersistants qui sont susceptibles de s'accumuler dans les poumons : il pourrait ainsi être a minima recommandé de respecter la règle générale de bonne pratique de l'Anses [3], concernant les agents chimiques sans VLCT, dont des effets sont attendus dans le long terme, et pour lesquels il y a risque d'accumulation : « *Les travailleurs ne doivent pas être exposés sur une journée de travail à plus de six périodes d'exposition maximale, d'intensité au plus égale à cinq fois la valeur de la VLEP-8h sur une durée de 15 minutes* » : dans ces conditions, l'exposition à la substance doit être nulle en dehors des pics d'exposition.

### Les approches utilisées dans le cadre de Reach (données manquantes)

Le règlement européen Reach (Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques) a été adopté par l'Union européenne, pour mieux protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques liés aux substances chimiques. Les entreprises (fabricants, importateurs, utilisateurs en aval) doivent enregistrer leurs substances. Le règlement (UE) n° 2018/1881, paru au Journal officiel le 3 décembre 2018, met à jour les annexes I, III, VI, VIII, IX, X, XI et XII du règlement Reach [7] : il clarifie notamment les exigences en matière d'information à fournir dans les dossiers d'enregistrement de forme nanoparticulaire des substances. Ces nouvelles règles entreront en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 2020. Le règlement Reach encourage également des méthodes alternatives pour l'évaluation des dangers liés aux substances, afin de réduire le nombre d'essais sur animaux.

Le nombre de nanomatériaux augmentant rapidement, la méthode usuelle d'évaluation des risques au cas par cas pour la détermination d'une VLEP, n'est pas toujours possible. Les scientifiques ont donc proposé d'autres méthodes, lorsque les données quantitatives dose-réponse ne sont pas disponibles [5] :

- Approche croisée (« *read across* » ou « *bridging* ») : méthode permettant de combler les lacunes dans

les données d'un produit chimique, en utilisant des données de substitution provenant d'une autre substance, d'un groupe ou d'une catégorie de produits chimiques. Les groupes sont sélectionnés en supposant que les propriétés d'une série de produits chimiques présentant des caractéristiques structurelles communes montreront des tendances similaires en ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques et leurs effets (éco)toxicologiques.

- Approche analogique : lorsque l'évaluation vise à combler les lacunes dans les données sur un produit chimique donné (cible), les données empiriques d'un ou de plusieurs produits chimiques similaires (sources) peuvent être utilisées pour prédire le même effet pour le produit chimique cible, considéré comme « similaire ». Cette approche analogique est utile lorsque les produits chimiques cibles et sources partagent un mécanisme d'action commun et que le(s) effet(s) indésirable(s) entraînés par ce mécanisme sont évalués. L'approche analogique pourrait également être utilisée en l'absence d'effets ou lorsqu'aucun mécanisme d'action spécifique n'est attendu.
- Approche par catégorie : les produits chimiques dont les propriétés physico-chimiques et (éco)toxicologiques sont probablement similaires ou suivent un schéma défini en raison d'une similarité structurelle peuvent être considérés comme un groupe ou une « catégorie » de produits chimiques. L'évaluation par catégorie diffère de l'approche consistant à les évaluer individuellement, car les propriétés des produits chimiques individuels sont évaluées sur la base de l'évaluation de la catégorie dans son ensemble, plutôt que sur la base des données acquise pour un seul produit chimique en particulier.

À titre d'exemple, des regroupements par approche croisée ont été définis par le British Standard Institute (BSI). Pour le nanomatériau issu d'un agent chimique ayant des effets toxiques caractérisés, tel que le cancer, le BSI a proposé d'utiliser un facteur de sécurité supplémentaire de dix en raison de la taille nanométrique ; cela signifie que la VLEP du matériau d'origine est divisée par dix pour obtenir la VLEP du même matériau, mais en taille nanométrique, sous l'hypothèse que les propriétés toxiques sont amplifiées par la réduction de la taille. Un autre regroupement proposé concerne les nanomatériaux insolubles ou peu solubles qui, après inhalation, ne sont pas facilement éliminés du corps humain : la VLEP du matériau nanométrique proposée par le BSI sera inférieure d'un facteur quinze à la VLEP du même matériau non nanométrique. Pour les matériaux solubles, le BSI applique un facteur de sécurité de deux pour le nanomatériau correspondant.

Le rapport technique de l'Organisation internationale de normalisation ISO TR-18637 [10] résume le

→ **TABLEAU 1**  
Type de données et méthodes nécessaires pour développer des VLEP ou des approches par "bandes de danger" (d'après [10]).

| VALEUR GUIDE                        | NIVEAU DE PREUVE      | DONNÉES, OUTILS ET MÉTHODES D'ANALYSE  |
|-------------------------------------|-----------------------|--|
| VLEP spécifique à une substance     | Suffisant             | Données dose-réponse spécifiques à une substance pour l'évaluation quantitative des risques ; disponibilité de la méthode d'échantillonnage et d'analyse spécifique à la substance |
| VLEP d'une catégorie                | Limité                | Toxicité comparative, classification et catégorisation pour estimer le danger ou le risque sur la base des propriétés physico-chimiques et des données de mode d'action biologique |
| Bandes d'exposition professionnelle | Minimal ou inadéquate | Analogie ; catégories de danger par défaut et options de contrôle des expositions.   |

| NANOMATÉRIAUX | VALEURS | RÉFÉRENCES | COMMENTAIRES |
|---------------|---------|------------|--------------|
|---------------|---------|------------|--------------|

→ **Approche par catégorie**

|  |                                   |  |  |
|--|-----------------------------------|--|--|
| CMR & Sensibilisants                   | 0,1 x VLEP forme micrométrique    | BSI (2007)                                       |  |
| Nanofibres & Nanotubes de carbone      | 10 fibres/L                       | AGS (2013), BSI (2007)...                        | Nanofibres non entremêlées, en fraction alvéolaire (similitude supposée avec l'amiante)  |
| Particules granulaires biopersistantes | 0,066 x VLEP forme micrométrique  | BSI (2007)                                       | Nanomatériaux insolubles (ex TiO <sub>2</sub> )  |
|  | 500 µg/m <sup>3</sup>             | AGS (2013)                                       | Nanomatériaux sans effet spécifique (pour une densité normalisée des agglomérats de 2,5) |
|  | 75 µg/m <sup>3</sup>              | BAuA (2015)                                      | Nanomatériaux sans effet spécifique (pour une densité normalisée des agglomérats de 1)   |
|  | 40 000 particules/cm <sup>3</sup> | IFA (2009; cité par van Broekhuizen et al, 2012) | Pour des matériaux de densité < 6 000 kg/m <sup>3</sup> et Cmax = 0,1 mg/m <sup>3</sup>  |
| Nanomatériaux solubles                 | 0,5 x VLEP forme micrométrique    | BSI (2007)                                       | Niveau d'exposition de référence   |
|  | 1 x VLEP forme micrométrique      | van Broekhuizen et al (2012)                     | Niveau d'exposition de référence   |

→ **Approche par NMM**

|                                   |   |  |  |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Carbone nanotubes multiparois     | <ul style="list-style-type: none"> <li>entre 0,67 et 2,5 µg/m<sup>3</sup></li> <li>jusqu'à 50 µg/m<sup>3</sup></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Stone (2009), Luizi (2009)</li> <li>Pauluhn (2010)</li> </ul> | Évaluation quantitative conventionnelle du risque (EQR)  |
| Carbone nanotubes (tous) & fibres | < 1 µg/m <sup>3</sup>   | NIOSH (2013)   | EQR. En carbone élémentaire alvéolaire (REL, moyenné sur 8h). Prévision d'une autre REL exprimée en nombre de fibres |
| Noir de carbone                   | 120 et 240 µg/m <sup>3</sup>  | Kuempel (2006)   | EQR. Deux BMDL proposées en fonction des modèles de dosimétrie pulmonaire.   |
|                                   | 40 000 particules/cm <sup>3</sup>   | IFA (2009; cité par van Broekhuizen et al, 2012)   | Matériaux de densité < 6 000 kg/m <sup>3</sup> et Cmax = 0,1 mg/m <sup>3</sup>                                       |
| Fullerènes, C60                   | 7,4-390 µg/m <sup>3</sup>   | Aschberger (2011), Shinohara (2011)  | EQR. La valeur 390 µg/m <sup>3</sup> est proposée pour une exposition de 15 ans                                      |
| Graphènes                         | ND  | Pelin (2018)   | Données insuffisantes : pas d'étude subchronique ou chronique  |
| Nanocellulose                     | 10 fibres/L   | Stockmann-Juvala (2014)  | Approche croisée par similitude supposée avec l'amiante  |
| Nanoargiles                       | 300 µg/m <sup>3</sup>   | Stockmann-Juvala (2014)  | Fraction alvéolaire, approche croisée  |
| Silice amorphe                    | 300 µg/m <sup>3</sup>   | Stockmann-Juvala (2014)  | EQR  |
| Nanoargent                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>0,098 µg/m<sup>3</sup></li> <li>0,9 µg/m<sup>3</sup></li> </ul>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Stone (2009)</li> <li>NIOSH (2018)</li> </ul>                 | EQR  |
| Oxydes de fer                     | ND  | Kornberg (2017)  | Données insuffisantes  |
| TiO <sub>2</sub>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>17 µg/m<sup>3</sup></li> <li>300 µg/m<sup>3</sup></li> </ul>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Aschberger (2011)</li> <li>NIOSH (2011)</li> </ul>            | EQR  |

**TABLEAU 2** → Synthèse des valeurs proposées dans la littérature (d'après [6, 11] et BAuA, Niosh).

AGS : *Ausschluss für Gefahrstoffe* (Comité pour les substances dangereuses, Allemagne).  
EQR: *Evaluation quantitative du risque*.

type de données et les méthodes nécessaires pour développer des VLEP ou une approche par bandes de danger (cf. Tableau 1).

### Exemples de VLEP nanos proposées dans la littérature

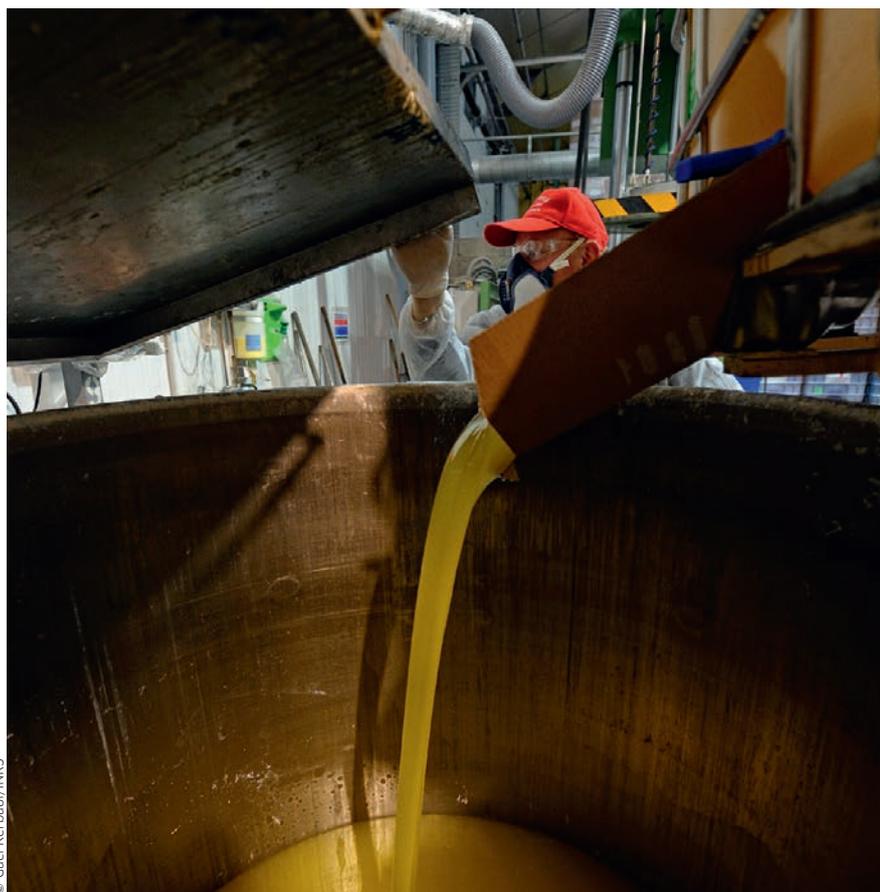
Le tableau 2 présente une synthèse partielle des valeurs proposées dans la littérature scientifique, sur l'exemple de la revue générale de Mihalache et al. [11] (2017), le US-NIOSH, le BAuA et l'OMS (Annexe 1) [6].

Un dernier exemple de VLEP est celui des émissions diesel, qui représentent un aérosol de l'environnement comprenant majoritairement (en nombre) des particules de diamètre inférieur à 100 nm. La récente directive européenne (n° 2019/130 du 16 janvier 2019) a abaissé la VLEP à 50 µg/m<sup>3</sup>. Contrairement aux exemples cités plus haut (cf. Tableau 2 ; NMM homogènes dans leur composition), les émissions diesel sont complexes : de nombreux irritants sont présents dans la phase gazeuse des fumées de diesel (acide nitreux, acroléine, oxydes d'azote, de soufre, aldéhydes...) et la phase particulaire (sulfates et nitrates inorganiques). La phase particulaire contient aussi des composés cancérigènes dont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et nitro-HAP...

### Conclusion

L'historique de l'évaluation des risques associés aux nanomatériaux manufacturés s'étend sur moins de vingt ans. Actuellement, aucune réglementation VLEP nano n'a été fixée dans un pays. Des valeurs ont été proposées par des organisations ou institutions. Étant donné l'incertitude entourant les effets des nanomatériaux sur la santé, il n'est pas surprenant que ces valeurs proposées varient : certaines sont proches ou identiques (exemple des nanofibres, du fait d'une similitude supposée avec l'amiante), d'autres peuvent être éloignées, principalement du fait de différences dans les méthodes de transposition, ou parce qu'elles ont été obtenues à des dates différentes, correspondant à un état des connaissances distinct.

Étant donné qu'il ne semble pas réalisable d'étudier les effets potentiels sur la santé de tous les NMM au cas par cas, il convient de définir des critères communs pour l'évaluation des risques, permettant de grouper les nanoparticules, y compris par comparaison avec des particules micrométriques du même matériau. L'Organisation mondiale de la Santé suggère que la VLEP soit au moins aussi protectrice que celle imposée par la loi pour la forme micro/macrosopique du matériau considéré et, dans ses recommandations, considère que les meilleures pratiques de protection des travailleurs contre les risques potentiels des NMM sont les suivantes [6] :



© Gaël Kerbaol/INRS

- regrouper les NMM en trois catégories ou groupes : 1) les fibres respirables ; 2) les particules respirables granulaires biopersistantes (à faible toxicité) ; et 3) les NMM à toxicité spécifique (dissolution lente mais toxicité spécifique élevée, induite par les propriétés chimiques de leurs composants, ou dissolution élevée par libération d'ions) ;
  - éduquer et former les travailleurs aux problèmes de santé et de sécurité spécifiques aux NMM ;
  - impliquer les travailleurs, dans toutes les phases de l'évaluation et du contrôle des risques.
- Devant la nécessité de prévenir les effets physiopathologiques suspectés résultant de l'exposition aux nombreux matériaux nanostructurés et la difficulté de réaliser dans tous les cas le travail de recherche expérimental nécessaire, il pourrait être judicieux d'accélérer la mise en place d'une approche de prévention par différents moyens. À titre d'exemples :
- effectuer une analyse critique des expertises collectives disponibles pour certains agents publiées par des entités nationales sans lien d'intérêt (par exemple, l'US-NIOSH pour le TiO<sub>2</sub>, les nanotubes et nanofibres de carbone ; Allemagne pour les nanoparticules insolubles ; Japon ; BSI...), aux fins d'une mise en place plus rapide de valeurs de références françaises ;
  - initier des regroupements selon une approche par catégorie promue par différentes organisations ou

institutions, telles que l'ISO, l'OMS, l'OCDE, l'Echa [12], l'US-NIOSH, l'Ecetoc... Ainsi, le comité des substances dangereuses du BAuA [8] et l'US-NIOSH ont proposé un classement des nanomatériaux sur la base de leurs propriétés toxicologiques (mécanisme d'action), de leur forme et de leur structure, ainsi que de leur biopersistance : 1) nanomatériaux solubles (diffusion systémique) ; 2) nanomatériaux biopersistants dotés de propriétés toxicologiques spécifiques (surface réactive) ; 3) nanomatériaux biopersistants sans propriétés toxicologiques spécifiques démontrées<sup>1</sup> ; et 4) nanomatériaux fibreux biopersistants. On pourra aussi se reporter au projet européen Gracious (H2020) en cours depuis 2018 [13] ;

- définir, selon l'approche par regroupement et dans l'hypothèse d'un mode d'action semblable à un seuil, une concentration admissible pour les aérosols particulaires nanostructurés, basée sur les nanoparticules biopersistantes sans propriétés toxicologiques spécifiques démontrées par des études expérimentales subchroniques, chroniques ou mécanistiques. Pour toutes les autres particules nanostructurées des valeurs spécifiques plus basses devraient être définies au cas par cas ou par regroupement à mesure de la publication de résultats expérimentaux et épidémiologiques.

Enfin, différentes institutions ou différents chercheurs ont proposé des concentrations maximales en nombre/m<sup>3</sup> ou en surface/m<sup>3</sup>, car ces paramètres physicochimiques étaient corrélés avec l'effet pathologique observé ou le mécanisme toxique retenu. La transcription de ces valeurs, exprimées en nombre ou surface, en des valeurs, exprimées en masse (mg/m<sup>3</sup>), par les autorités compétentes, permettrait de faciliter les mesures de contrôle du respect des VLEP décidées. ●

1. Selon le BAuA (2015), la catégorie des nanoparticules biopersistantes granulaires (de rapport longueur/diamètre < 3) est définie par une toxicité connue pour ne pas excéder l'effet particule ou pour lesquelles une toxicité spécifique n'a pas (encore) été démontrée (nanoGBP). Après inhalation, un effet inflammatoire pulmonaire constitue le critère d'effet toxicologique pertinent aux fins de la détermination de la VLEP. Comme dans le cas des particules micrométriques, l'objectif est de prévenir les conséquences des processus inflammatoires chroniques liés à la persistance des particules dans les poumons tels que la fibrose et le développement de tumeurs pulmonaires observés lors d'expérimentations animales sur des rats. Ainsi, un mode d'action semblable à un seuil est supposé. Les nanomatériaux auxquels le critère d'évaluation (valeur de référence) est destiné à s'appliquer peuvent comprendre, par exemple, les substances suivantes: dioxyde de titane; noir de carbone; oxyhydroxyde d'aluminium (gamma-AIO (OH), boehmite).

## BIBLIOGRAPHIE

[1] SCOEL (SCIENTIFIC COMMITTEE ON OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS) - Methodology for derivation of occupational exposure limits of chemical agents. European Commission, Directorate-General for Employment, Social Affairs and Inclusion, General Decision-Making Framework of the SCOEL. Adopted 6 December 2017.

[2] COCT - CONSEIL D'ORIENTATION DES CONDITIONS DE TRAVAIL (ANCIENNEMENT CONSEIL SUPÉRIEUR DE LA PRÉVENTION DES RISQUES PROFESSIONNELS). Conditions de travail, Bilan 2007. Paris, COCT, 2007.

[3] ANSES - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel (VLEP). Rapport d'expertise collective du Comité d'experts spécialisé « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel ». Maisons-Alfort, Anses, Juillet 2017.

[4] COCT - Conditions de travail, Bilan 2015. Paris, COCT, 2015.

[5] OCDE - Approaches on Nano Grouping/Equivalence/Read-across concepts based on physical-chemical properties (GERA-PC) for regulatory regimes - Results from the Survey. Paris, OCDE, 2016, ENV/JM/MONO(2016)3.

[6] OMS - Lignes directrices de l'Organisation Mondiale de la Santé pour la protection des travailleurs contre les risques potentiels des nanomatériaux manufacturés. Genève, OMS, 2017. Version française disponible sur : <https://www.irsst.qc.ca/publications-et-outils/publication/i/101017/n/protection-nanomatériaux-manufactures>

[7] RÈGLEMENT REACH. Disponible sur : <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach>

[8] AGS - Announcement on Hazardous Substances 527, 2013 (BekGS 527). Disponible sur : [https://www.baua.de/EN/Service/Legislative-texts-and-technical-rules/Rules/TRGS/pdf/Announcement-527.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](https://www.baua.de/EN/Service/Legislative-texts-and-technical-rules/Rules/TRGS/pdf/Announcement-527.pdf?__blob=publicationFile&v=3)

[9] BAUA - Assessment criterion (reference value) for granular biopersistent particles without known significant specific toxicity (nanoscaled GBP) (respirable dust) generated from manufactured ultrafine particles. BAuA, 2015.

[10] ISO/TR 18637 - Nanotechnologies - Vue d'ensemble des cadres disponibles pour la définition de limites et bandes d'exposition professionnelle applicables aux nano-objets, à leurs agrégats et agglomérats (NOAA). Genève, ISO, Technical Report ISO/TR 18637, 2016.

[11] MIHALACHE R., VERBEEK J., GRACZYK H., MURASHOV V., VAN BROEKHUIZEN P. - Occupational exposure limits for manufactured nanomaterials, a systematic review. *Nanotoxicology*, 2017, 11(1), pp. 7-19.

[12] ECHA - APPENDIX R.6-1 for nanomaterials applicable to the Guidance on QSARs and Grouping, 2017. Disponible sur : <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>

[13] GRACIOUS- Draft framework for grouping and read-across of nanomaterials for regulatory risk assessment and safe-by-design Executive Summary - For consultation, 2018. Disponible sur : <https://www.nanosafetycluster.eu/uploads/files/doc/GRACIOUS%20Draft%20framework%2020180620%20circulation.docx>

Les  
**Rendez-VOUS**

Le 19 novembre 2019



travail & sécurité

# LES EXOSQUELETTES

© Guillaume J. Plisson/INRS

Quels sont les intérêts et les limites des exosquelettes pour la prévention des TMS ?

Comment bien préparer leur arrivée dans l'entreprise ?

**Travail & Sécurité** propose une nouvelle table ronde en ligne. Des experts en prévention et des entreprises répondront à vos questions sur cette problématique.



© Gael Kerbaol

POSEZ VOS QUESTIONS SUR LE SUJET  
DÈS À PRÉSENT EN VOUS INSCRIVANT

SUIVEZ L'ÉMISSION EN DIRECT  
OU EN REPLAY

Inscription sur : [inrs-rendezvous-ts.fr](http://inrs-rendezvous-ts.fr)