

ENQUÊTE SUR L'UTILISATION INDUSTRIELLE DES NANO-OBJETS - DIFFICULTÉ D'IDENTIFICATION PAR LES ÉTABLISSEMENTS

- Nano-objet
- Enquête
- Industrie
- Normalisation
- Réglementation

► *Bertrand HONNERT,*
INRS, département Métrologie des polluants

► *Michel GRZEBYK,*
*INRS, département Épidémiologie
en entreprise*

SURVEY ON THE INDUSTRIAL USE OF NANO-OBJECTS: DIFFICULTY OF ESTABLISHMENT-BASED IDENTIFICATION

The research study described in this paper reviews a piloy survey undertaken in six sectors of the chemical and plastics industries. The aim of this survey was to validate a self-administered questionnaire before extending it into a generalised industrial survey. After detailing its scope and performance, we describe the difficulties encountered in using the replies. It would appear that producers are aware of the nanometric character of their products. Conversely, users find it difficult to assess the nature of the products they implement. These problems are mainly due to lack of available information from producers and distributors. This shortage of information represents a curb to identify the occupational hazards associated with implementing nano-objects.

- Nano-object
- Nanomaterial
- Survey
- Industry
- Normalisation
- Regulation

L'étude, présentée dans cet article, fait le point sur une enquête pilote réalisée dans six secteurs industriels de la chimie et de la plasturgie. Le but de cette enquête pilote était de valider un questionnaire auto-administré avant de l'étendre à une enquête généralisée à l'industrie. Après avoir précisé son périmètre et son déroulement, nous exposons les difficultés rencontrées pour exploiter les réponses. S'il apparaît que les producteurs ont une connaissance du caractère nanométrique de leurs produits, a contrario, les utilisateurs ont des difficultés pour qualifier le caractère des produits qu'ils mettent en œuvre. Ces difficultés sont principalement dues à une absence d'information mise à leur disposition par les producteurs ou les distributeurs. Ce défaut d'information constitue un frein à l'identification des éventuels risques professionnels liés à la mise en œuvre de nano-objets.

Ces dernières années, de nombreuses enquêtes de filière sur les nano-objets et les nano-technologies ont été menées en Europe (Grande Bretagne [1], Allemagne [2], Italie [3], France [4], Suisse [5]). Elles sont très hétérogènes quant à la méthodologie employée et à leur périmètre. L'INRS a réalisé une étude préliminaire à partir de recherches bibliographiques, de consultations de sites sur Internet, complétées par des visites de sites industriels et de centres techniques [6]. Celle-ci a permis de recenser les secteurs industriels potentiellement concernés par la production ou l'utilisation de nano-objets. Ainsi, 42 secteurs industriels ont été repérés, que ce soit dans le domaine de la production ou de l'utilisation. Pour recueillir des informations plus précises, une enquête

systématique auprès des établissements industriels de l'ensemble de ces secteurs a été envisagée. Cependant, sa réalisation se heurte à plusieurs difficultés pratiques. En particulier, le repérage des nano-objets par les établissements est sujet à discussion, notamment du fait de définitions normatives non stabilisées.

Pour évaluer l'impact des difficultés de reconnaissance des nano-objets par les établissements, une enquête-pilote a été réalisée auprès de cinq secteurs industriels. Cette étude, avait également pour objectif d'inventorier les nano-objets actuellement sur le marché dans ces secteurs. Elle devait aussi permettre d'estimer la réceptivité des industriels à ce genre d'enquête et de juger de son extension à l'ensemble des 42 secteurs repérés.

LA DÉMARCHE

Le caractère nanométrique d'un matériau est défini par une ou plusieurs dimensions physiques comprises dans une échelle nanométrique allant de 1 à 100 nm. Plusieurs termes, tels que nanoparticule, particule nanostructurée, nano-objet existent pour le définir. Dans la reconnaissance du caractère nanométrique d'un matériau, le nombre de dimensions physiques à prendre en compte varie selon les acteurs. À cela s'ajoute la propriété des nano-objets de se regrouper en agglomérats ou en agrégats de dimensions submicroniques.

Pour tenter de lever cette ambiguïté et permettre une identification du caractère nanométrique d'un matériau, la définition de nano-objet de la norme ISO/TS 27687 : 2008 [7] a été utilisée :

« Les nano-objets sont des substances dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm et qui présentent des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. Un nano-objet ayant trois dimensions dans le domaine nanométrique sera appelé nanoparticule, avec deux dimensions nanofil et avec une dimension nanofeuillet.

Purs, ils se présentent sous forme d'agrégats et/ou d'agglomérats de granulométrie moyenne dépassant le micron. Ils peuvent être utilisés en tant que tel (purs) ou intégrés à des matrices solides, liquides ou pulvérulentes. Lorsque les nano-objets sont inclus ou intégrés à la structure d'un matériau, les termes de nanomatériaux ou nano-composites sont utilisés. »

Cette définition permet de prendre en compte les matériaux nanométriques sous forme pulvérulente et également intégrés dans une matrice solide ou liquide.

Le choix des secteurs ciblés par cette enquête pilote a été effectué en concertation avec la commission nanomatériaux et nanotechnologie du Comité technique national de la chimie, de la plasturgie et du caoutchouc (CTN E). Il était important de cibler à la fois des secteurs de production de nano-objets et des secteurs utilisateurs dans lesquels peu d'informations avaient été recueillies jusqu'à présent. Dans cette enquête, un utilisateur est un établissement industriel qui met en œuvre des matériaux contenant

des nano-objets. Les secteurs suivants repérés par leur code NAF (Nomenclature des activités françaises, NAF rév. 2, 2008) ont été retenus :

- 20.12Z : fabrication de colorants et de pigments,
- 20.13B : fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base non classés par ailleurs,
- 20.16Z : fabrication de matières plastiques de base,
- 20.30Z : fabrication de peintures, vernis, encres et mastics,
- 22.21Z : fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques.

Les trois premiers secteurs issus de la chimie (20.12Z et 20.13B) et de la plasturgie (20.16Z) sont consultés pour leur implication en tant que producteurs de nano-objets. Les établissements utilisateurs sont plus attendus dans les deux secteurs de la plasturgie (20.16Z et 22.21Z) et dans le secteur de la peinture (20.30Z). À noter que le secteur 20.16Z présente des établissements qui peuvent être producteurs ou utilisateurs. L'ensemble de ces cinq secteurs emploie environ 70 000 salariés et englobe 1 047 établissements de toutes tailles. Leurs adresses ont été fournies par l'INSEE à partir du répertoire Sirene (septembre 2009). Un questionnaire a été envoyé à chacun de ces établissements.

L'enquête a ciblé 12 catégories de nano-objets (cf. *Tableau 1*) : sept nano-objets qui étaient ressortis lors de l'enquête préliminaire [6] et cinq nano-objets spécifiques aux secteurs sélectionnés. Ces 12 nano-objets ont été repérés comme ayant un développement industriel avéré. De plus, les correspondants avaient la possibilité d'indiquer des nano-objets non listés.

DÉROULEMENT DE L'ENQUÊTE

Le questionnaire comprend une partie générale de description de l'établissement, une partie spécifique à la production de nano-objets et une partie spécifique à leur utilisation. La partie générale concerne la taille et l'activité de l'établissement et son implication effective dans la filière nano. Chaque établissement impliqué dans la filière se définit comme producteur et/ou

TABLEAU 1

Liste des nano-objets de l'enquête

Nano-objets étudiés par l'enquête
TiO ₂ : dioxyde de titane
CeO ₂ : oxyde de cérium
Autres terres rares
Nanotubes de carbone : NTC, MWNTC, SWNTC
Noir de carbone, noir de fumée
Al ₂ O ₃ : nanoalumine
Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ : oxyde de fer
ZnO : oxyde de zinc
Nanoargile
SiO ₂ : silice pyrogénée, précipitée, fumée de silice
Nanoargent
CaCO ₃ : carbonate de calcium

utilisateur. Les parties spécifiques à la production ou à l'utilisation portent sur des données techniques concernant :

- le nombre de salariés intervenant dans les procédés mettant en œuvre des nano-objets,
- leurs types,
- la forme sous laquelle ils sont produits ou utilisés,
- les quantités mises en œuvre,
- les procédés utilisés,
- la destination du nano-objet,
- la durée moyenne de mise en œuvre,
- les protections collectives et individuelles des salariés.

Le questionnaire était accompagné d'une notice explicative. Pour valider le questionnaire, ce dernier a été soumis à huit établissements témoins et proposé pour avis aux membres de la Commission nano-matériaux et nano-technologie du CTN E. Des ajustements ont été intégrés à la version finale du questionnaire.

Avant l'expédition du questionnaire aux établissements, différentes organisations professionnelles des secteurs ciblés (Union des industries chimiques, Fédération de la plasturgie, Union des syndicats des PME du caoutchouc et de la plasturgie, Syndicat national du caoutchouc et des polymères, Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs) ont été contactées pour relayer l'information auprès de leurs adhérents. Le questionnaire a été envoyé aux 1 047 établissements en novembre 2009, une relance auprès des non-répondants a suivi en janvier 2010.

Après l'envoi, plusieurs dizaines d'entreprises nous ont contactés pour obtenir des précisions complémentaires sur l'enquête. Généralement ils nous interrogeaient sur les sources d'information à consulter pour répondre au questionnaire. D'autres nous informaient de leur démarche en direction de leur distributeur ou de leur fournisseur pour collecter les informations nécessaires à l'enquête.

Les retours ont été enregistrés jusqu'en mars 2010.

Le taux de réponse de l'enquête est de 47 %. Ce chiffre est particulièrement élevé pour ce type d'enquête qui plafonne généralement autour de 25 à 30 %. Cela s'explique par le travail d'information et de concertation auprès des organisations professionnelles et des relais institutionnels. Une première validation des données réduit le champ de l'enquête à 993 établissements du fait de la cessation d'activité de 54 établissements.

RÉSULTATS

Lors de l'analyse, de nombreuses erreurs ont été identifiées sur les références des produits mentionnés. Bon nombre d'entre elles correspondaient à des matériaux de dimension micrométrique. Cette erreur provient du fait que les 12 agents chimiques listés existent sous deux formes : nanométrique ou micrométrique.

TABLEAU II

Répartition des réponses de producteurs par nano-objets

Élément	Nombre de sites producteurs
TiO ₂	1
SiO ₂	3
CaCO ₃	3
Noir de carbone	2
Fe ₂ O ₃	2
Al ₂ O ₃	1
CeO ₂	1
Autres terres rares	0
Argile	0
Ag	0
ZnO	0
Nanotubes de carbone	0
Autre nano-objet	3

Les données des producteurs ne précisant pas la forme, le correspondant qui remplit le questionnaire a mentionné toutes les références contenant les agents chimiques recherchés, sans réelle discrimination de taille. Cette difficulté dans l'appréhension de la dimension des agents chimiques s'était déjà manifestée au travers des appels téléphoniques reçus.

C'est pourquoi, avant d'exploiter plus en détail les réponses, une importante phase de validation des réponses fournies a été réalisée. En particulier, nous avons systématiquement recontacté chaque correspondant d'un établissement industriel qui se déclarait producteur ou utilisateur afin de requalifier avec lui, si besoin, les données fournies.

À titre d'exemple, 44 établissements ont déclaré utiliser du TiO₂ nanométrique. Après consultation des références des produits mentionnés, croisés le cas échéant avec des données techniques des producteurs, il ressort que seuls 22 établissements utilisent réellement du TiO₂ nano-

métrique, les autres utilisant du TiO₂ micrométrique. De même, pour le CaCO₃, où 29 établissements sur 37 ont intégré des références de CaCO₃ issu de l'exploitation de roche comme nano-objet. Toutes les réponses des producteurs étaient correctes (cf. *Tableau II*). En revanche, parmi les 82 utilisateurs déclarant utiliser des nano-objets, seuls 77 en utilisent effectivement ; dans les 216 références citées dans les réponses, seules 151 se sont révélées être des nano-objets (cf. *Tableau III*).

Une fois cette requalification opérée (cf. *Tableau IV*), les 464 réponses sont réparties selon l'implication dans la filière en quatre classes (cf. *Figure 1*) :

- établissement producteur ou utilisateur de nano-objets (oui) ;
- établissement ni utilisateur, ni producteur de nano-objets (non) ;
- établissement développant un projet (en projet) ;
- établissement qui ignore ou qui se trompe quant à la présence de nano-objets (ne sait pas).

TABLEAU III

Synthèse des vérifications du caractère nanométrique des références citées dans les réponses d'utilisateurs

Élément	Nombre de sites utilisateurs		
	Références citées	Références requalifiées « micro »	Références confirmées « nano »
TiO ₂	44	22	22
SiO ₂	42	5	39
CaCO ₃	37	29	8
Noir de carbone	37	1	36
Fe ₂ O ₃	21	3	18
Al ₂ O ₃	3	0	3
Argile	2	0	2
CeO ₂	1	0	1
Nanotubes de carbone	1	0	1
Autres nano-objets	18	7	13
Autres terres rares	0		
ZnO	0		
Ag	0		

TABLEAU IV

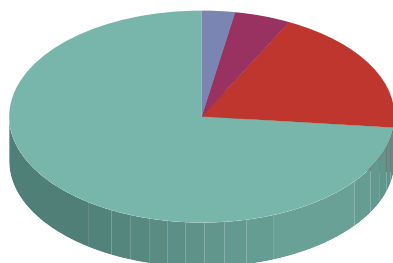
Répartition des réponses fournies concernant la présence de nano-objets

Présence	Nombre de retours		
	Avant requalification	Après requalification	%
Oui	93	88	19
Non	341	341	73
En projet	14	14	3
Ne sait pas	17	22	5
Total	464	464	100

Parmi les 88 établissements identifiés, 13 sont des producteurs de nano-objets, 77 sont des utilisateurs (2 sont à la fois producteurs et utilisateurs).

FIGURE 1

Répartition des retours fournis par les établissements par catégorie de réponses



Oui = 88 En projet = 14
Non = 341 Ne sait pas = 22

CONCLUSION

Cette étude montre que dans les six secteurs enquêtés, environ 20 % des établissements sont concernés par les nano-objets, soit au titre de producteur, soit au titre d'utilisateur. Les nano-objets impliqués sont principalement des agents chimiques de type minéraux (SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , noir de carbone). Certains des 12 agents chimiques investigués (ZnO , Ag, terres rares autre que CeO_2) semblent ne pas être présents dans ces cinq secteurs. De même, peu de réponses en dehors des ces 12 agents chimiques ont été recueillies. Avec un taux de réponses voisin de 47 %, cette enquête réalise un inventaire des nano-objets présents dans ces six secteurs.

Le taux de réponses élevé indique que l'enquête a été bien perçue par les établissements que nous avons contactés. Comme nous l'ont rapporté plusieurs correspondants d'établissements, le questionnaire apparaît clair et simple à remplir.

Ces éléments sont encourageants pour généraliser cette enquête pilote à l'ensemble des secteurs industriels repérés et à l'ensemble des nano-objets. Cependant, des difficultés sont systématiquement apparues sur la qualification des nano-objets par les établissements. Il a été nécessaire de valider le caractère nanométrique de chaque référence par un entretien téléphonique avec la personne ayant rempli le questionnaire. Il ressort que les réponses des établissements producteurs et des établissements qui déclarent avoir un projet de production ou d'utilisation de nano-objets étaient toutes correctes. À l'inverse, une proportion importante de références citées par les utilisateurs était erronée. Les conversations téléphoniques montrent que les utilisateurs ne portent pas une attention particulière au caractère nanométrique ou micrométrique des produits mis en œuvre. Ce sont les performances de ces produits qui leur importent avant tout. À cela s'ajoute le fait que les sources d'informations traditionnelles fournies par les producteurs et les distributeurs (Fiches de données et de sécurité (FDS), fiches techniques...) et, dans une moindre mesure, la normalisation, ne fournissent pas de données suffisamment exhaustives, pertinentes et facilement compréhensibles pour repérer parmi les produits qu'ils utilisent ceux contenant des nano-objets. Ces difficultés d'identifications des nano-objets dans les établissements doivent être prises en considération dans toute enquête par questionnaire auto-administré dans la filière nanomatériau.

D'une façon générale, cela constitue un frein à l'identification et à la prévention des risques professionnels liés à la mise en œuvre de nano-objets. L'absence d'une définition stabilisée des nanomatériaux, au niveau réglementaire comme dans les documents de normalisation et d'une réglementation adaptée qui permettent l'information des utilisateurs, notamment au travers des fiches de données de sécurité, participe grandement à cet état de fait.

Pour y remédier, dans ses travaux, le SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) [8] propose de caractériser comme nano-objet un produit à partir d'une propriété physico-chimique mesurable (par exemple, une surface spécifique supérieure à un seuil fixé). Par ailleurs, un décret est en cours d'élaboration pour fixer les éléments d'information et les déclarations que devront systématiquement fournir les producteurs de nano-objets [9].

Reçu le : 27/09/2010

Accepté le : 15/02/2011

Remerciements

Les auteurs remercient Maryline L'Huillier pour son implication dans la préparation de l'enquête et la collecte des données.

BIBLIOGRAPHIE

[1] AITKEN R.J., CREELY K.S., TRAN C.L. - Nanoparticles: An occupational hygiene review, HSE, research report 274, 2004, 113 p.

[2] PLITZKO S., GIERKE E. - Tätigkeiten mit Nanomaterialien in Deutschland, Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 2007, p. 419 - 424.

[3] BOCCUNI F., RONDIONE B., PETYX C., LAVICOLI S. - Potential exposure to manufactured nanoparticles in Italy, Journal of cleaner production, 2008, p 949 - 956.

[4] GAFFET E. et col. - Les nanomatériaux - Sécurité au travail : Rapport du groupe de travail de l'Afsset, Saisine 2006/006, ed. Afsset, 2008.

[5] SCHMID K., DANUSER D., RIEDIKER M. - Swiss Nano-Inventory, An assessment of the usage in Swiss Industry, final report, Edition IST, 2008, 55 p.

[6] HONNERT B, VINCENT R. - Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées, Hygiène et Sécurité du Travail, 209, 2007, ND 2277, 23p.

[7] Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. ISO/TS 27687:2008.

[8] SCENIHR - Scientific Basis for the Definition of the term "Nanomaterial", 2010, 43 p.

[9] Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement. Projet de décret relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire mises sur le marché. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Projet-de-decret-relatif-a-la-20218.html>. consulté le 06 janvier 2011.