ORDIMIP
Observatoire Régional des Déchets Industriels en Midi-Pyrénées
Observation Concertation Information

Technoparc Bâtiment 9 - Voie Occitane
BP 669 - 31 319 Labège Cedex
05.61.39.12.75
www.ordimip.com

L'ORDIMIP (Observatoire Régional des Déchets Industriels de Midi Pyrénées) est une association loi 1901, créée en 1993, regroupant différents acteurs de la région concernés par la gestion des déchets dangereux et plus largement des activités économiques.

L'Observatoire a pour mission d'étudier et connaître la nature, le flux et les filières de traitement et d'élimination des déchets des activités économiques. Il a de même pour mission d'assurer une concertation et un débat le plus large possible concernant la gestion des déchets dangereux et des déchets d'activités économiques en Midi Pyrénées et d'informer le public sur ce thème.

Toulouse, le 26 juillet 2010

« Déchets des nanotechnologies : De l'information à la gestion »

Par Adeline GARDIEN [1]

SOMMAIRE

PREAMBULE

INTRODUCTION

1. ETAT DES LIEUX 2010 DES DECHETS DES NANOMATERIAUX OU CONTENANT DES NANOPARTICULES MANUFACTUREES

   A. Estimation de la production des déchets des nanotechnologies en Midi-Pyrénées
      - Les industriels régionaux
      - Les laboratoires de Recherche régionaux

   B. Gestion des déchets des nanotechnologies en Midi-Pyrénées
      - Pratiques des producteurs
      - Pratiques des collecteurs et éliminateurs

2. GESTION DES DECHETS : DE LA REFLEXION A L'INFORMATION

3. ACTUALITES AU SUJET DES NANOPARTICULES ET LES RECHERCHES ASSOCIEES

   A. La réglementation
   B. L'étiquetage
   C. La recherche sur les mécanismes réactionnels des nanoparticules lors de la combustion

CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET PROPOSITIONS D'ETUDES

[1] Stagiaire ORDIMIP dans le cadre de la formation Master 2 « Génie de l'Environnement »

PREAMBULE

Rappelons qu'en raison de son objet social, l'ORDIMIP a une mission d'observation qui doit contribuer systématiquement à l'amélioration de la gestion des déchets dangereux et des activités économiques de la région Midi Pyrénées. Sur une thématique aussi complexe que représentent les nanotechnologies ainsi que la problématique liée à la production de leurs déchets, l'ORDIMIP n'a pas pour vocation de prendre une position quelconque ou d'émettre un avis. En effet, l'éthique, qui renvoie à une notion de Morale, doit être édictée par la Société dans son ensemble et non par une seule entité.

En revanche, la production et la gestion de déchets issus des nanomatériaux ou contenant des nanoparticules manufacturées est une **problématique nouvelle** qui rentre parfaitement dans le champ d'observation et de compétences de l'ORDIMIP.

Dans ce contexte, l'Observatoire a participé fin 2009 au débat public sous l'égide de la Commission Nationale du Débat Public et a publié un cahier d'acteur consultable sur les liens suivants : http://www.debatpublic-nano.org/documents/documents-par-type.html et http://www.ordimip.com/1-33735-Dechets-des-nanotechnologies.php.

Les principaux enjeux concernent les risques sanitaires, environnementaux et accidentels en milieu professionnel. L'Observatoire se concentrera particulièrement sur les flux qualitatifs et quantitatifs et la gestion actuelle des déchets issus des nanorecherches et des nanotechnologies produits en région.

INTRODUCTION

Il est utile de notifier la définition européenne retenue pour les nanoparticules :

« En l'absence d'une terminologie consensuelle à l'échelle internationale, le terme générique « nano-objet » désigne, dans l'ensemble du code de bonne conduite, les produits issus de la recherche en nanosciences et nanotechnologies. Il couvre les nanoparticules et leur agrégation à l'échelle nanométrique, les nanosystèmes, les nanomatériaux, les matériaux nanostructurés et les nanoproduits ».

> Recommandation de la commission du 7 février 2008 concernant un code de conduite pour une recherche responsable en nanosciences et nanotechnologies notifiée sous le numéro C(2008) 424(2008/345/CE)

En France, la définition des nanoparticules utilisée par le Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie souligne qu' *« un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets, dont la taille est comprise entre 1 à 100 nanomètres, qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. »*
Les définitions des différentes familles des nanoparticules sont jointes en Annexe 1.

A noter, qu'à ce jour, il n'existe pas de réglementation édictant la définition et la classification des déchets issus des nanotechnologies. Les débats actuels ne prennent pas en considération les déchets générés tout au long du cycle de vie du produit - du stade de fabrication, à l'utilisation jusqu'enfin de vie.
Pour toutes les mêmes raisons préalablement mentionnées (problématique nouvelle et absence de réglementation) le Plan Régional d'Elimination des Déchets Dangereux de Midi-Pyrénées n'intègre pas la production et la gestion des déchets de nanotechnologies. Une réflexion sur le cycle de vie de ce type de matériaux devient nécessaire.

En 2008, l'ORDIMIP a crée un groupe de travail sur le thème « déchets des nanotechnologies » et a soulevé particulièrement les questions suivantes :

Quelle est la réalité qualitative (formes, composition,...) et quantitative de ce gisement en région Midi Pyrénées ?
Quelle gestion actuelle (conditionnement, stockage, collecte...) ?
Quel devenir des nanoparticules en fin de vie (élimination, adaptations des filières de traitement existantes, unités d'incinération, centres de stockage de déchets ultimes non dangereux, stations d'épuration d'eaux usées,...) ?
Quels risques sanitaires et environnementaux ?
Quelles mesures de protection ?

Pour cela l'ORDIMIP a lancé au niveau régional, deux enquêtes en 2009 et en 2010 auprès des laboratoires et des industriels pour établir dans un premier temps un état des lieux qualitatif (déchets solides, déchets liquides et pâteux) et quantitatif (production annuelle) de ce type de déchets et ensuite constituer un inventaire structuré. La méthodologie de l'enquête est jointe en Annexe 2.

Les principaux objectifs de ces enquêtes sont :

- l'identification des acteurs économiques de Midi-Pyrénées fabriquant, transformant et commercialisant des nanomatériaux ou nanoparticules,
- l'estimation des gisements (natures, formes de déchets et quantités) des déchets en découlant ainsi que les pratiques actuelles d'élimination (stockage, collecte, rejet directement dans le réseau d'assainissement...).

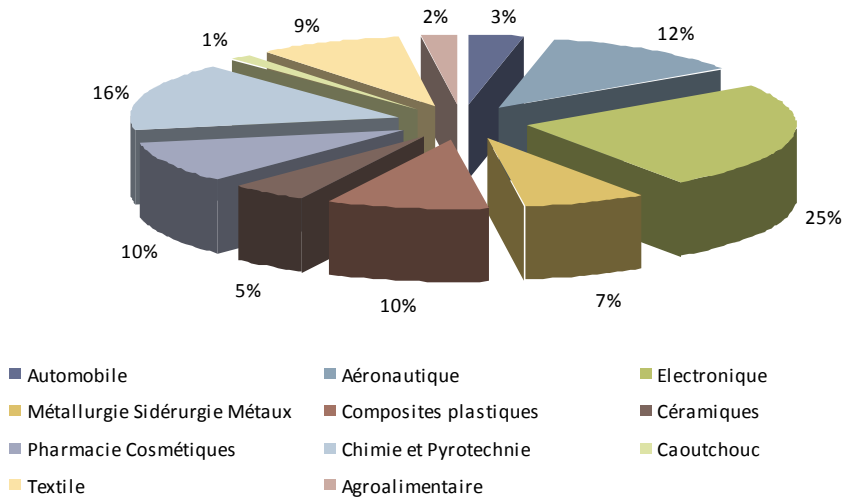
1. Etat des lieux 2010 des déchets des nanomatériaux ou contenant des nanoparticules

A) Estimation de la production des déchets des nanotechnologies Midi-Pyrénées

❑ Les industriels régionaux

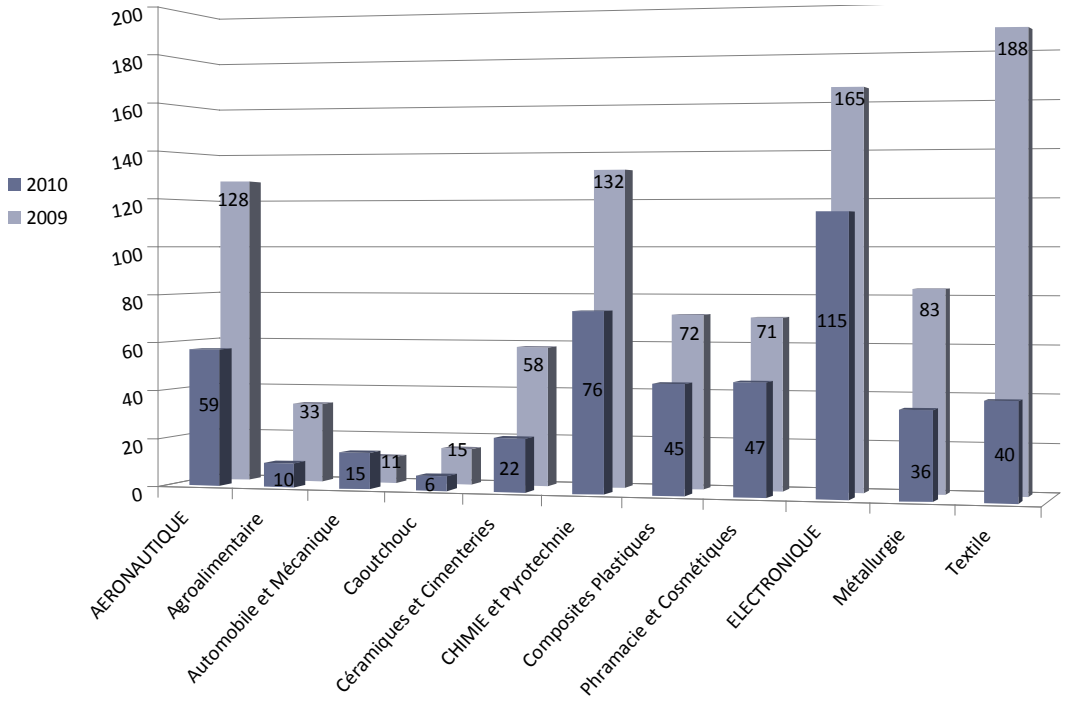
471 entreprises ont été enquêtées. 11 domaines d'activités sont représentés avec des secteurs dominants tel que l'électronique (**25%**), la chimie (**16%**) et l'aéronautique (**12%**) comme l'illustre le diagramme ci-dessous :

Secteurs	**Electronique**	**Chimie/ Pyrotechnie**	**Aéronautique**	Composites plastiques	Pharmacie cosmétique	Textile	Métallurgie Sidérurgie Métaux	Céramiques	Automobile	Agroalimentaire	Caoutchouc
%	**25**	**16**	**12**	10	10	9	7	5	3	2	1



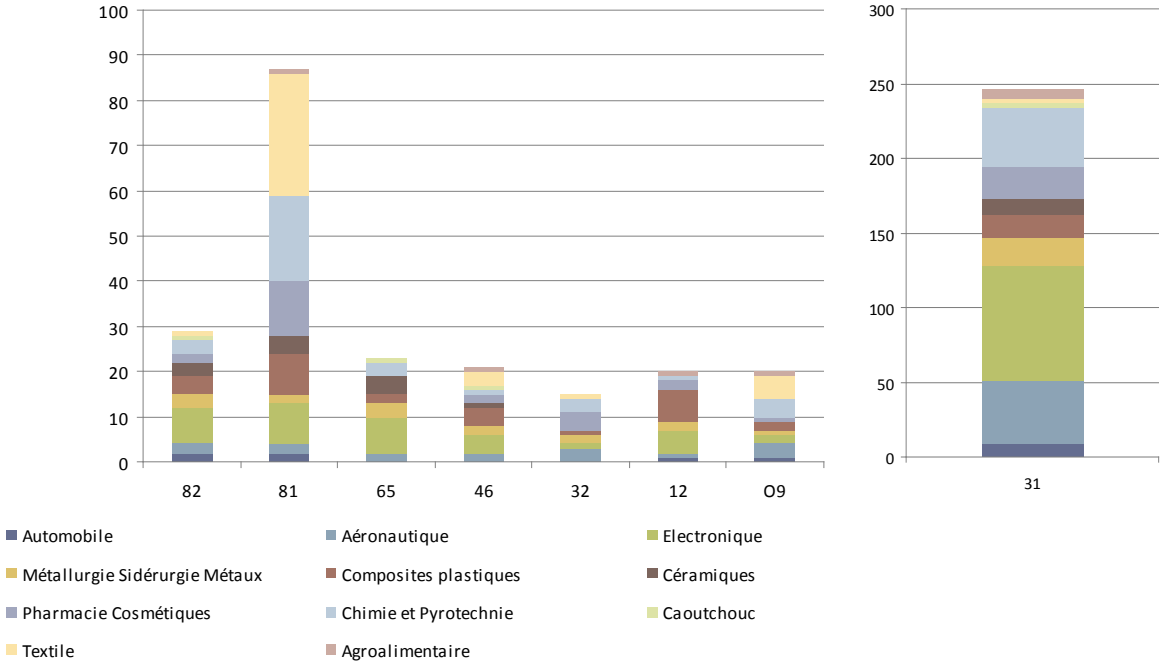
Répartition des secteurs d'activités ciblés en Midi Pyrénées

Le graphique suivant indique le nombre d'entreprises interrogées en 2009 (956) et en 2010 (471). En effet la première enquête de 2009 a permis de réaliser un tri des entreprises qui n'étaient pas concernées par la production et la gestion de déchets issus des nanotechnologies et par la même d'affiner le questionnaire.



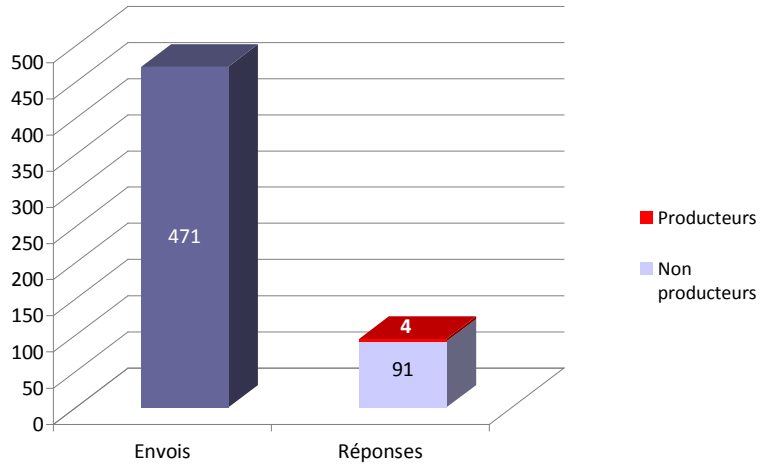
Graphique comparatif du nombre d'entreprises sollicitées selon les secteurs d'activités entre 2009 et 2010.

Sur le graphique suivant sont classés ces secteurs d'activités par département. Deux départements prédominent : le Tarn (81) avec 86 entreprises et la haute Garonne avec plus de 240 entreprises, pour les 11 secteurs représentés.



Répartition des secteurs d'activités par départements (Tarn et Garonne, Tarn, Hautes Pyrénées, Lot, Gers, Aveyron et Ariège)

Sur les 471 entreprises sondées, 436 ont été consultées par courrier et les 35 restantes par courriel. Un taux de réponse de 20 % a été enregistré ; 95 entreprises ont répondu avec 4 se déclarant productrices de déchets de nanoparticules. Ce résultat est reporté dans le graphique suivant :



Histogramme représentant les réponses des industriels

Les secteurs producteurs qui ont été identifiés sont : la pharmacologie, les biotechnologies, la cosmétique, l'optique et la fabrication de peinture.
Sur la base des données récoltées, le tableau ci-dessous récapitule la quantité de déchets produits par an, leur typologie et les pratiques de gestion.

	Quantité (par an) de déchets contenant des nanoparticules de natures				Nombre d'entreprises produisant des déchets de formes			Pratiques de gestion		
	Minérales	Métalliques	Organiques	Composites	Liquides	Solides	Matricielles*	Collectes DD	Stockage interne	Rejets réseau
Déchets de nanoparticules	**150 g**	**2 kg**	-	-	2	**4**	1	**3**	1	1
Déchets de poussières Nanos	**1 t** de poussières	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Déchets liquides	Solvant	-	-	-	-	-	-	-	-	-

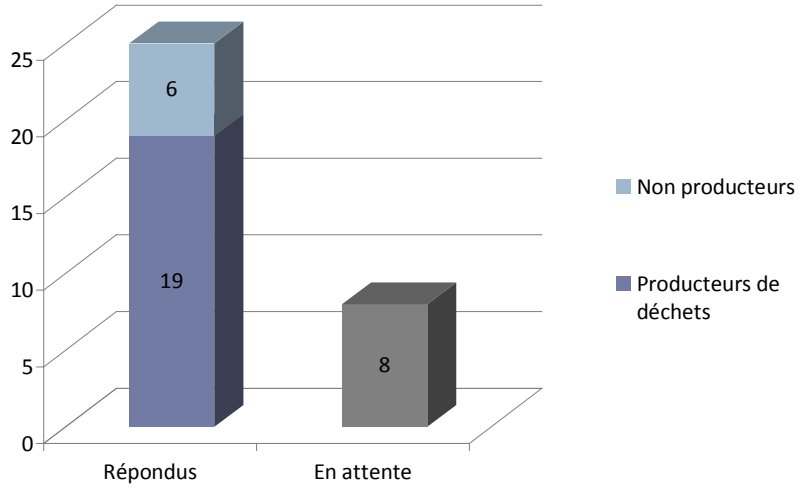
La majorité des déchets déclarés se présente sous forme solide. La filière d'élimination utilisée est celle de la collecte des déchets dangereux (**DD**). Le gisement des déchets « nanoparticules » s'élève à **150 g par an** sous forme minérale et à **2 kg par an** sous forme métallique. Plus d'**une tonne** de déchets sous forme de poussières de nanoparticules minérales sont produites en fabrication de peinture. Les nanoparticules contenues dans les solvants sont difficilement quantifiables à ce jour par leur producteur.

* Forme matricielle : nano-objet ou nanomatériaux agglomérées

Avertissement : ces chiffres doivent être interprétés avec beaucoup de prudence et ne sont en aucun cas représentatifs de la réalité régionale du fait du taux de retour des réponses des entreprises au questionnaire (taux de 20%).

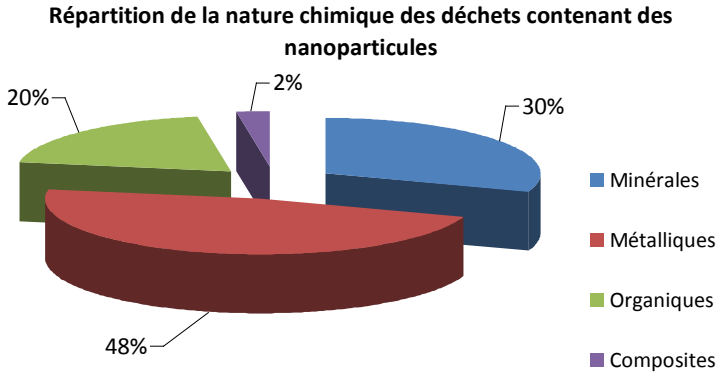
❑ Les laboratoires de Recherche régionaux

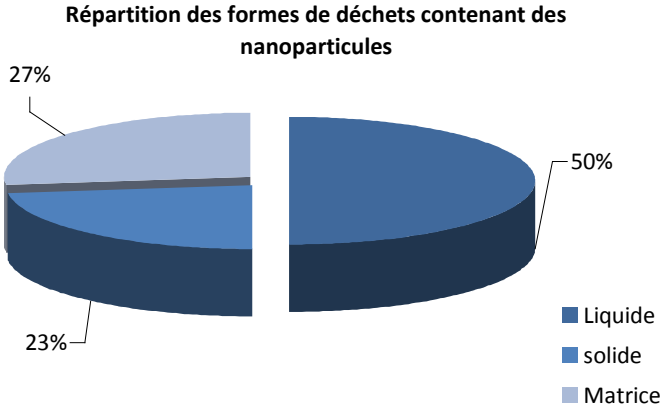
36 laboratoires ont été sondés (voir liste en Annexe 3), 28 laboratoires ont répondu ce qui donne un taux de réponse de 78 % dont 19 laboratoires produisent de tels déchets. Ces résultats sont rapportés dans le graphique ci-dessous :



Histogramme représentant les réponses des laboratoires

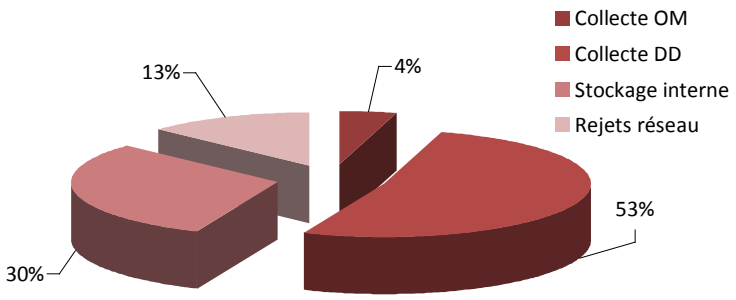
Les diagrammes ci-après indiquent leur typologie en termes de nature chimique et de forme. Ils sont de nature métallique pour 48% et minérale pour 30% et se présentent sous forme liquide en majorité.





53 % des laboratoires déclarent évacuer ces déchets via la filière déchets dangereux (**DD**), comme le souligne le graphique suivant ; ils sont donc collectés par des prestataires privés habilités.

Répartition des différentes pratiques de gestion des déchets



30 % des laboratoires procèdent au stockage interne en attendant une solution appropriée pour une meilleure gestion de ces déchets. Enfin, une minorité des établissements rejette les déchets directement dans le réseau d'assainissement collectif lors des opérations de rinçage du petit matériel de manipulation (poudres, solvants éliminés…) ou les dépose en poubelles destinées à la collecte classique des Ordures Ménagères (**OM**). Dans ce dernier cas, on retrouve des papiers absorbants souillés après le nettoyage des paillasses et du matériel, des **EPI** (Equipement de Protection Individuelle) tels que les gants, les masques et les blouses à usage unique. Pour l'année 2009, le gisement recensé se répartit comme suit :

- 20 kg de déchets contenant des nanoparticules de nature minérale,
- 30 kg de nature métallique,
- 13 kg de nature organique,
- et 1.5 kg de nature composite.

Au total, et toutes natures de nanoparticules confondues, on comptabilise **64,5 kg/an** de déchets. **95 litres** de déchets de poussières contenant des nanoparticules sont à déclarer. La quantité de déchets de nanorecherches susceptibles de contenir des nanoparticules est évaluée à plus **de 700 litres**. Ces données sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Les données fournies par les laboratoires sont plus précises. Les déchets se quantifient en nanomoles, en kilos ou en litres. La majorité des laboratoires signale être en difficulté pour estimer leurs déchets liquides contenant des nanoparticules. Il y a toujours une « quantité x de nanoparticules », dans les échantillons en solution qui est difficilement mesurable.

	Quantité (par an) de déchets contenant des nanoparticules de natures				Nombre de labos produisant des déchets de formes			Pratiques de gestion		
	Minérales	Métalliques	Organiques	Composites	Liquides	Solides	Matricielles	Collectes DD	Stockage interne	Rejets réseau
Déchets des nanoparticules	**20 kg**	**30 kg**	**13 kg**	**1,5 kg**	**13**	6	7	**12**	7	3
Déchets de poussières nanos	**95 l**	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Déchets liquides	**700 l** solvants	-	-	-	-	-	-	-	-	-

B) Gestion des déchets des nanotechnologies en Mdi Pyrénées

❑ Pratiques des producteurs

Certains laboratoires et industriels ont mis en place une gestion en interne de leurs déchets. Les pratiques s'inspirent des filières DD par exemple et consistent par la mise en place :

- d'un tri préalable de ces déchets,
- d'un conditionnement dans des conteneurs spéciaux (pour les déchets liquides ou solides),
- d'un code d'étiquetage pour assurer la traçabilité du produit et pour protéger les personnes qui manipulent. Ces conteneurs sont généralement fournis par le prestataire de collecte.

L'étiquetage est crée et spécifique aux laboratoires eux mêmes, soit reproduit selon les pratiques du CEA (Commissariat d'Energie Atomique). Cet étiquetage et ces codes sont consultables directement sur le site du CEA et visibles en Annexe 4.

Un laboratoire trie les EPI et les collecte en conteneurs de déchets dangereux, et non dans le bac à ordures ménagères.

❑ Pratiques des collecteurs et éliminateurs de déchets

Actuellement, et en l'absence de cadre réglementaire, les collecteurs et les éliminateurs ne font pas de distinguo particulier des déchets issus des nanotechnologies. De plus, Il n'existe que très peu d'informations sur le traitement et l'élimination de ces déchets.

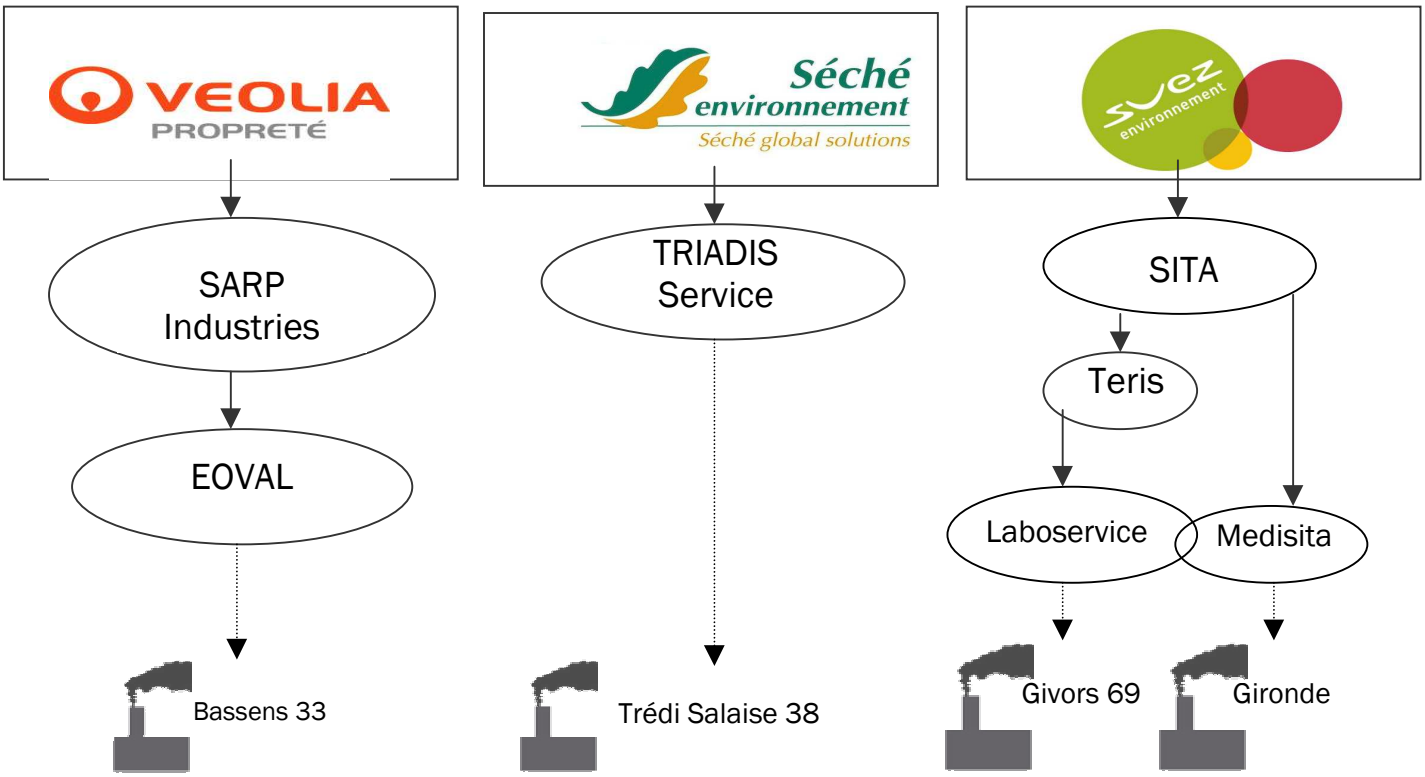
Les déchets incinérés proviennent de différentes sources, à la fois les déchets ménagers (cosmétiques, textiles, peintures et vernis, médicaments, emballages plastiques), déchets des laboratoires de recherches (poudres pulvérulentes) ou des phases liquides contenant des nanoparticules, les déchets industriels (déchets de fabrication de nanoparticules, déchets d'équipement et de poussières de nanoparticules).

En général, les déchets contenant des nanoparticules sont susceptibles d'être dirigés, en fonction du mode de gestion des acteurs :

- en centre de stockage de Classe 2, pour les ordures ménagères non triées, classés comme déchets non dangereux, ou bien en UIOM (Unité d'Incinération des Ordures Ménagères),
- en incinérateur ou fours cimentiers, pour les déchets industriels dangereux (filière DIS).

L'enquête a permis de répertorier les prestataires, collecteurs, traiteurs et éliminateurs de ces déchets produits par les industriels et les laboratoires. Ces prestataires ont été interrogés sur leurs pratiques et les mesures prises, en termes de collecte, d'élimination et de moyens de prévention mis en œuvre pour les agents opérateurs.

Le schéma de synthèse ci–dessous décrit le fonctionnement des prestataires de collecte, de traitement et d'élimination des déchets.
Les déchets des nanotechnologies suivent la même procédure que les déchets CMR (cancéreux, mutagènes et reprotoxiques), sur le modèle DASRI (Déchets d'Activités de Soins à Risques Infectieux). Les prestataires privés de collecte acheminent les déchets vers des centres d'incinération : en fours à gaz classiques avec incinération directe à environ 1000°C ou transit vers des fours cimentiers, où l'incinération est à 1850°C. Certains déchets de nanorecherches sont considérés comme déchets biologiques toxiques, ils sont collectés par Medisita, puis traités en Gironde.



Le problème qui émerge aujourd'hui est celui des réactions, encore méconnues, de certaines nanoparticules en centre d'incinération (fonction de la nature des nanoparticules, de la forme du déchet). Certaines particules sont inorganiques et la combustion n'est pas totale puisque les températures du four sont inférieures à celle de combustion pour les molécules. Leur devenir (recombinaison, particules dans l'air) est encore à étudier et à définir.

2. Gestion des déchets : de la réflexion à l'information

Le débat public (et les nombreuses réunions autour du sujet des nanoparticules et du risque potentiel sur la santé et l'environnement) a eu un impact incontestable : un pas est franchi de la réflexion à la transmission d'information. Il y a eu une certaine sensibilisation concernant les risques, la prise de conscience est notable, menant à des changements de pratiques considérables pour quelques laboratoires situés dans la zone du Grand Toulouse, comme vu précédemment. Courant juin 2010, des formations sur les risques ont vu le jour, organisées par le CEA, l'INSTN (Institut National des Sciences et Techniques nucléaires) ou encore l'INERIS (apport d'informations théoriques et pratiques).

Pour l'enquête, le suivi et la relance préalablement engagés en 2009 ont eu un effet positif sur le nombre de réponses récoltées en 2010. Le dialogue est plus ouvert que l'année précédente et la demande de conseil est considérable.

En effet, un grand nombre d'acteurs de la Recherche (chercheurs sensibles à la problématique, responsables Hygiène et Sécurité) s'estime directement concerné et s'interroge au sujet des déchets, malgré la difficulté rencontrée pour les quantifier. Suite aux premières réflexions sur la question, l'information circule et les pratiques se mettent en place peu à peu.

De nombreuses questions ont été soulevées lors des visites, notamment concernant les pratiques de gestion et d'élimination existantes, mais aussi concernant les moyens de prévention des risques vis à vis des salariés ou encore sur l'élimination pour les EPI souillés de nanoparticules.

Effectivement, la majorité des laboratoires de la région a conscience des risques potentiels causés par les nanoparticules et se soucie, à différents niveaux, du devenir des déchets produits. Certains ont même mis en place une utilisation obligatoire et rigoureuse des masques et autres matériels performants (combinaison, gants, lunettes). Au stade de déchets, ces EPI n'ont pas de gestion spécifique. Ils sont généralement jetés en bac à ordures ménagères. Pour certains, ces équipements de protection à usage unique sont mis en conteneurs spécifiques, puis collectés en tant que déchets dangereux.

Si les laboratoires ont une longueur d'avance, cela ne veut pas pour autant dire que du coté des industriels, la question des risques et de la gestion du cycle de vie du matériau contenant des nanoparticules ne s'est pas posée. Certaines entreprises ont amorcé des études sur l'amélioration des équipements de protection individuelle, sur la récupération des poussières au stade déchets.

Une chose est sûre, l'information au sujet des nanotechnologies est en pleine expansion. Même les médias s'en emparent. Tous les supports de communication sont utilisés. Bien au delà de la presse spécialisée à présent, la presse grand public aborde ces questions. Des magazines féminins, entre autres, traitent aussi des nanotechnologies en particulier concernant les crèmes solaires et s'alarment des risques potentiels des nanoparticules dans certains produits cosmétiques.

L'information sur les problèmes d'éthique des nanotechnologies ne s'arrête pas là. Sur Toulouse, une étude réalisée par un étudiant sur le volet « Observation de l'impact sociétal » se déroule depuis 2010 au sein du CERTOP (Centre d'Etudes et de Recherches Travail, Organisation, Pouvoir) dans le cadre du plan NanoInnov (Financement de Agence Nationale de la Recherche). Le CERTOP souligne que « *La thématisation publique des risques techno-industriels traduit un questionnement fondamental, par l'opinion publique, de la légitimité des activités industrielles, que ces activités concernent les façons de produire (industries chimique et nucléaire) ou les produits (amiante, OGM, engrais ou, désormais, nano-produits). L'expression de politisation de la production traduit cette idée selon laquelle les risques techno-industriels sont devenus des enjeux, non plus seulement économiques, mais aussi politico-civiques. Cette politisation de la production se caractérise par des tensions nouvelles : Entre le système et la sphère civique et au sein même de la sphère civique. (…) Plus généralement, le thème des nano-activités se présente comme une bifurcation, voire une rupture dans les rapports de l'opinion publique à la sphère du système. Il implique, de ce fait, une réflexion approfondie sur les formes de démocratie participative à mettre en œuvre* ». Cette étude sera plus centrée sur les rapports que la contestation civique (associative notamment) entretient avec la sphère d'Etat (y compris les agences sanitaires dont l'AFSSET, AFSSAPS) et la façon dont ces rapports contribuent à définir les positions portées par ces différentes composantes étatiques (lien du CERTOP : http://w3.certop.univ-tlse2.fr).

3. Actualités au sujet des nanoparticules et les recherches associées

❑ La réglementation

Une présentation, par la Commission des résultats, de la consultation publique lancée en 2009 organisée par les autorités communautaires (texte de la consultation en ligne sur : http://ec.europa.eu/research/consultations/snap/consultation_en.htm, rapport donnant les résultats sur http://ec.europa.eu/research/consultations/snap/report_en.pdf), a été réalisée pour la préparation d'un plan stratégique 2010-2015 en matière de nanotechnologies en Europe.
La France a le plus fort taux de contribution, après l'Allemagne, concernant le nombre de réponses dépouillées pour cette consultation. Certaines sont intégralement fournies en annexe dans le rapport. Dans la contribution de la Représentation permanente de la France auprès de l'Union européenne, on peut noter que « Les autorités françaises souhaiteraient, que le plan d'action se concentre sur les 7 priorités suivantes » : les règles de gouvernance, le champ d'application des nanotechnologies et définitions compatibles avec les définitions mondiales, les aspects Hygiène-santé-sécurité-environnement (HSE), la promotion d'outils pour une innovation responsable, l'information du public, la veille et la surveillance épidémiologique en particulier pour les travailleurs,

des sujets de recherches. Ces autorités françaises ajoutent, de même « qu'une attention particulière doit être portée sur l'analyse du cycle de vie et la gestion des nanomatériaux en fin de vie ».

- **L'étiquetage**

Le Parlement européen et le Conseil européen ont adopté en 2009 le règlement Cosmétiques en remplacement de la directive Cosmétiques en vigueur depuis 1976, réactualisée de nombreuses fois. Il édicte notamment que tout fabricant souhaitant une incorporation de nanomatériaux dans un produit devra en informer la commission européenne et devra indiquer leur présence dans la liste des ingrédients qui figure sur l'étiquette de tous les produits. Ce règlement « n° 1223/2009 du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques », qui a été publié au Journal Officiel de l'Union Européenne le 22 décembre 2009, devrait être appliqué dès 2013, sous cette forme : *Nom de l'ingrédient + [nano]*, soit par exemple : ***TITANIUM DIOXYDE [nano]***.

Le règlement est consultable sur le lien suivant : http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:fr:PDF . Rappelons qu'un règlement européen s'applique sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une transposition en droit interne.

Aussi, le CEA (Commissariat d'Energie Atomique) a fait paraître des étiquettes [Nanos] permettant aux industriels et laboratoires d'annoter la présence de nanoparticules sur les bidons destinés à être stockés ou collectés puis détruits (au stade de déchets), pour une meilleure traçabilité de la substance.

- **La recherche sur les mécanismes réactionnels des nanoparticules lors de la combustion**

L'ORDIMIP s'est penché en 2010 sur l'existence des projets en cours ou à venir en rapport avec le comportement des nanoparticules en fonction de leur nature, notamment en phase de combustion, dans le but d'établir un lien avec les réactions de ces particules en unités d'incinération de déchets.

- Le Projet "NANOFEU" (Financé par l'ANR; Partenaires : INERIS, LNE, ismans, Ecole des mines d'Alès, Plasticseurope)

Ce projet s'intéresse à l'introduction de nanocharges en matrices de polymères comme alternative aux systèmes d'ignifugation usuellement employés. Il chercher à évaluer les modifications de la composition des produits gazeux émis en présence de nanocharges en comparaison de l'usage de polymères avec ou sans systèmes de retardateurs de flamme conventionnels, et cherche à connaître les transformations morphologiques subies par les nanoparticules lors de la combustion. Concernant ce dernier sujet, il sera peut être possible d'établir une corrélation avec la réaction des nanoparticules en incinérateur (www.ineris.fr/nanofeu/).

- ANJOU RECHERCHE (Véolia Environnement) - Référent : Vincent GEORGEAUD, Recherches sur le Traitement des Eaux et Déchets Industriels.

Le centre de recherche de Veolia Environnement (projets R&D) confirme que les études englobant la problématique d'identification et de traitement des nanoparticules sont en cours.

- Le Projet 2NCP (Nanoparticules, Nanocomposites, et Composites particulaires) - Ecole des Mines d'Alès.

Ce projet s'intéresse aux aspects de durabilité liés à la fin de vie du matériau (recyclage des nanocomposites particulaires, incidence de la présence de nanoparticules sur les caractéristiques de biodégradabilité). Aussi, une thèse se termine cette année, sur l'étude du comportement mécanique et de la dégradabilité thermique de nanocomposés et alliages.

- Le CEREGE (Centre de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement), laboratoire formé d'une équipe de recherche « Sol, Eau, Déchets, Biogéochimie et Développement Durable », comprenant une composante « Nanosciences, Nanotechnologies : enjeux environnementaux et craintes » est dirigée par Jérôme ROSE. Il est plus particulièrement responsable de la thèse suivante, qui débutera en 2010 : **Cycle de vie des nano-technologies, traitement et recyclage des nanomatériaux et leur déchets** (notamment déterminer les propriétés physico-chimiques de certains nanomatériaux en fin de vie afin d'évaluer les possibilités de recyclages, de traitement ou de stockage).

Ces projets sont à suivre de près puisque qu'ils sont susceptibles de renseigner sur les mécanismes réactionnels des nanoparticules en combustion (lien avec les incinérateurs) et le recyclage des matériaux, base théorique nécessaire pour progresser vers une gestion optimisée des déchets contenant des nanoparticules.

CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET PROPOSITIONS D'ÉTUDES

❑ Conclusions

La réactualisation des listes des acteurs a permis d'affiner les résultats entre 2009 et 2010.
Le nombre de réponses en 2010, tous secteurs confondus, montre une évolution quant à la sensibilisation, notamment des laboratoires, puisque des procédures en interne se mettent en place.

En ce qui concerne les **laboratoires de Recherche**, le taux élevé de réponses obtenues est preuve d'une réflexion certaine et d'une information ayant circulée. Certains d'entre eux stockent leurs déchets, dans l'attente d'une solution plus appropriée et d'une réglementation spécifique. Ailleurs, les responsables HSE se sont informés et ont déjà mis en pratique une gestion plus tracée de ces déchets, comprenant un conditionnement spécifique du produit, un étiquetage des bidons et une collecte de déchets dangereux. D'une année à l'autre, les données sont plus pertinentes en terme de secteurs d'activités des producteurs de déchets, de typologie des déchets etc. Aussi, l'échange était très favorable puisqu'ils nous ont ouvert leurs portes.

A l'inverse, concernant **les industriels de la région**, le faible taux de réponse s'explique entre autres :

- par un manque, encore considérable, d'information sur la problématique et ce, malgré l'importance du débat public fin 2009, en particulier pour les entreprises TPE à PE ignorantes de la problématique « déchets » au sein du volet des Nanotechnologies,

- par une réticence certaine à communiquer des données ; les nanoparticules étant encore sujettes à débat et protégées par le secret industriel,

- par l'absence d'un cadre réglementaire faisant obligation d'informer sur la présence des nanoparticules dans les produits. Les lois Grenelle le prévoient, reste à ce que soient précisées, par voie réglementaire, les modalités de mise en œuvre.

Enfin, les données obtenues concernant les mesures prises par les collecteurs et traiteurs de déchets ont permis de compléter l'enquête, jusqu'à la fin de cycle des nanomatériaux. Ces acteurs sont sensibles à cette problématique nouvelle, malgré l'absence de filière spécifique de traitement. Les recherches d'adaptation de filière sont en cours.

❑ Perspectives et propositions d'études

L'objectif est de continuer dans cette démarche d'observation et de récolte d'informations suite à l'enquête 2010, en affinant les cibles d'acteurs, en approfondissant le sujet notamment des pratiques mises en place par les traiteurs de déchets…

Il est envisageable de réaliser un nouvel état des lieux en 2012 ou 2014, permettant d'affiner l'enquête 2010, de comparer les gisements de ces déchets - qui, avec la production et l'utilisation grandissante des produits contenant des nanoparticules, seront en forte augmentation -, d'apprécier l'impact de la circulation d'information vis-à-vis de la gestion de ces déchets, des nouvelles pratiques et de l'évolution de la communication.

L'observatoire prévoit de suivre de près les études menées concernant la problématique de fin de vie pour ces nanomatériaux (comportement des différentes natures de nanoparticules en combustion, dégradabilité, recyclage).

Le groupe de travail se réunira pour rédiger une fiche de synthèse des enquêtes à l'automne.

ANNEXE 1 : LES DIFFÉRENTES FAMILLES DE NANOPARTICULES

On distingue plusieurs familles de nanoparticules, telles que les nano-objets, les nanomatériaux… Leurs définitions, telles qu'elles sont établies par l'INRS et le CNRS sont reportées comme suit :

1. Nano-objets

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique.

Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois grandes familles :

- Les **nanoparticules** ou particules ultra-fines (PUF) dont aucune des dimensions n'est supérieure à 100 nm. L'appellation « nanoparticules » est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes. Les nanoparticules peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel. L'appellation « particules ultra-fines » se réfère davantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan, et anciennes dans le monde du travail, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques, thermiques : fumées de soudage, émissions diesel, etc.). Au sein des nanoparticules on distingue les objets suivants :
    - **Nanocapsules** : Les nanocapsules sont des nanostructures particulières généralement décrites comme des nanoparticules creuses, à l'intérieur desquelles des substances peuvent être ajoutées (fragrances, enzymes, catalyseurs, huiles, adhésifs, polymères, autres nanoparticules ou même des cellules biologiques).
    - La molécule de **fullerène** : Les fullerènes sont une forme de carbone pur découverte en 1985 dont la structure est constituée de pentagones et d'hexagones. La forme la plus courante des molécules de fullerène est constituée de 60 atomes de carbones (symbole chimique : C60) et est formée de 20 hexagones et de 12 pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique. Son diamètre est d'environ un nanomètre.
- Les **nanofibres**, les nanotubes, les **nanofilaments** et les **nanobâtonnets** dont une des dimensions est supérieure à 100 nm. Ces termes sont généralement employés pour désigner des nano-objets longilignes dont les dimensions vont de 1 à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10 000 nanomètres pour la longueur. Au sein de cette famille on distingue les objets suivants :
    - **Nanofils** : Le terme de nanofil est généralement utilisé pour les nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur.
    - **Nanotubes de carbone** : Les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerène à chaque extrémité. Les nanotubes peuvent avoir une longueur de plus de 5 µm pour un diamètre de 0,7 à 1,5 nm (nanotube monoparoi) ou de 2 à 50 nm ou plus (nanotubes multiparois). Il est possible actuellement de fabriquer des nanotubes dont la longueur n'est pratiquement plus limitée.
    - **Tétrapodes** : Les tétrapodes de ZnO sont susceptibles d'avoir des propriétés physiques particulières, notamment optiques. Les nanostructures en ZnO ont des propriétés de semi-conduction, piézoélectriques et pyroélectriques particulières.

Les jambes des nanotétrapodes de ZnO ont une longueur généralement inférieure à 20 µm.

- Les **nanofilms**, les **nanocouches** et les **nanorevêtements** : deux de leurs dimensions sont supérieures à 100 nm. Ils sont fabriqués par dépôt physique ou chimique sur un support d'intérêt.

2. Nanomatériaux

Les nano-objets peuvent être utilisés soit en tant que tels, soit en vue d'élaborer de nouveaux matériaux nommés nanomatériaux et habituellement regroupés en trois catégories :

- Les **matériaux nanochargés** ou **nanorenforcés**. Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nanocomposites en sont un exemple. Divers nano-objets sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles comme par exemple :
    - les fumées de silice dans le béton, pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques,
    - l'alumine destinée au polissage des disques durs en microélectronique,
    - le noir de carbone utilisé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques,
    - les pigments colorés organiques et minéraux incorporés dans les peintures et les vernis,
    - le dioxyde de titane utilisé comme protection au rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires.

- Les **matériaux nanostructurés en surface**. Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.). De tels revêtements existent déjà, par exemple pour colorer des emballages en verre, apporter une fonction autonettoyante ou renforcer la surface de polymères.

- **Les matériaux nanostructurés en volume**. Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, réseau nanocristallin, etc.) qui leur confère des propriétés physiques particulières et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques mésoporeuses par ex.). Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif. Le raffinement de la microstucture, jusqu'à obtenir une nanostructure, peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les deux principaux verrous technologiques qui peuvent limiter aujourd'hui leur développement et leur usage sont la stabilité de la nano-structure à haute température et les procédés de fabrication. Les matériaux de type biomimétiques (ailes de papillon, en ce qui concerne les propriétés optiques sélectives en fréquence, les coraux ou la nacre pour les propriétés mécaniques,...) et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie.

ANNEXE 2 : METHODOLOGIE UTILISEE POUR LA REALISATION DE L'ENQUETE

2009

Elaboration du questionnaire (mars)
Envoi par courrier/courriel
Suivi, vérification et relance téléphonique (mai)
Entretien téléphonique
Traitement et analyse des données
Présentation au groupe de travail (réunions du 09 septembre)

2010 *Phase concernant le stage d'Adeline Gardien :*

Réactualisation du questionnaire (février)
Tri et réactualisation du fichier à partir des données 2009 (sélection plus fine - février)
Envoi par courrier/courriel (mars)
Suivi, vérification et relance téléphonique (avril - mai)
Entretiens téléphonique (avril - mai)
Contact direct et visite des sites (mars - mai)
Contact avec les collecteurs et éliminateurs (avril - mai)
Réunion du groupe de travail (07 mai et 29 juin)
Analyse des résultats et rédaction de la note de synthèse (mai - juillet)

- **Identification des acteurs économiques de la région (organismes cibles) et inventaire quantitatif et qualitatif des déchets de nanoparticules, sous forme de questionnaire**

Constitution du fichier des acteurs et secteurs d'activités à sonder sur la base du rapport AFFSET de juillet 2006 « Les nanomatériaux - Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement », couvrant de nombreux secteurs d'activités, tels que la métallurgie, le textile, la chimie, la cosmétique et santé-pharmacie, l'automobile-mécanique, l'aéronautique, l'informatique, l'électronique et communication, les céramiques-cimenteries, les composites plastiques, l'agroalimentaire, le caoutchouc.

Les structures sollicitées en 2009 pour l'enquête ont donc été :

- les entreprises industrielles ayant une activité principale liée aux secteurs industriels cités ci-dessus,
- les entreprises commerciales et artisans de secteurs concernés,
- les laboratoires de recherches privés,
- les laboratoires de recherches publics ayant une activité dans le domaine des nanotechnologies.

Avec le support des données recueillies de 2009, les acteurs de la région et leurs activités ont été révisés, permettant d'établir, en février 2010, deux nouvelles listes des industriels et des laboratoires susceptibles d'être concernés par la problématique des déchets contenant des nanoparticules (fabrication, utilisation ou manipulation des nanoparticules ou nanomatériaux). Pour celle des industriels, les secteurs d'activités sont les mêmes mais en éliminant les entreprises non concernées en 2009, les entreprises telles que les garages de quartier, les filatures lainières artisanales, les boutiques de broderies…). Elle a cependant été complétée par dix entreprises innovantes de Midi Pyrénées. La liste des laboratoires a été étoffée, restant toutefois proche de celle de 2009.

- **Contenu des questionnaires**

La base du questionnaire 2010 reste la même et est articulée autour de plusieurs axes :

- renseignements administratifs de l'établissement concerné et de ses activités en rapport avec les nanomatériaux ou nanoparticules,
- caractérisation des nanomatériaux utilisés ou produits : natures des nanoparticules (minérales, organiques..) formules chimiques, facultative (pour les laboratoires); formes physiques (solides, liquides, associées à une matrice); quantité de déchets de nanomatériaux produits (g, kg, l, tonne par an…),
- renseignements sur le mode d'élimination (stockage interne, collecte par prestataire privé, rejet dans le réseau collectif d'assainissement…),
- précisions en fonction du destinataire (lien entre laboratoires, types d'activités en lien avec les nanoproduits…),
- recueil de tout autre commentaire, suggestion de l'établissement.

- **Envois aux cibles industrielles et déplacements en laboratoires**

Une prise de contact de tous les laboratoires a été réalisée ainsi qu'une enquête terrain pour remplir les questionnaires envoyés avec la personne intéressée et faire le tour des labos pour comprendre les pratiques in situ. Les laboratoires concernés étaient entre autres ceux du CNRS, de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, des écoles d'ingénieurs de Midi Pyrénées. Pour les 471 entreprises ciblées, un courrier, ou un mail a été envoyé. Des entretiens téléphoniques ont suivi pour compléter les questionnaires et/ou répondre aux questions des acteurs à ce sujet.

- **Enquête auprès des collecteurs et éliminateurs concernant les mesures de préventions, de précautions et d'éliminations**

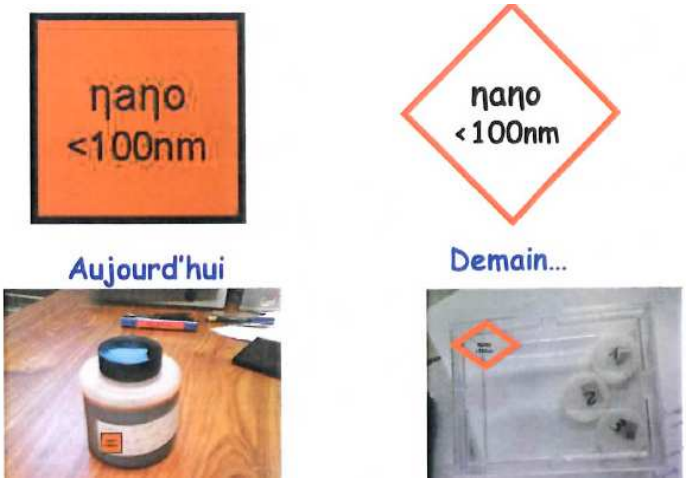
Des entretiens ont eu lieu avec les filières de collectes, de traitement et d'incinération de déchets, à propos des mesures prises en termes de précaution et de prévention des salariés et de leurs pratiques vis à vis de ce déchet (traitement, élimination spécifique…).

ANNEXE 3 : LISTE DES LABORATOIRES DE RECHERCHE SOLLICITES EN MIDI PYRENEES

ACRONYMES	NOMS
CEAT (délégation de l'Armement)	Centre d'Essais Aéronautique de Toulouse
CEMES	Centre Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales
CIRIMAT - L2P	Centre Inter Univ. de Recherches et d'Ingénieries des MATériaux
CIRIMAT - LCMIE	
CIRIMAT- INPT	
ECOLAB site ENSAT	Laboratoire d'écologie fonctionnelle
CNES	Centre Nationale d'Etudes Spatiales
ENSTIMAC- RAPSODEE	Ecole Nat. Sup. des Techniques Indus et Mines Albi
IMRCP	Interactions Moléculaires et Réactions Chimiques et Photochimiques
Institut Clément Ader	
Institut de recherche Pierre Fabre	
IPBS	Institut Pharmacologie et Bio Structurale
ISTMT	Institut de Sciences de Technologie du Médicament Toulouse
ITAV	Institut des Techniques Avancées des Sciences du Vivant
LAAS	Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes
LAPLACE UPS	Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie
LCA	Laboratoire Chimie Agro-Industrielle
LCAR	Laboratoire de Collision Agrégats et Réactivité
LCC	Laboratoire de Chimie de Coordination
LCCFP	Laboratoire de Chimie Catalyse Fine et Polymères
LCPQ	Laboratoire de Chimie et Physique Quantique
LGC Basso Cambo	
LGC Labege ENSIACET	Laboratoire de Génie Chimique
LGMT Equipe "Composites"	
LHFA	Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
LISBP	Laboratoire des Systèmes Biologiques et Procédés
LMDC	Laboratoire de Matériaux et Durabilité de Construction
LMTG	Laboratoire Métallogénie et Transferts Géologiques
LNCMI	Laboratoire Nat. des Champs Magnétiques
LPCNO	Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objet
LPST	Laboratoire de Physique de Solides de Toulouse
LPT-IRSAMC	Laboratoire de Physique Théorique
ONERA	Office National des Etudes et de Recherches Aérospatiales
RIO TINTO MINERAL	Laboratoire Minerais industriel
SANOFI-AVENTIS (1)	R & D Innovation Industrie Pharmaceutique
SANOFI-AVENTIS (2)	R & D Innovation Industrie Pharmaceutique

ANNEXE 4 : MESURES DE PREVENTION ET DE GESTION PROPOSEES PAR LE CEA

- Signalisation des postes de travail (à gauche) et des produits manipulés (à droite) :



- Conteneurs de déchets dangereux contenant des nanoparticules :

Conteneurs pour déchets liquides, avec étiquettes informatives, telles que « Produits organiques non halogènes, contenant des poudres inférieur à 100 nm » ou encore, « acides bases contenant des poudres inférieur 100 nm » :

Conteneur pour déchets solides (pouvant contenir des EPI), étiqueté « solides souillés par métaux lourds, contenant des poudres inférieur à 100 nm » :