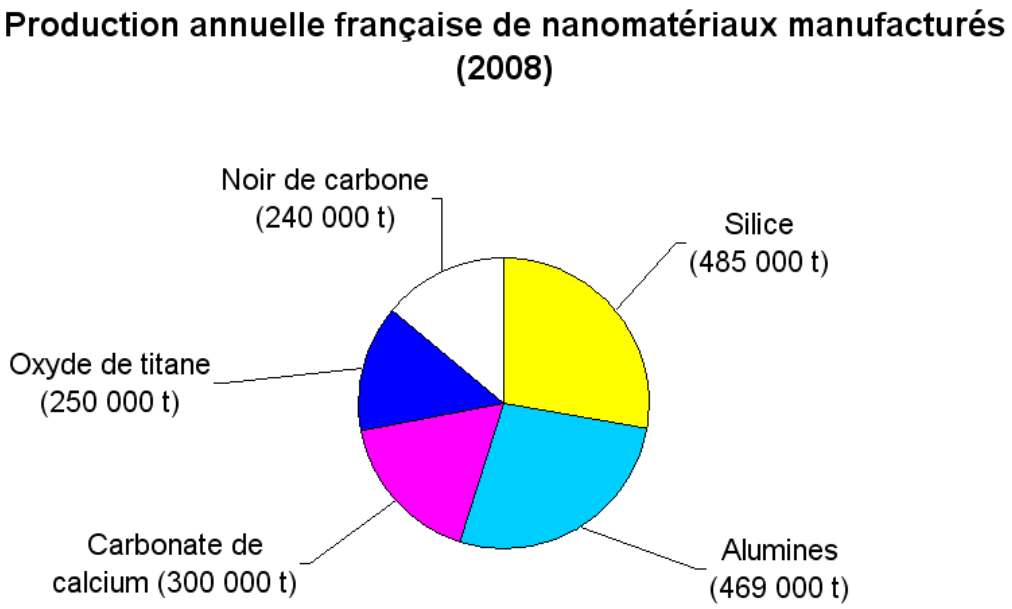
ANNEXE NANOMATERIAUX

PRINCIPAUX MATERIAUX PRESENTS SOUS FORME NANOPARTICULAIRE

Les principales nanoparticules manufacturées en France sont la silice, les alumines, le carbonate de calcium, l'oxyde de titane et le noir de carbone. Ces matériaux vont être détaillés dans cette annexe.



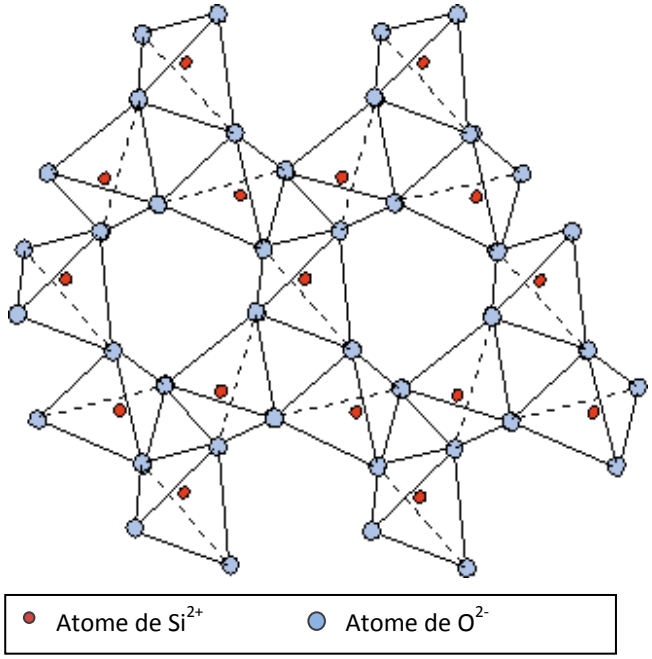
Source : http://www.senat.fr/rap/l08-552-1/l08-552-1103.html

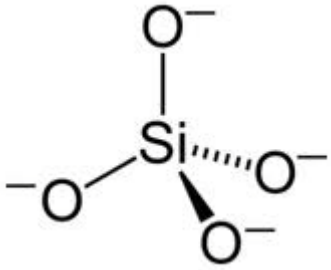
Figure 1 : Production annuelle française de nanomatériaux manufacturés

SILICE

La silice est la forme naturelle de dioxyde de silicium (SiO_2), elle entre dans la composition de nombreux minéraux et représente de ce fait 75% de l'écorce terrestre.

Les nanoparticules de silice utilisées dans l'industrie sont formées de tétraèdres SiO_4^{2-} reliés entre eux par les sommets (voir Figure 2). Chaque atome d'oxygène est donc partagé entre deux atomes de silicium, ce qui explique la formule SiO_2.





Source : ORJ Group

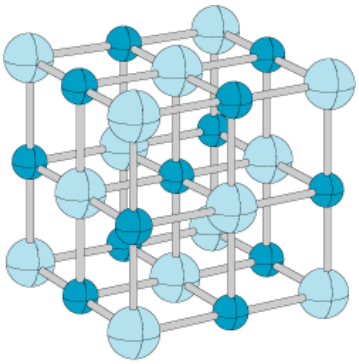
Figure 2 : A gauche : structure de la silice. En haut à droite : tétraèdre de SiO^{4-}. En bas à gauche : silice synthétique.

Les applications de la silice sont nombreuses, on la retrouve par exemple dans les semelles de chaussures, les pneumatiques, le dentifrice, l'alimentation, les produits pharmaceutiques, le papier, la peinture.

Elle est également un sous produits de la métallurgie : des fumées de silice sont produites lors de la fabrication du silicium et de ses alliages. Une partie importante des particules de fumée de silice est constituée de particules ultra-fines. Les fumées de silice sont surtout réutilisées dans les bétons à haute performance.

ALUMINES

L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3, est naturellement présent dans la bauxite. Sa structure est illustrée dans la figure 3.



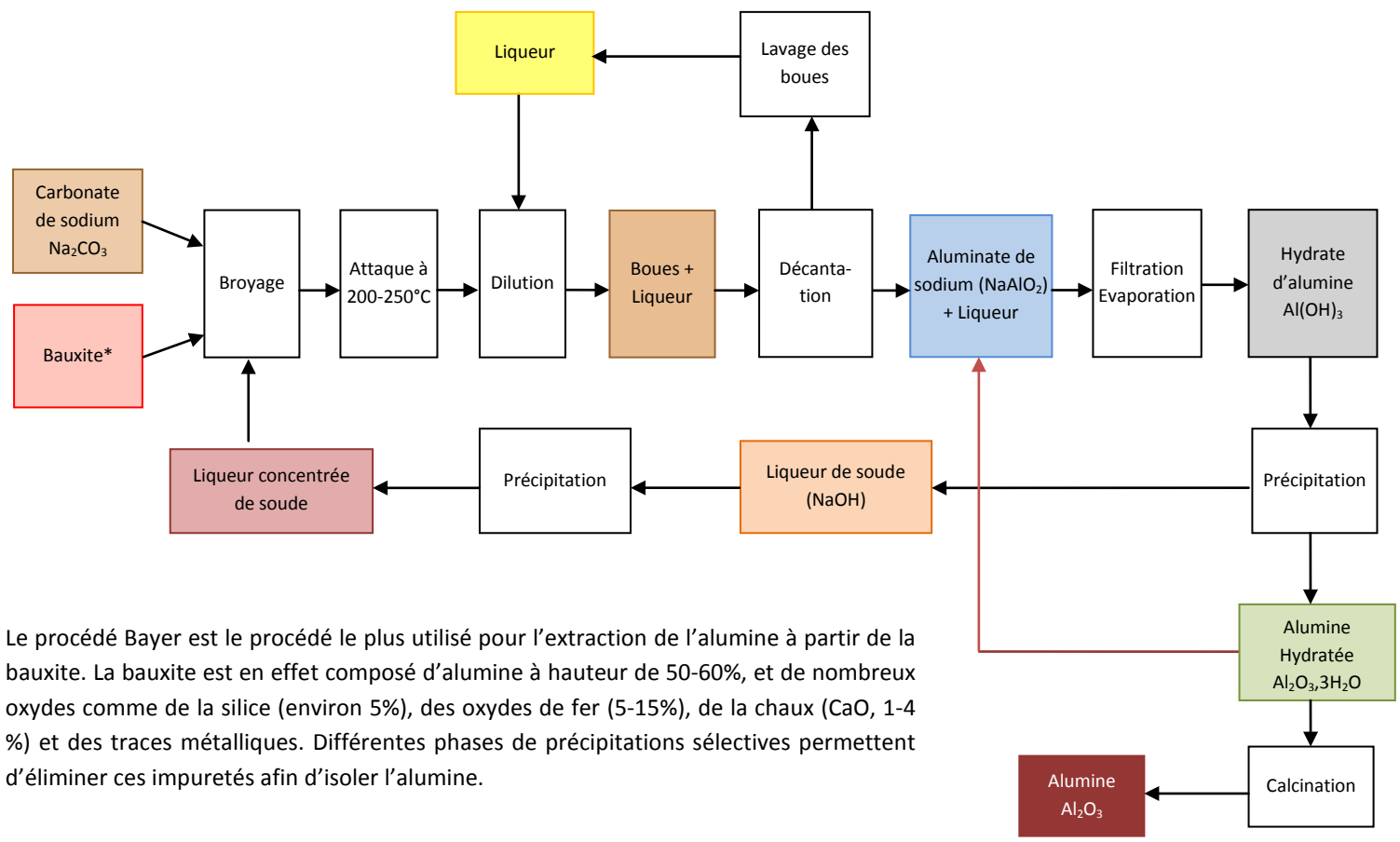
Source : egeology.blogfa.com

Source : Direct Industry

Figure 3 : A gauche : Structure de l'alumine. A droite, Microbilles d'alumine

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer (Figure 4).

Le procédé Bayer :



Le procédé Bayer est le procédé le plus utilisé pour l'extraction de l'alumine à partir de la bauxite. La bauxite est en effet composé d'alumine à hauteur de 50-60%, et de nombreux oxydes comme de la silice (environ 5%), des oxydes de fer (5-15%), de la chaux (CaO, 1-4 %) et des traces métalliques. Différentes phases de précipitations sélectives permettent d'éliminer ces impuretés afin d'isoler l'alumine.

Figure 4 : Le procédé Bayer

L'alumine se retrouve dans des produits de l'industrie agroalimentaire, des cosmétiques, des médicaments (notamment des vaccins) et parfois même dans l'eau du robinet qu'il permet de rendre plus claire.

L'alumine contient de l'aluminium, qui lorsqu'il est présent dans les produits alimentaires ou les vaccins "est en principe éliminé par les reins, mais selon des études, à haute dose ou en cas de prédisposition génétique, il favoriserait la myofasciite à macrophages", avertit l'AFP. La myofasciite à macrophage est une maladie rare qui résulte d'une infiltration des macrophages dans les tissus musculaires. Les macrophages sont des cellules ayant pour rôle de détruire les cellules mortes et les impuretés.

CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) est l'un des minéraux les plus abondants à la surface du globe ; on le trouve sous un très grand nombre de formes : calcaire massif, craie, marbre ...

Naturelle ou précipitée, cette charge minérale est la plus répandue dans l'industrie des matières plastiques. Elle est utilisée dans des domaines tels que l'industrie du bâtiment (peintures, mastics, PVC rigides), l'industrie automobile (plastisols pour calage et protection antigravillonnaire, mastics d'étanchéité) et dans la vie quotidienne (papier, encres d'imprimerie, pharmacie et parapharmacie, cosmétique, alimentaire).

Source : yixinky

Source : Margrant

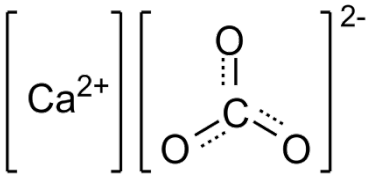


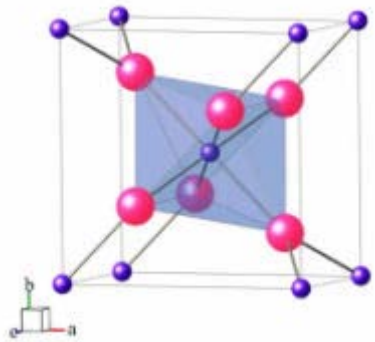
Figure 5 : Carbonate de calcium brut (à gauche), pur (au centre) et formule lorsqu'il est en milieu aqueux (à droite).

Le carbonate de calcium est un additif multifonctionnel, en effet il est utilisé dans de nombreux domaines. Utilisé dans le papier, il augmente la blancheur, l'opacité et favorise la roulabilité dans le domaine du couchage. Dans le dentifrice, tout en évitant de rayer l'email des dents, il favorise la prise d'eau au sein de la formulation et donc en réduit le coût global. On l'utilise également dans les peintures, les mastics, et dans le domaine des polymères (PVC rigide).

DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane est un minéral de structure tétragonal (Figure 6) de formule TiO_2, largement utilisé sous forme nanoparticulaire dans les domaines de l'alimentaire, des cosmétiques, de la peinture, des crèmes solaires, etc.

Source : http://tpefenelon2011.e-monsite.com/



Source : www.toycrate.org

atome d'oxygène

atome de titane

Figure 6 : A gauche : leTiO_2 à différentes échelles. A droite : Structure du TiO_2

Ce nanomatériau est peut être le plus controversé car on le retrouve de plus en plus grande quantité dans les produits du quotidien, notamment le maquillage et les crèmes.

Des preuves expérimentales de la toxicité de dioxyde de titane *in vitro* commencent à être recensées.

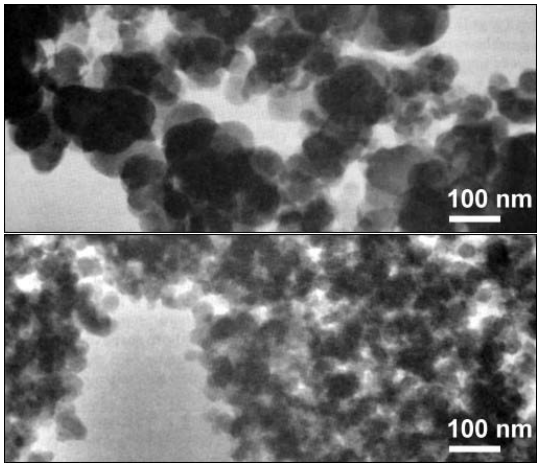
Taille et description du nanomatériau	Preuve expérimentale de toxicité
20 nm	Détruit l'ADN (*in vitro*, Donalson 1996)
30 nm , mélange de rutile et de silice	A produit des radicaux libres dans les cellules immunes du cerveau (*in vitro*, Long 2006)
3-20 nm, mélange de rutile et de silice	De fortes concentrations pertubent les fonctions des cellules de la peau et des poumons (*in vitro*, Sayes 2006)
25 nm, 80 nm, 155 nm	Ont causé des lésions du foie et des reins de souris femelles par accumulation de TiO_2 (*in vitro*, Wang 2007)

Tableau 1 : Quelques preuves expérimentales de la toxicité du TiO_2

Le problème est de savoir si ces nanoparticules peuvent être absorbées par voie cutanée. Certaines études ont été réalisées par plusieurs fabricants de cosmétiques bio (Melvita, Lavera et Phyto-actif pour sa marque Bioregena), elles tendent à démontrer que les nanoparticules de dioxyde de titane restent dans la couche superficielle de l'épiderme (2 à 4 micromètres d'épaisseur) qui se renouvelle tous les jours. Les particules minérales seraient donc éliminées avec les cellules mortes. **Néanmoins, des analyses commanditées par des entités indépendantes doivent être réalisées pour confirmer ces résultats.**

NOIR DE CARBONE

Le noir de carbone est du carbone élémentaire sous forme de poudres.



Source : Wikipédia

Source : iBéton

Figure 7 : Nanoparticules de noir de carbone

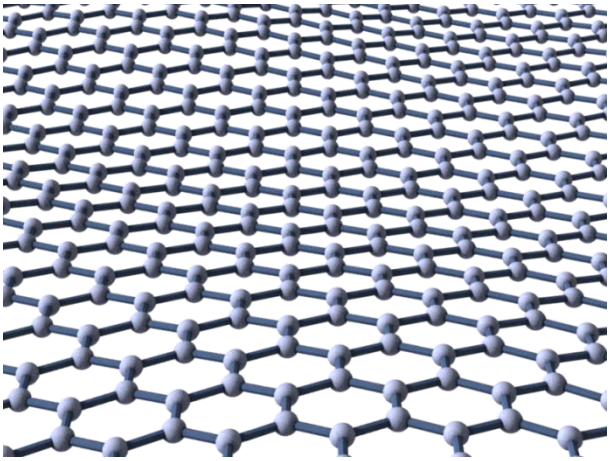
Le noir de carbone est massivement produit par l'industrie de la pétrochimie, par combustion incomplète d'hydrocarbures (ex. : produits pétroliers lourds comme le goudron de houille) ou d'huile végétale.
Plus de 35 types de noir de carbone de qualité différente sont commercialisés comme charge (pour densifier un matériau), essentiellement pour le caoutchouc, et environ 80 types différents sont vendus comme pigments ou pour des applications spéciales.

La « VEMP » (valeur d'exposition moyenne pondérée) de 3,5 mg/m3 peut facilement être atteinte en milieu de travail si des manipulations ou des opérations mécaniques génèrent un nuage de poudres ou de poussières.

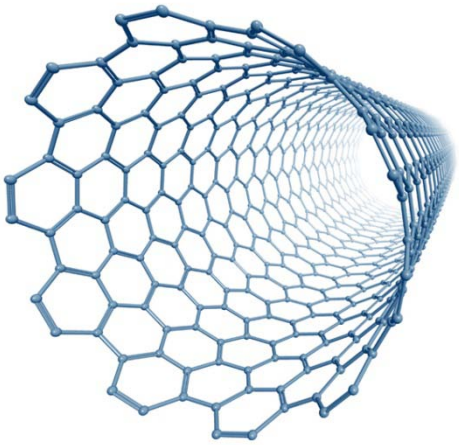
LES NANOTUBES DE CARBONE

Il existe de très nombreuses études sur les nanotubes de carbone, notamment sur leur fonctionnalisation. Il est donc à prévoir qu'ils seront fortement répandus dans notre société d'ici quelques années.

La structure d'un nanotube de carbone peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Le graphène est un cristal bidimensionnel monoplan (Figure 8).



Source : http://www.jameshedberg.com/



Source : http://www.futuretimeline.net/

Figure 8 : A gauche : feuillet de graphène. A droite : nanotube de carbone.

Leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards :

- Propriété mécanique : excellente rigidité (comparable à celle de l'acier), tout en étant extrêmement légers.
- Propriété électrique : peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène).
- Propriété thermique : conductivité thermique très élevée.
- Propriété chimique : relativement peu réactifs, ils possèdent des structures creuses, que l'on peut remplir avec d'autres composés chimiques, ce qui en fait des récipients clos à l'échelle nanométrique, appelés nanofils.

FABRICATION INDUSTRIELLE DES NANOPARTICULES

Les nano-objets et nanomatériaux destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux voies différentes (Figure 9)

Il existe la méthode dite « ascendante » qui consiste à élaborer les nano-objets et nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou encore agrégat par agrégat. La structure obtenue est entièrement maîtrisée par un assemblage précis.

Une seconde méthode est dite « descendante », c'est-à-dire que l'on part d'un objet à l'échelle macro- ou micrométrique que l'on va chercher à miniaturiser.

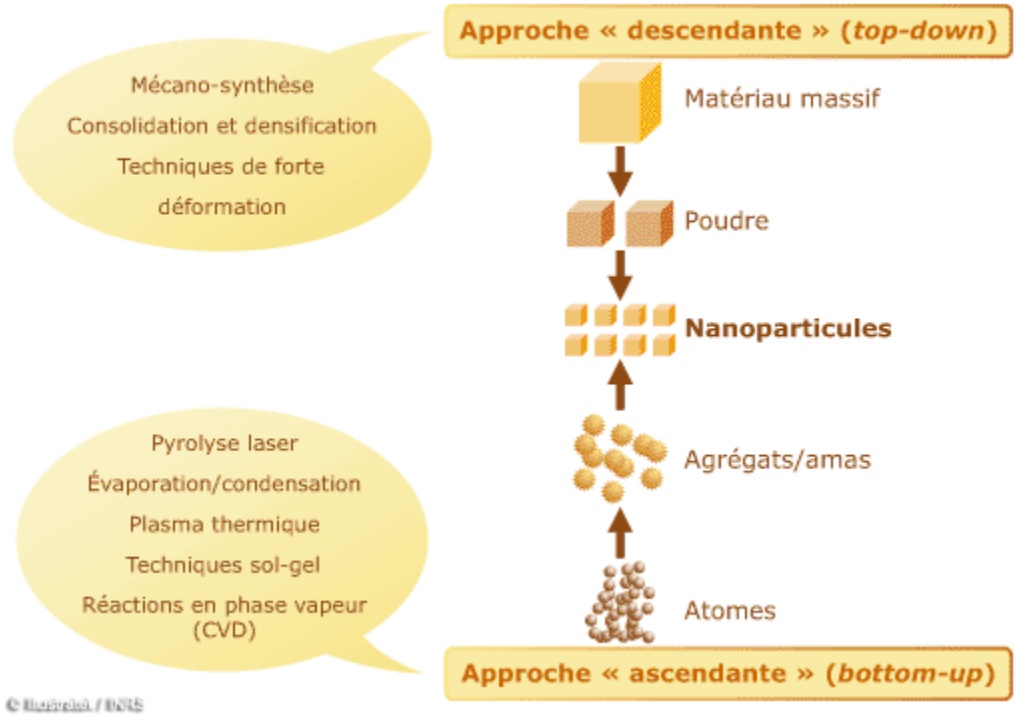


Figure 9 : Schéma des deux voies de fabrication des nanoparticules

Source : INRS