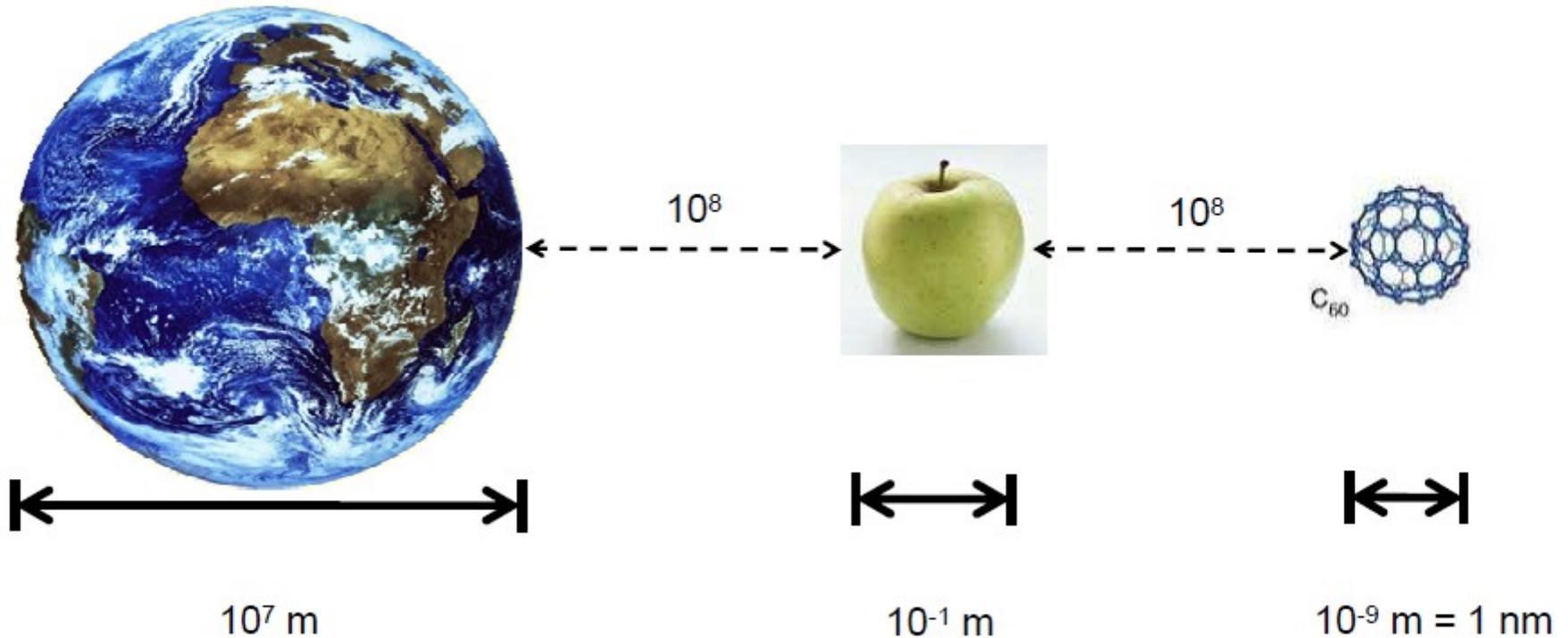


Colloque NANOMATÉRIAUX

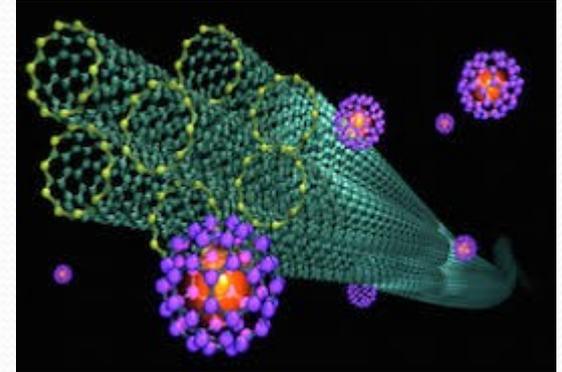
19 décembre 2019
IMT Campus de Nantes

Définition

Représentation de l'échelle nanométrique



- Nanoparticule <100 nm



- Nanotube une dimension <100 nm

- Nano films, feuillets : 2 dimensions <100 nm.

Le plus connu : le graphène, prix Nobel de physique 2010



Les propriétés des nanoparticules très liées à la surface de réactivité

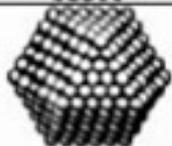
		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

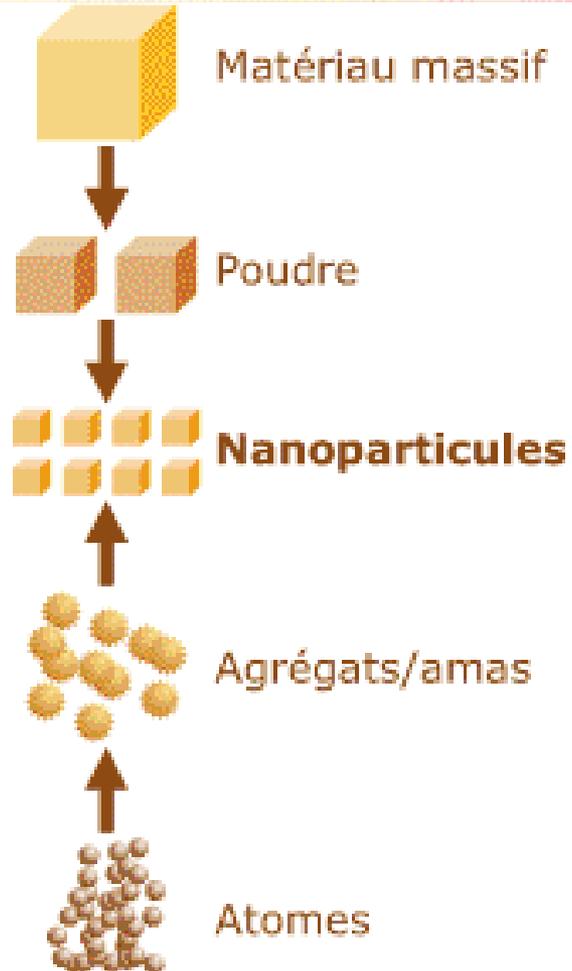
Tableau II-2 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule (Schmidt 2001)

Procédés de fabrication

Mécano-synthèse
Consolidation et densification
Techniques de forte déformation

Pyrolyse laser
Évaporation/condensation
Plasma thermique
Techniques sol-gel
Réactions en phase vapeur (CVD)

Approche « descendante » (*top-down*)



Approche « ascendante » (*bottom-up*)

Nanoparticules : Applications



Functional coatings



Hockey sticks



Tennis rackets and balls



Cosmetics



Flat-panel displays



Indicator labels and sensors



Tikkurila Titan:
UV protection

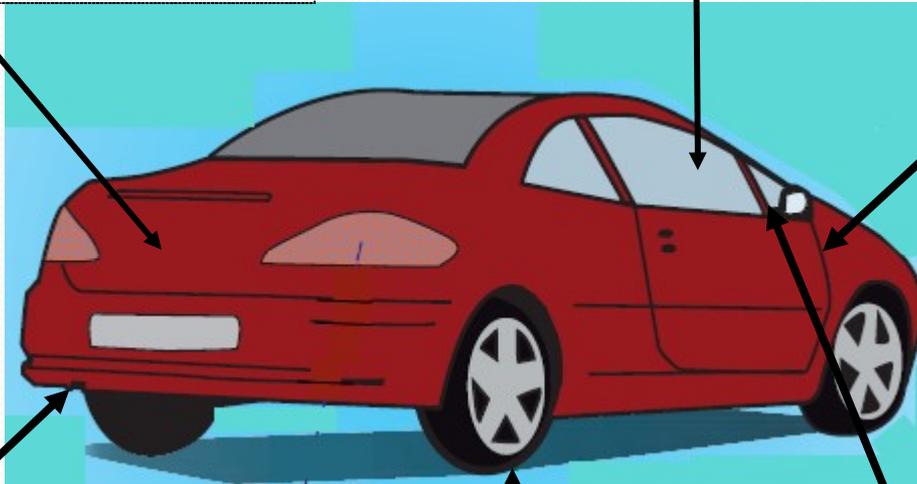


NanoTex®:
water, dirt,
odour resistant

Nanotechnologies et Transport

- Ajout de nanoparticules d'oxyde de cérium dans le carburant : diminution de la consommation en carburant.

- Verre anti rayures et anti pluie.



- Carrosserie en nano composite : allègement de 20% du poids, meilleure résistance aux chocs...
- Revêtement nano structuré : couleur irisée, vernis anti rayures, résistance aux UV...

- Pot catalytique en nano-matériaux : moins 20% d'émission de gaz à effet de serre.

- Incorporation de noir de carbone dans les pneus : renforcement et allongement de la durée de vie.

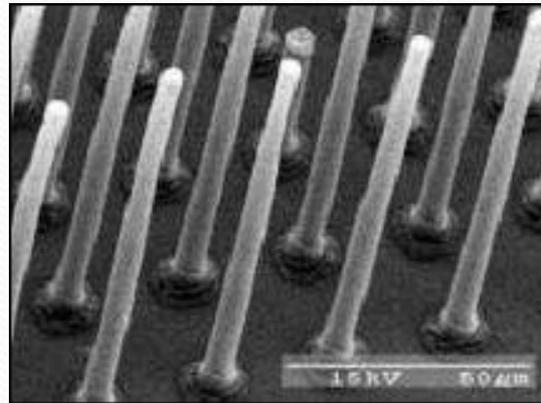
- Nano capteurs électroniques: aide à la conduite.

Application : photocatalyse TiO_2

Depuis 2001, on trouve dans le commerce des vitres dites «autonettoyantes». Ces vitres sont recouvertes d'une couche transparente de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 .



Biomimétique



Exemples des avancées technologiques s'inspirant de la nature (pattes de Gecko aux ramifications nanoparticulaires) pour les industries des adhésifs sans colle et à multi-repose.

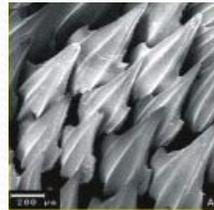
Biomimétique

- Réalisation d'un textile reproduisant la structure cutanée du requin :

→ Jeux Olympiques de Sydney (2000) :

28 des 33 médailles d'or étaient remportées par des nageurs portant une combinaison nano structurée.

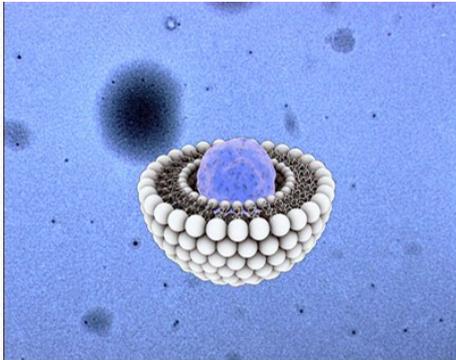
Polémique : Technologie versus sport.



Domaine de la santé

(exemples et perspectives)

Dans le domaine thérapeutique



Neurologie :

Permet d'utiliser des implants intra-cérébraux pour stimulation profonde.

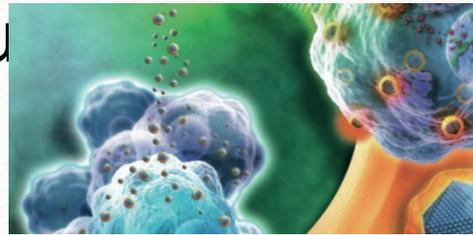
Pathologies chroniques :

Thérapie basée sur l'usage des nano-vecteurs : Sortes de vésicules constituées de nanoparticules phospholipidiques recouvertes d'anticorps.



Cancérologie :

Le principe est simple : introduire dans le corps des nanoparticules qui ont une action purement physique contre la maladie. Elles vont vibrer, chauffer, tourner, absorber et réémettre de l'énergie et ce, dans le but, par exemple, de détruire une cellule cancéreuse.



A base d'hafnium, ces nanoparticules (petites billes) pénètrent les cellules tumorales pour accroître l'efficacité de la radiothérapie. © NANOBLOTIX /

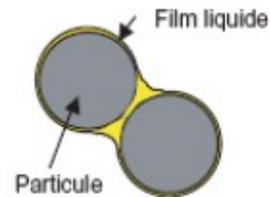
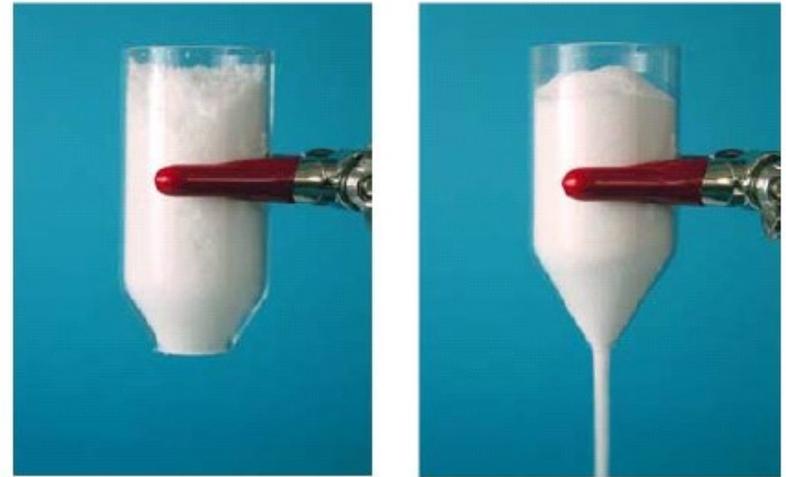
D.FLORENT



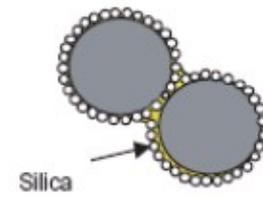
La nano médecine voit la maladie comme un problème qui relève de la physique et non plus de la biologie.

Alimentation

- **Aliments de synthèse :**
Chewing-gum au goût durable
- **Additif alimentaire :**
 - Utilisation de silice et silicate de silice amorphe pour fluidifier les poudres alimentaires (cacao, sel, épices),
 - Utilisation de dioxyde de titane comme agent blan-chissant pour les glaçages, l'enrobage de chewing-gum ou des bonbons.



Particules collées entre elles



Addition de silice/silicate



Liquide absorbé

Alimentation

- **Recherche et développement :**
 - Emballage résistant aux UV
 - Emballage antibactérien : smart packages qui détectent et signalent toute présence de bactéries dangereuses : salmonella, E-coli, ...
 - Possibilité de rendre liposolubles des vitamines hydrosolubles
(Ex : vitamine C)



Emballages ingérables

- On peut traiter les fruits et légumes avec des nanoparticules, soit au cours de leur croissance, soit au cours de leur stockage
- Il s'agit de laponite : produit à base d'argile synthétique - Nom commercial : SURROUND
- Permet d'accroître le rendement de 20%, de diminuer la quantité d'insecticide et de pesticide et de supprimer les multi-emballages

P141document INRS 2014 « Nano 2030 »

Energie solaire

- Développement de « cellules solaires » miniaturisées :
 - Cellules imprimées sur des plastiques intégrés dans les téléphones portables
 - Dans le textile des tentes
 - Dans la peinture des carrosseries automobiles
 - Dans les tuiles,



- **Matériaux de construction :**
 - Ciment +TiO₂ a des propriétés photo catalytiques (reste propre et réduit le taux de polluant dans l'air)



Eglise du Jubilee à Rome.

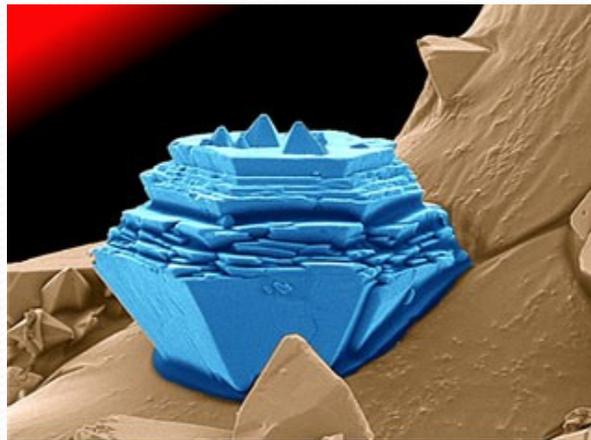
BTP

- Oxyde de silicium : fluidifiant béton
- Nanotubes de carbone : dopage des bétons des ouvrages d'art (plus léger et plus résistant)



Industrie du caoutchouc et des matières plastiques

Les nanoparticules de noir de carbone, d'oxyde de zinc, de dioxyde de titane et d'oxyde de silicium sont utilisées dans la fabrication de caoutchouc, de pneumatiques et de plastiques techniques pour leurs propriétés particulières de coloration de renforcement et d'amélioration de la structure



Cosmétologie

- TiO_2 : Efficacité sur le rayonnement UV permet la création de crèmes solaires transparentes
- Oxyde de silicium : Ex : pâtes Dentifrice plus abrasives
- Noir de carbone : meilleure tenue du vernis à ongles, ...



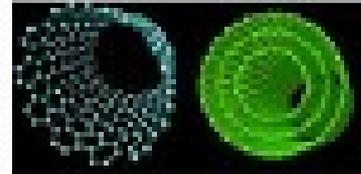
Biocides

- **Le nano argent :**
 - Utilisé dans le textile, l'électronique, les emballages alimentaires, les films et vernis pour peinture ou encore la médecine, le revêtement intérieur antibactérien des réfrigérateurs, planches à découper, boîtes,...



Articles sportifs

- **Nanotubes de carbone :**
 - Amélioration de la structure de nombreux articles de sport



Peintures

- **Oxyde de cérium (terre rare) : anti graffiti**
- **Oxyde de titane : améliore la structure**
- **Oxyde de zinc et d'aluminium : filtre anti UV**
- **Oxyde de silicium : agent de matité**
- **Noir de carbone, oxyde de zinc : pigments**

Cape d'invisibilité

- Un groupe de chercheurs de l'université de BERKELEY en Californie, a créé une cape d'invisibilité de 80 nanomètres d'épaisseur capable d'épouser la forme de n'importe quel objet et de le mettre à l'abri des regards
- Cette nanotechnologie permet de transformer la lumière incidente en vibration d'électrons
- Pour éteindre l'invisibilité, il suffit d'inverser la polarisation des nano antennes

De la recherche à l'application...



cape invisibilité nano.mp4

video



Nanoparticules : **Les effets sur la santé**

Des données scientifiques encore pauvres

- Données obtenues sur des **modèles cellulaires**
- Données obtenues sur des modèles animaux (rats, souris), mais pas toujours transposables à l'homme

Les nanoparticules testées sont notamment :

- des modèles Carbone : noir de carbone, nanotube de carbone
- des modèles oxydes métalliques : dioxyde de titane TiO_2
- **Peu de données disponibles chez l'homme**

Toxicité difficile à prédire

- Types de nanomatériaux :
 - Nano-objets
 - Matériaux chargés en nano-objets
 - Matériaux nano structurés
- État physique
- Composition chimique
- Forme
- Taille
- Agrégation/agglomération
- Solubilité
- Cristallinité
- Charge électrique
- Traitement de surface
- Fonctionnalisation

Propriétés physico-chimiques
différentes pour une même
substance



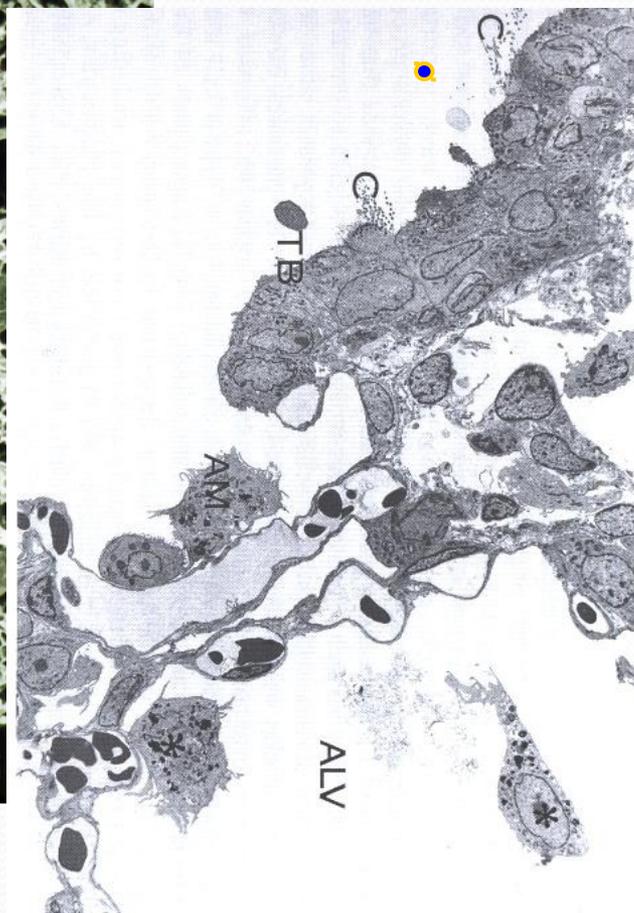
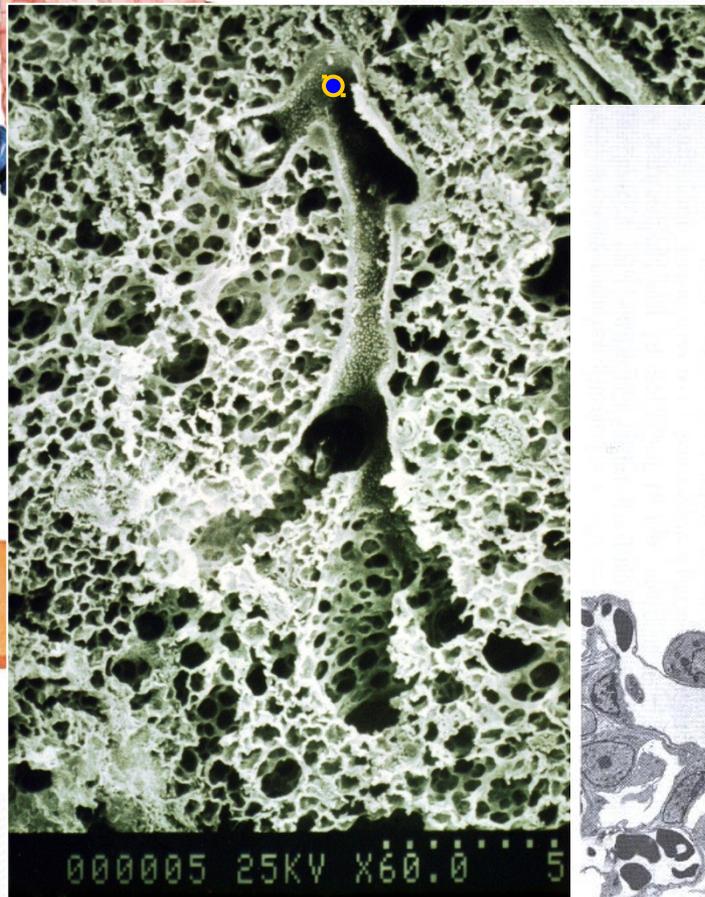
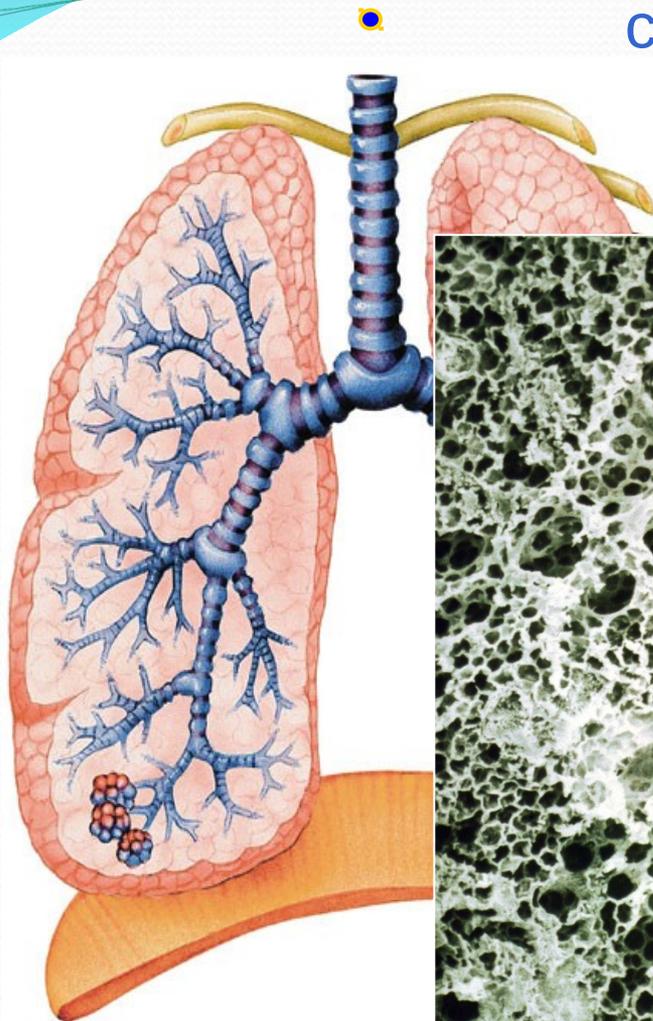
Toxicités différentes

source INRS ED6050 – Sep 2012

IRSST – Approche intégrée pour une conception et une manipulation sécuritaires des nanomatériaux -
Un programme basé sur une concertation entre l'industrie et des évaluateurs des risques sanitaires

Deposition of nanoparticles in the lungs – the link to the cardiovascular system

Ken Donaldson
Professor of Respiratory Toxicology
ELEG1 Colt Laboratory
Centre for Inflammation Research,
Queens Medical Research Institute
University of Edinburgh
Scotland

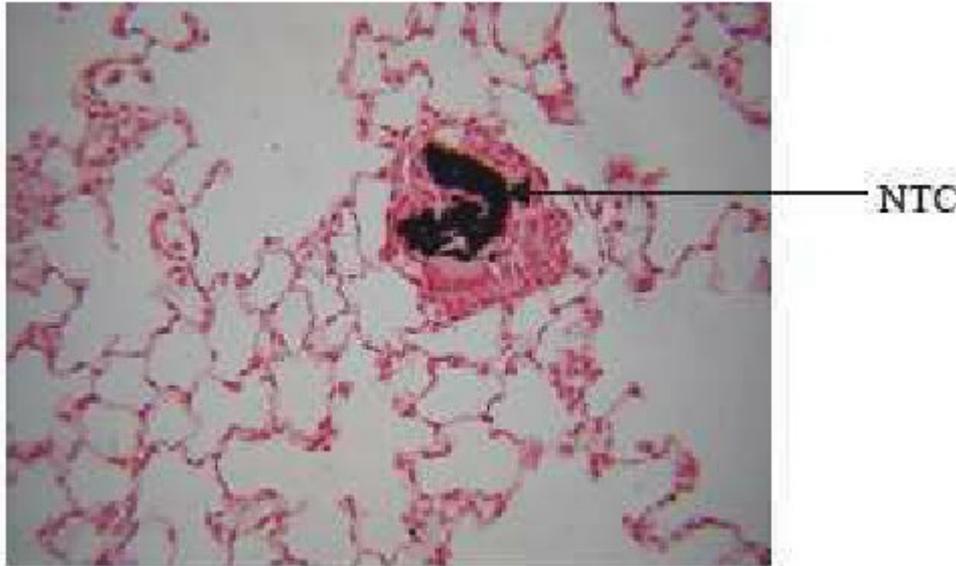


2011

Caractéristiques prédictives d'un effet pathogène exemple des nanotubes de carbone

- **Forme :**
Les particules très fines et très allongées ne sont plus gérées par les cellules : effet fibre possible
- **Persistance :**
Bio persistance des particules insolubles et peu phagocytées dans les tissus

Biopersistance



Les nanotubes de carbone doivent être pris en charge par les macrophages pour être éliminés mais ils peuvent s'accumuler dans le cellule.

Plusieurs études expérimentales animales chez le rat ont montré que les nanoparticules non agglomérées sont moins bien éliminées par phagocytose macrophagique que les particules micrométriques avec une importante accumulation alvéolaire des nanoparticules.

[47]Tabata Y, Ikada Y : Effect of the size and surface charge of polymer microspheres on their phagocytosis by macrophages. *Biomaterials* 1988 ; 9 : 356-62.

Photo tirée de la thèse UNIVERSITE PARIS 7- DENIS
DIDEROT de Dan ELGRABLI
Toxicité et clairance pulmonaires des
nanotubes de carbone
Soutenue le 1 décembre 2008

Mécanismes de toxicité

- **Rôle de l'inflammation**

L'inflammation est une réponse à toute agression menaçant l'organisme. Cette réponse est de type immunologique.

Des données de la littérature montrent que les nanoparticules peuvent induire une réponse inflammatoire plus importante que celle induite par des particules de même forme et composition chimique, mais de taille micrométrique. Cette réponse inflammatoire est étroitement associée à l'induction d'un **stress oxydant**.

Stress oxydant



Radicaux libres

Vieillesse
des gènes

athérosclérose

inflammation

Oxydation des
protéines
Altération cellulaire

Maladies
neurodégénératives
immunitaires

Maladies cardio
vasculaires

Arthrite
Pathologies
respiratoires

Diminution des
défenses
immunitaires

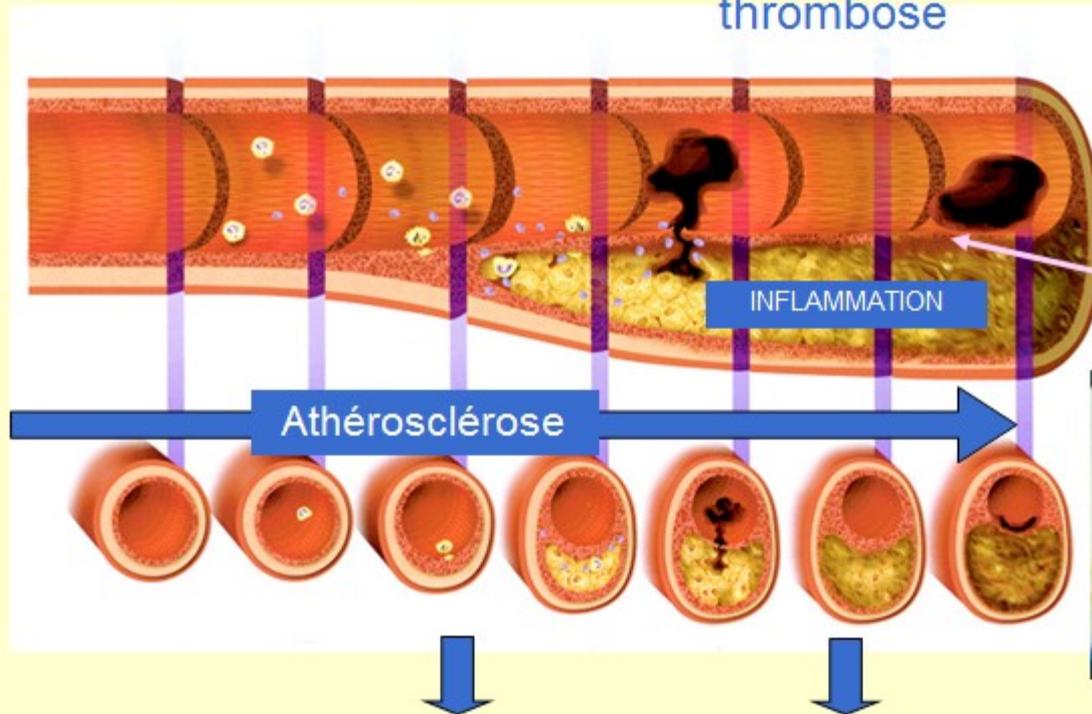
Effet cardio vasculaire

- Les nanoparticules de la pollution atmosphérique perturbent le fonctionnement plaquettaire, notamment en favorisant l'agrégation plaquettaire et peuvent être à l'origine de plaques d'athérome.

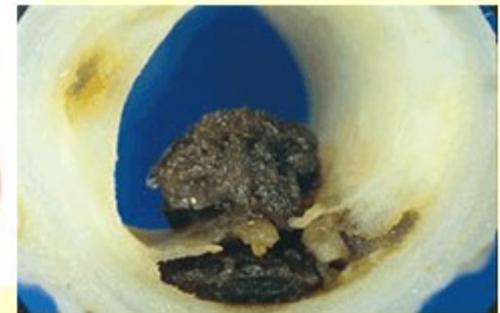
Nanoparticles and the cardiovascular system: a critical review.

Donaldson K, Duffin R, Langrish JP, Miller MR, Mills NL, Poland CA, Raftis J, Shah A, Shaw CA, Newby; Nanomedicine (Lond). 2013 Mar;8(3):403-23

Rupture de plaque et thrombose



Angor instable
Infarctus myocardique
Mort CV
Endothélium



Adapted from Libby P. *Circulation*. 2001; 104: 365-372

ken.donaldson@ed.ac.uk

Nano argent

tableau-periodique.fr

Légende:

- Non-métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terrestres
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Halogènes
- Gaz nobles
- Lanthanides
- Actinides

GROUPE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
PERIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	Hydrogène 1 H																	Hélium 2 He	
2	Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be											Bore 5 B	Carbone 6 C	Azote 7 N	Oxygène 8 O	Fluor 9 F	Néon 10 Ne	
3	Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg											Aluminium 13 Al	Silicium 14 Si	Phosphore 15 P	Soufre 16 S	Chlore 17 Cl	Argon 18 Ar	
4	Potassium 19 K	Calcium 20 Ca	Scandium 21 Sc	Titane 22 Ti	Vanadium 23 V	Chrome 24 Cr	Manganèse 25 Mn	Fer 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Cuivre 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Sélénium 34 Se	Brome 35 Br	Krypton 36 Kr	
5	Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr	Yttrium 39 Y	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdène 42 Mo	Technétium 43 Tc	Ruthénium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Argent 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Étain 50 Sn	Antimoine 51 Sb	Tellure 52 Te	Iode 53 I	Xénon 54 Xe	
6	Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba												Thallium 81 Tl	Plomb 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astate 85 At	Radon 86 Rn
7	Francium 87 Fr	Radium 88 Ra												Ununtrium 113 Uut	Ununquadium 114 Uuq	Ununpentium 115 Uup	Ununhexium 116 Uuh	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo
			Lanthane 57 La	Cérium 58 Ce	Praséodyme 59 Pr	Néodyme 60 Nd	Prométhium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb	Lutécium 71 Lu		
			Actinium 89 Ac	Thorium 90 Th	Protactinium 91 Pa	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Américium 95 Am	Curium 96 Cm	Berkélium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendélévium 101 Md	Nobélium 102 No	Lawrencium 103 Lr		

Nano argent :

des données empiriques

- Utilisé par les chinois depuis 2700 ans dans les aiguilles d'acupuncture
- Il y a 2300 ans les Perses en revêtaient l'intérieur des récipients
- Hippocrate, en Grèce, préconisait de la poudre ultrafine d'argent sur les blessures infectées
- En 1869, Ravelin démontre que l'argent métal, surtout quand il est à l'état très divisé, agit à dose extrêmement faible comme un puissant bactéricide

Un avenir certain du nano argent

- Dans la lutte contre les infections nosocomiales particulièrement en milieu hospitalier
- Une alternative en cas de résistance aux antibiotiques
- Une tentation pour les produits d'hygiène courant (chaussettes, gel intime, couches,...)

MAIS

- L'argent n'est pas dégradable et s'il n'est pas toxique (à faible dose) pour l'homme, il est perturbateur endocrinien pour les organismes à sang froid (batraciens, poissons escargots) et microorganismes comme bactéries et levures, d'où un risque pour l'environnement.

Nano argent colloïdal



- **ARGYRIE**

Pour traiter une affection cutanée chronique, il avait pris durant des années un médicament à base de nanoparticules argentiques qui l'avait rendu tout bleu.

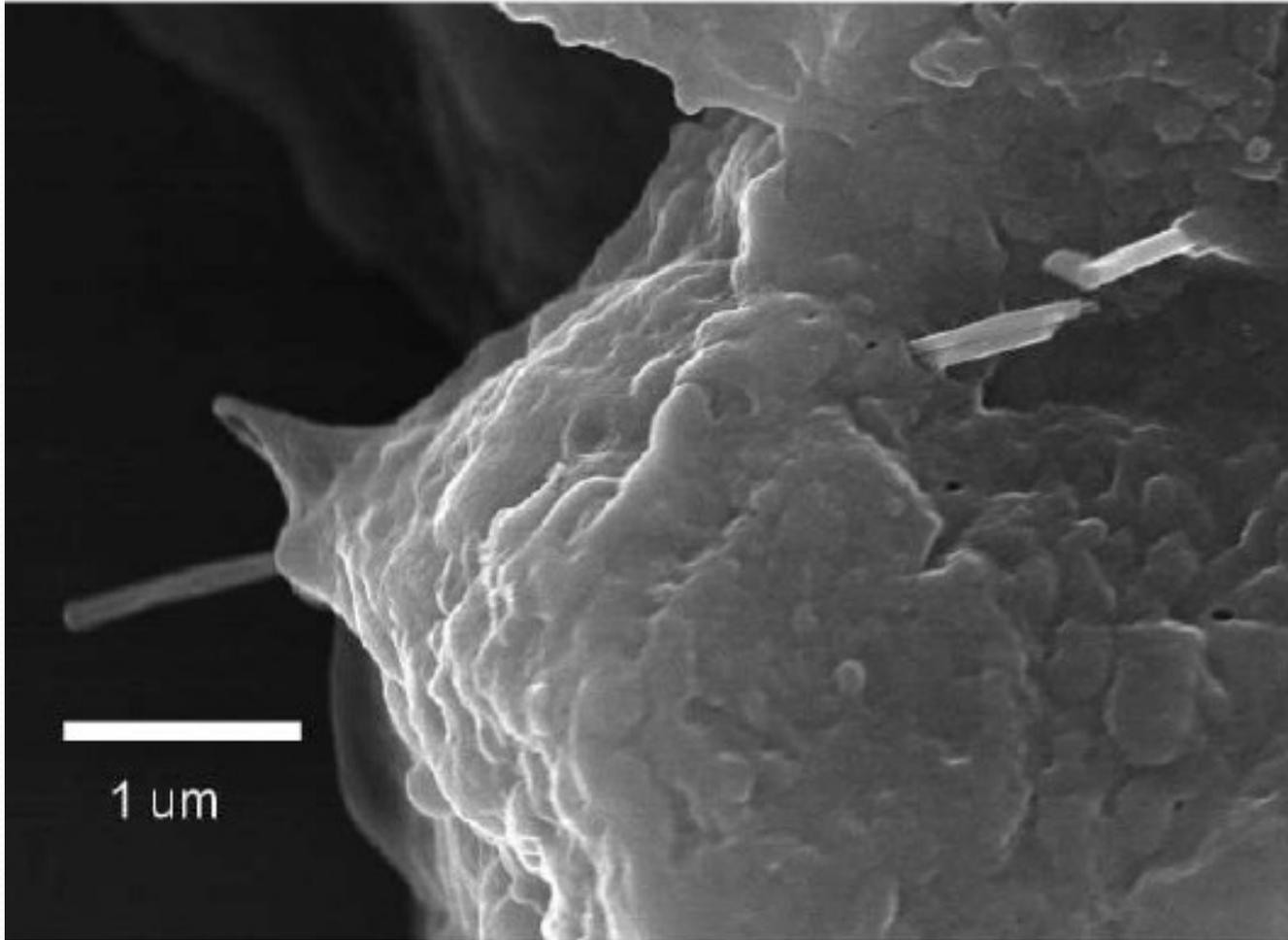
ARGYRIE



Utilisation d'un collyre contenant du nano argent colloïdal



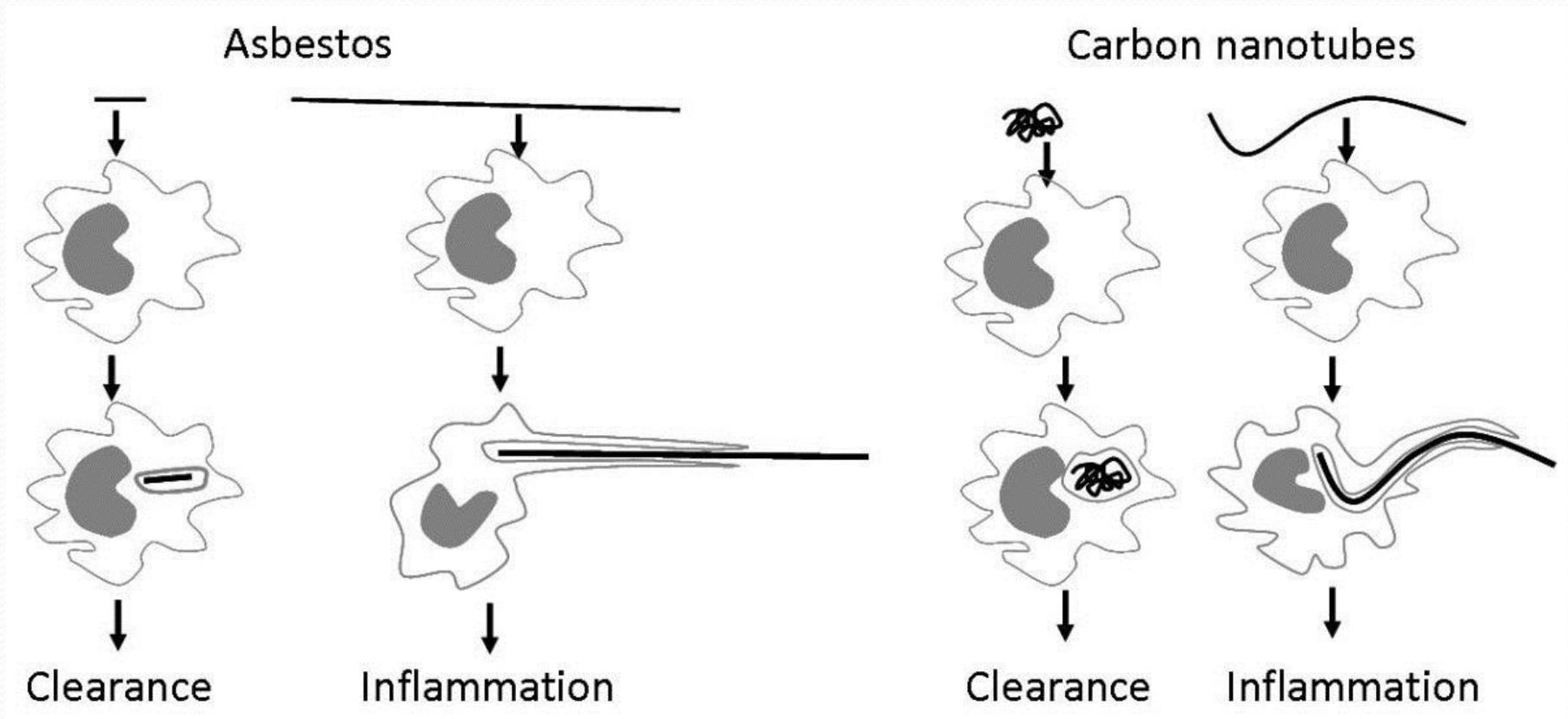
Nanotubes de carbone



Nanotubes de carbone

- Un risque de fibrose pulmonaire
- Un mécanisme similaire à l'amiante fait craindre le même type de pathologies : cancer et mésothélium
- Les tests pratiqués sur les rongeurs ne sont pas forcément prédictifs des effets sur l'homme
- La grande diversité des tubes de carbone rend très difficile d'affirmer un type de nocivité
- Le principe de précaution s'impose néanmoins

Fibres fines et longues : mécanismes de défense



La réponse des macrophages humains exposés à des NTC longs est la même que pour des fibres d'amiante *Ref. Palomaki 2011*

Classification

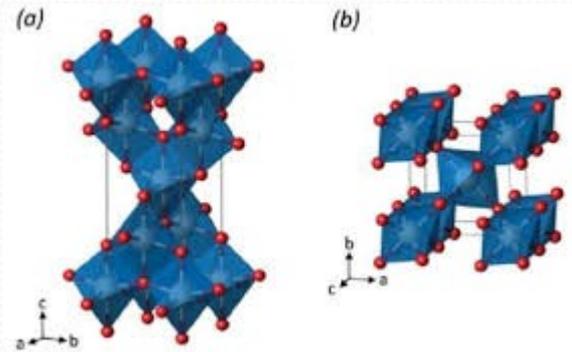
- les nanotubes de carbone multi feuillets de type 7 (MWCNT-7) sont classés CIRC 2B cancérogènes possibles pour l'homme

(Réf. Lancet Oncology, Volume 15, No. 13, p1427–1428, December 2014)

- les mono feuillets (SWCNT) et multi feuillets sauf type 7 sont classés en groupe 3 (inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'homme)

→ Tous les nanomatériaux ne présentent pas les mêmes dangers

TiO₂



2017

- L'INRA a étudié l'effet du dioxyde de titane administré sous forme orale : eau de boisson contenant du E171 sur une population de rats pendant 100 jours
- dosage proche de l'exposition alimentaire humaine
 - le TiO₂ franchit la barrière intestinale et passe dans le sang pour se retrouver dans le foie (translocation)
 - l'exposition chronique serait susceptible de favoriser au niveau de la paroi intestinale du grêle et du colon un effet initiateur et promoteur des stades précoces de la cancérogenèse colorectale : des lésions pré-cancéreuses sont retrouvées chez 40% des rongeurs exposés

Fin de la présentation

mais pas du sujet qui mérite d'être suivi...

MERCI DE VOTRE ATTENTION

**Véronique TASSY,
Médecin Inspecteur du Travail
Directrice des Pays de la Loire**