

Nanoparticules de dioxyde de titane, de silice et d'argent et leurs utilisations

Nicole PROUST : Ingénieur de Recherches honoraire de l'industrie. Conférencière.

Directeur de recherche honoraire associé au CNRS.

Expertise dans les domaines santé, toxicologie et environnement.

Vice présidente de l'Association Toxicologie Chimie Paris : ATC.

Sommaire

1. Introduction au nanomonde.

2. Les nanoparticules

- dioxyde de titane,
- silice
- argent

3. Conclusion



1- Introduction. Nanomonde et dimensions

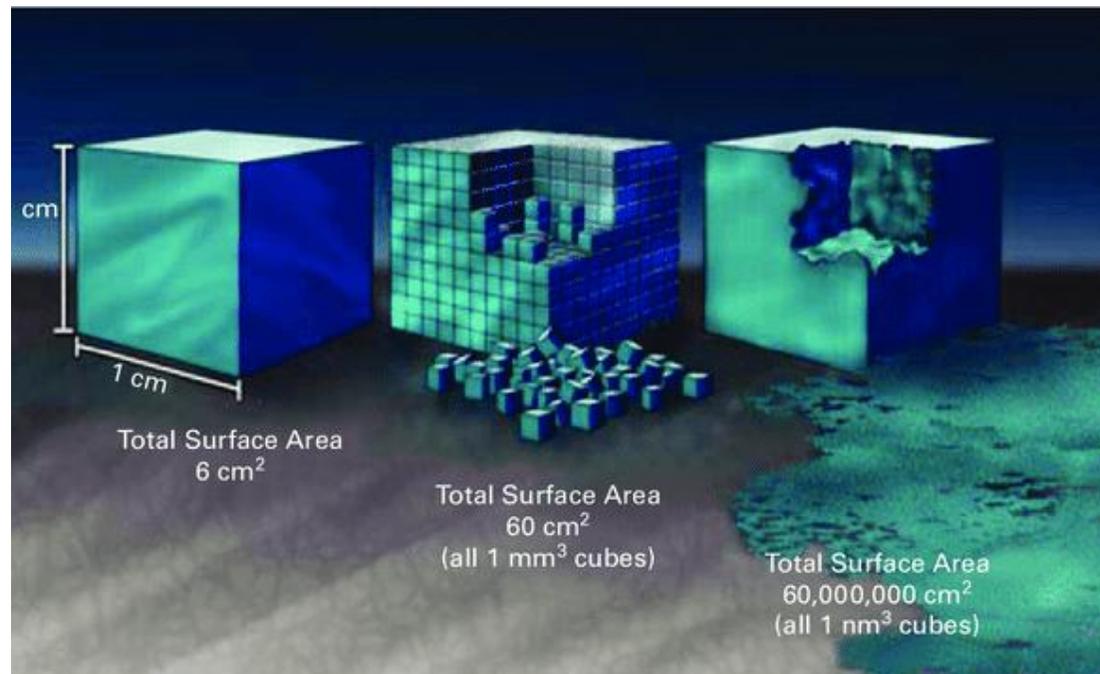
**1 nanomètre (nm) = 1 millionième
de millimètre**

1 nm = 0,001 micromètre

1 nm = 10^{-6} millimètre

Particularités des nanoparticules

**La surface d'échange avec le milieu
environnant **est très grande****



Sommaire

1. Introduction au nanomonde.

2. Les nanoparticules

- dioxyde de titane,
- silice
- argent

3. Conclusion



Le dioxyde de titane TiO_2 . Applications

PLUSIEURS VARIETES DE DIOXYDE DE TITANE

L'arrangement des atomes peut être différent

Deux formes cristallines principales

➤ **RUTILE** (pas de propriétés de photocatalyse)

➤ **ANATASE** (propriétés de photocatalyse)

➤ Produits purs ou mélanges disponibles à l'achat selon les applications.

Distributions en taille, morphologie et d'enrobage : variés

Le dioxyde de titane TiO_2 . Applications

❑ Dans les peintures et les ciments

(CI Pigment White 6), les NPs sont principalement sous forme **anatase** (ou **mélange** anatase / rutile) et **sans enrobage**.

❑ **Dans l'alimentaire** (E171) et **dans les médicaments**, très majoritairement sous forme **anatase** (parfois associée à la forme rutile en très petite proportion) et **sans enrobage**.

❑ **Dans les cosmétiques** (CI 77891) dans maquillage, décolorations capillaires ou crèmes solaires, sous forme **rutile** (ou **mélange** anatase / rutile) et **enrobées** d'une couche de silice ou d'alumine ; elles **ne sont pas enrobées dans le dentifrice**.

RUTILE (pas de photocatalyse), **ANATASE** (propriétés de photocatalyse)

Le dioxyde de titane. Applications



➤ Cosmétiques

➤ Alimentaire



➤ Complément alimentaires

➤ Médicaments



➤ Tissus divers

➤ Urbanisme...



Réticence des industriels à communiquer

Les « Nanos » ont investi notre quotidien.

**Peintures, vernis, lasure,
laque...**

Peuvent contenir

les nano-matériaux suivants

Dioxyde de titane TiO_2

Silice SiO_2

Céramiques

Anti-abrasion

Anti-rayures

Protection UV

Couleur blanche

Dentifrices



Peuvent contenir

les nano-matériaux suivants

Dioxyde de titane TiO_2 (blancheur de la pâte)

Silice SiO_2 (abrasion)

Phosphate de Calcium (comble les fissures)

Peroxyde de Calcium (désinfecte et blanchit)

ou Nanoargent (antibactérien)

AFSSET : oxyde de titane et crèmes solaires

Tableau 9 : Caractéristiques des nanoparticules industrielles présentes dans la crème solaire (d'après www.tayca.co.jp)

Le producteur C1 achète à un fournisseur des nanoparticules de dioxyde de titane prêtes à l'emploi :

- enrobées d'hydroxyde d'aluminium pour limiter effets photocatalytiques

- fonctionnalisées par de l'acide stéarique pour les disperser dans la crème



Rapport AFSSET « Nanomatériaux et exposition du consommateur »
Mars 2010

Type de nanoparticules	Oxyde de titane (TiO ₂) enrobé et fonctionnalisé
Masse du produit industriel dans la crème solaire	10%
Phase cristalline	100% rutile
Taille des cristallites primaires	18 nm (distribution à 50% : 9 - 24 nm)
Agrégats	Bâtonnets de 70 à 150 nm d'après photo TEM
Enrobage	Hydroxyde d'aluminium (Al(OH) ₃)
Fonctionnalisation	Acide stéarique (CH ₃ -[CH ₂] ₁₆ -COOH)
Composition massique du produit industriel :	
TiO ₂	83%
Al(OH) ₃	9%
CH ₃ -[CH ₂] ₁₆ -COOH	8%
Porosité	Inconnue



Cosmétiques. Crèmes solaires

Peuvent contenir les nano-matériaux suivants.

Dioxyde de titane TiO_2 et Oxyde de zinc ZnO ...

Protection contre UV A et UV B. (ZnO depuis 2016).

Tenue à l'eau : en séchant agglomération des nanos en réseau de nanos-plots (lotus).

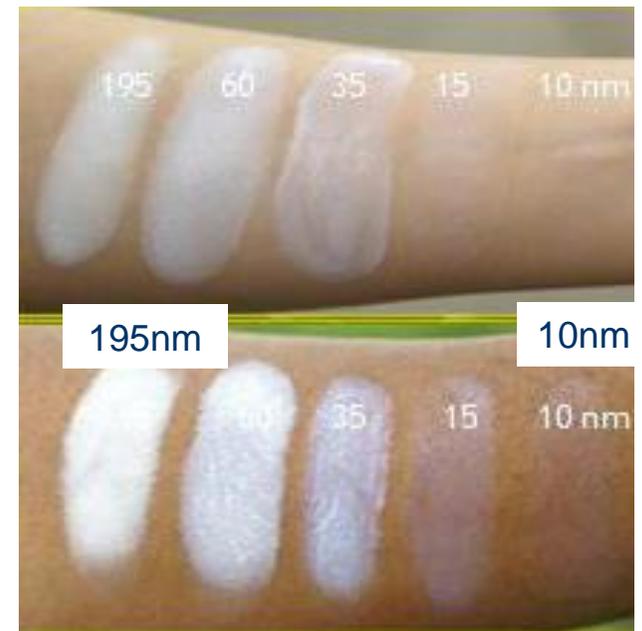
Selon le type de peau, on observe :

Particules de 195 nm => crème blanche.

Les nanos de dioxyde de titane de 195 nm diffusion de la lumière dans tous les sens => peau blanche.

Particules de 15 à 10 nm => crème transparente.

Si on diminue la taille des nanos de dioxyde de titane, elles absorbent encore les UV mais ne diffusent plus la lumière. Film de crème transparent.



Crème solaire sur 2 types de peaux.

Crèmes hydratantes. Crèmes anti-rides.

Liposomes (vésicules biodégradables avec double couche de phospholipides et d'un compartiment aqueux, 100 à 300 nm) pour principes actifs : vitamines C,E, autres.

Oxyde de zinc (ZnO) et silice (SiO₂) : capture enzymes qui dessèchent la peau.

Dioxyde de titane (TiO₂) : anti UV dans les crèmes de jour.

Silice et TiO₂ dans certains : fonds de teint, rouges à lèvres, mascara, vernis à ongles, crèmes colorantes...

Etiquetage des cosmétiques depuis juillet 2013 : « Nano » indiqué dans la composition.
Règlement Européen 1223/2009

INGREDIENTS: Aqua, Glycerin, Dibutyl Adipate, Cetearyl Alcohol, Propyl Dicaprylyl Carbonate, Sodium Acrylate/Sodium Acryloyldimethyl Tartrate, Phenoxyethanol, Dimethicone, Titanium Dioxide (Nano), Polyisobutylsebacate, Butyrospermum Parkii Butter, Palmitic Acid, Stearic Acid, Tocopheryl Acetate, EDTA, Parfum, Sodium Hydroxide, Sodium Anisate, Sodium Levulinate, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben, Hexylparaben, Benzylparaben, Methylchlorophyllin

Etiquetage pas encore effectif en 2021 pour tous les produits. Voir Avicenn

TiO₂ Dioxyde de titane (E 171) : alimentaire

Pigment de couleur blanche. Mélangé à d'autres colorants pour donner des couleurs intermédiaires. Blancheur des biscuits et gâteaux.
Blancheur du papier d'emballage alimentaire...

Pour donner du brillant : sur certains bonbons et confiseries. Par exemple M&M's, chewing-gums Trident, Mentos...

Pour la conservation des produits alimentaires.



Sous forme nanoparticules depuis quand? Brevets déposés en 1998.

AVICENN voir <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=NanoAlimentation>

INRS, Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise, ED 6174, juin 2014 (secteur agroali. p 17-18).

Agir pour l'Environnement 2016-2019.

Que Choisir février 2018, 50 millions de Consommateurs 2017.

Dioxyde de titane et urbanisme

Le dioxyde de titane de type **anatase est un catalyseur.**

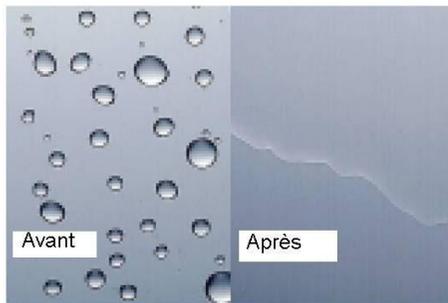
Réaction photochimique et catalytique en surface du dioxyde de titane TiO_2 qui ne se consomme pas. **TiO_2 (catalyseur) + UV + oxygène de l'air.**

Destruction des salissures organiques, des polluants gazeux COV de l'air.

Bétons, lasures, revêtements de murs, vitres autonettoyantes

➡ Les surfaces restent bien blanches et propres au cours du temps.

➡ Lessivage des sous-produits par l'eau de pluie.



Vitre.



Exemples : Roissy, Chambéry, Bordeaux, Rome ...

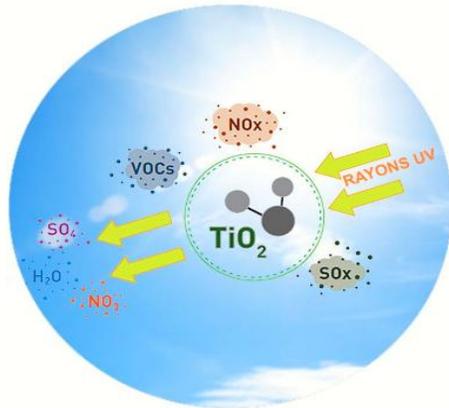
Vitres (verre anti-salissures) autonettoyantes.

Dioxyde de titane et tissus pour transports en commun



Avion, train, bus, tram ...

Société : AUNDE GROUP



IS-FRESH

Le tissu autonettoyant pour une purification permanente.



Purification par oxydation photocatalytique par les UV. Technologie seulement pour les velours destinés aux moyens de transport. **IS FRESH** = tissu autonettoyant pour une purification permanente. **TiO₂** Brochure TRAJET AUNDE. pdf



BREST-BUS



SYDNEY-METRO



PARIS IDFM-BUS



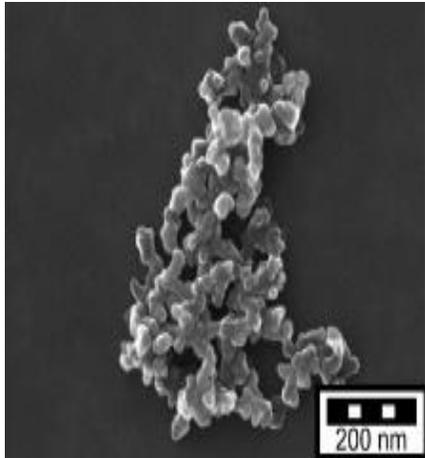
<http://textilestrajet.fr/innovations-textiles/21-is-fresh.html>

Nanosilices SiO₂ amorphes

Préparation : milieu liquide basse température ou gazeux haute température

Producteurs : Merck. Evonik.

Nano amorphe = NPs (petite taille ~ ou < 20 nm) forment des **agrégats** qui eux forment ensuite des **agglomérats**.



- **Anti-agglomérant pour produits en poudre** : agroalimentaire, engrais, lessive en poudre, médicaments, compléments alimentaires....

- **Résistance à l'usure, aux rayures** : pneumatiques, textiles, composites, peintures...

- **Planarisation, polissage** : électronique

- **Tenue des produits** : cosmétiques (rouge à lèvres)...

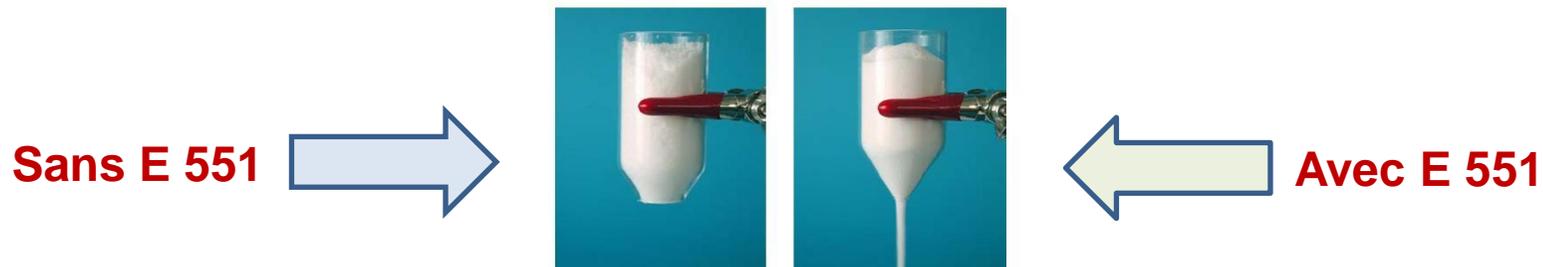
SiO₂ Silice anti-agglomérant (E 551). Alimentaire

Anti-agglomérant dans les produits en poudre : sel, poivre, paprika, oignon, ail, cacao, sucre, potages, boissons, tomate...

Silice pour la texture, plus homogène, plus onctueuse, dans certains plats surgelés, glaces, sauces lasagnes, nouilles instantanées, crèmes, pancakes, assaisonnement viande hachée et burritos...

(Silice Nano ~ 20-300 nm : Evonik).

Sous forme nanoparticules depuis quand? 50 ans? Silice amorphe, agrégats.



AVICENN voir <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=NanoAlimentation>

INRS, Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise, ED 6174, juin 2014 (secteur agroali. p 17-18).

Agir pour l'Environnement 2016-2021.

Que Choisir février 2018, 50 millions de Consommateurs 2017.

Nanosilices SiO₂ amorphes et pneumatiques

Historique

□ Depuis 1910, particules de noir de carbone (~ 100 à 500 nm) pour augmenter durée de vie des pneus.

Production industrielle de nanoparticules de noir de carbone la plus importante de toutes.

□ Maintenant et depuis 20 ans, **ajout de nano silice amorphe** (~ 50 à 300 nm)

Objectifs

- diminution des frottements
- moindre consommation essence

=> « Pneus Verts » *Energy Saver de Michelin*



Ag Nanoargent : antimicrobien, biocide

Matériaux en contact avec denrées alimentaires

Argent anti antimicrobien,

Dioxyde de titane anti-UV.

Emballages (films, boîtes...)

Argent : planche à découper...



leaf freshness test



PP film with nanosilver



PP film with without nanosilver

After 5 days



Electroménager et autres appareils domestiques. Argent

Aspirateur Samsung.

Réfrigérateur revêtement intérieur Daewoo, Sharp.

Sèche cheveux. Fer à friser.

Clavier ordinateur. Micros Sony...



Le Nanoargent est un biocide puissant (tue virus, bactéries)

Traitement des textiles :

chaussettes, culottes, vêtements, tissus...

»Sans odeur »

Textiles hospitaliers :

pansements (brûlés, diabétiques)

Cosmétiques : déodorants,

pâte dentifrice, crèmes

Eléments de climatiseurs (filtration)

Jouets enfants

Traitement des surfaces : couverts

robinets cuisines, salle de bains,

poussette enfants, bijoux, montres...

Produit désinfectant pour

hygiène féminine, sur les préservatifs...

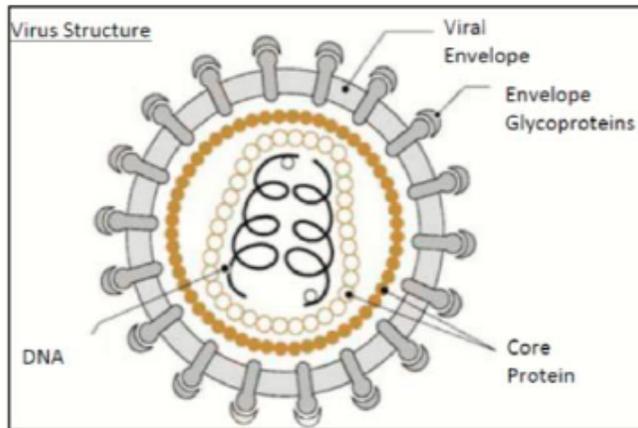


Argent et tissus pour transports en commun



Avion, train, bus, tram ...

Société : AUNDE GROUP



Le premier agent de notre solution détruit la carapace du virus puis les ions d'argent vont prendre le relais et détruire le cœur du virus entre 2 et 5 minutes.

Type produit : IS VIROPUR ANTI COVID

Apporte **une solution désinfectante et purifiante destinée aux sièges passagers, têtes, rideaux etc.**

Certifié ISO 18184 (antiviral) et ISO 20743 (anti-bactérie).

Masques anti Covid ! Bref historique 2021

23 février 2021 : Belgique. Retrait de masques contenant des **nanoparticules de TiO₂ et d'argent** suite au 1^{er} rapport « Sciensano ». Recommandé de *"ne pas utiliser de textiles contenant du dioxyde de titane dans la fabrication des masques buccaux"* et de ne *"pas utiliser les stocks de masques Avrox"*.

10 juin 2021 . France. Avis de la DGCCRF et l'ANSM aux opérateurs mettant sur le marché des masques chirurgicaux incorporant un nanomatériau...

Fin octobre 2021. Belgique. Suite étude Sciensano, des **(nano)particules de TiO₂** en quantités parfois très importantes dans les masques vendus en Belgique. Le relargage de ces particules n'a pas été mesuré expérimentalement et pourrait exister. Rappel : Dioxyde de titane EC Fev JO 2020 cancérogène de catégorie 2 par inhalation. CIRC 2006 2B cancérogène possible

2 novembre 2021 : Pays-Bas. Mise en garde sur les nanoparticules dans les masques car l'innocuité des masques buccaux aux allégations "anti-virales" et «anti-bactériennes» n'est pas démontrée. Substances trouvées : **le nano-argent, le nano-cuivre, le dioxyde de titane et le graphène.**

Sommaire

1. Introduction au nanomonde.

2. Les nanoparticules

- dioxyde de titane,
- silice
- argent

3. Conclusion



3- Conclusion : entre bénéfiques et risques

Certaines applications sont inutiles, opportunisme industriel? Risque pour l'environnement.

Toxicité des produits, pas toujours évaluée avant la mise sur le marché.

Travaux pour caractériser correctement les propriétés des nanoparticules utilisées. Tests de toxicité ont dû être adaptés.

Des études de toxicologie, d'écotoxicologie sont en cours, elles vont demander du temps!
C'est compliqué!

Prudence pour le consommateur, se tenir informé pour mieux choisir ses produits de consommation. Consulter les inventaires disponibles sur le net

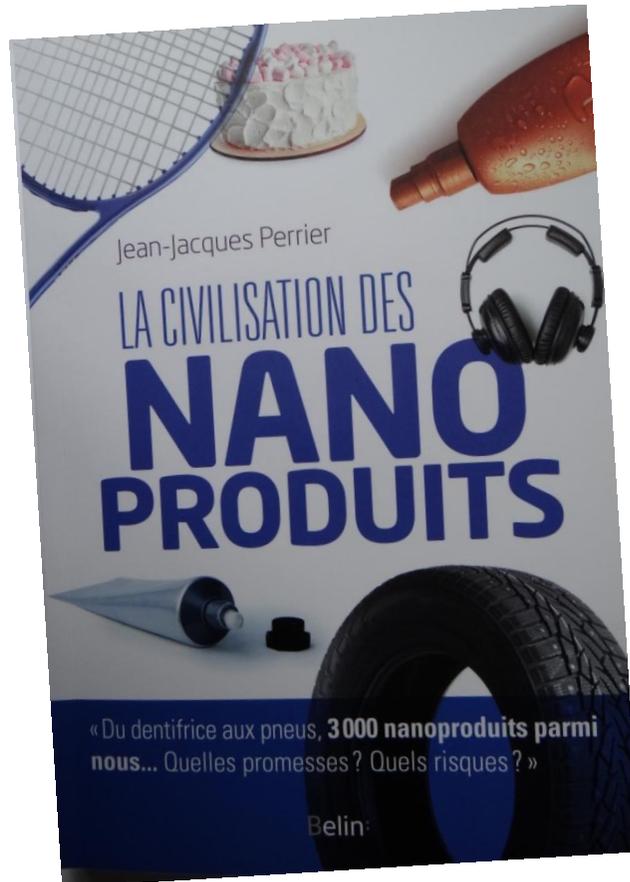
En 2021, 5224 produits dans inventaire européen suivant : <http://nanodb.dk/en>

9422 produits, 2797 compagnies, 64 pays ici : <http://product.statnano.com/>

La fabrication, l'utilisation des nanoparticules peuvent générer des **déchets** qui pourraient se retrouver dans les différents compartiments de l'environnement.

Des nanoparticules pourraient **peut être ainsi se retrouver dans nos assiettes par ce chemin!**

Documentation



**La civilisation des Nano-produits.
Jean-Jacques PERRIER. 2017.
Editions Belin.**



**Nanomatériaux et Risques pour
la Santé et l'Environnement.
Association AVICENN. 2016.
Editions Yves Michel.**