

PRODUCTION ET UTILISATION INDUSTRIELLE DES PARTICULES NANOSTRUCTURÉES

La caractérisation de l'exposition professionnelle aux nanoparticules au travers des secteurs d'activité et des populations de salariés concernées se justifie en raison du développement et des applications industrielles de ces nanoparticules.

Cet article fait le point sur les particules nanostructurées actuellement produites industriellement et sur celles appelées à un développement industriel important. Ainsi, après avoir précisé le périmètre de l'étude, un descriptif des principales particules nanostructurées est effectué : dioxyde de titane, noir de carbone, silice amorphe, alumines. Il aborde également les particules nanostructurées d'importance secondaire en termes de tonnage : terres rares ou émergentes telles que nanotubes de carbone ou nanoargiles. Pour l'ensemble de ces familles, une évaluation chiffrée du nombre de salariés exposés lors des opérations de fabrication a été réalisée et les secteurs d'utilisation potentielle précisés.

Aux États-Unis, la NanoInitiative définit les nanosciences et les nanotechnologies à des échelles atomiques, moléculaires et supra-moléculaires approximativement entre 1 et 100 nm afin de comprendre, créer et utiliser des nanomatériaux, des dispositifs et des systèmes possédant fondamentalement de nouvelles propriétés et fonctions du fait de leur petite taille. Cette définition est relayée en Grande-Bretagne par la Royal Society : « les nanotechnologies recouvrent la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes par un contrôle de la forme et de la taille exercé à l'échelle nanométrique » [1].

Pour appréhender les risques associés à ces nouvelles technologies et à leurs applications, de nombreuses initiatives et études ont émergées aux USA [2], en Grande-Bretagne [3], en France [4] et dans de nombreux pays industrialisés.

La prise en compte d'un risque chimique potentiel lié à la production et à l'utilisation de ces nanomatériaux

est à l'origine de cette étude de filière. Elle complète les nombreux travaux en ce domaine engagés par l'INRS [5]. Cet article s'intéresse aux particules nanostructurées (PN) qui sont définies, d'après la norme ISO TR27628, comme des particules dont les caractéristiques structurelles ont au moins une dimension inférieure à 100 nm. Cette dimension peut influencer leurs propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques. Par ailleurs, lorsqu'elles sont incluses ou encapsulées dans une matrice, les termes de nanomatériaux ou nanocomposites sont alors employés.

ÉTUDE DE FILIÈRE

CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉTUDE DE FILIÈRE

Utilisées comme matière première, les particules nanostructurées (PN) concernent potentiellement l'ensemble des produits sous forme de poudre.

- Nanoparticule
- Production
- Utilisation
- Exposition professionnelle
- France

► Bertrand HONNERT, Raymond VINCENT
INRS, département Métrologie des polluants

NANOSTRUCTURED PARTICLE PRODUCTION AND INDUSTRIAL USAGE

Nanoparticle development and industrial usage confirm the need to characterise occupational exposure to these particles via activity sectors and potentially concerned employee populations.

This study reviews both nanostructured particles currently produced on an industrial scale and those destined for extensive industrial development. Detailing of study parameters therefore precedes description of the principal nanostructured particles: titanium dioxide, carbon black, amorphous silica, and alumina. The study also explores nanostructured particles of secondary importance quantitative terms: rare earth or emerging carbon nanotube or nanoclay particles. Quantitative evaluation of employee numbers potentially exposed during particle production operations has been undertaken and sectors of potential usage have been detailed for all the above nanoparticle families.

- Nanoparticule
- Production
- Usage
- Occupational exposure
- France

Et, du fait des propriétés qu'elles développent, un grand nombre de secteurs industriels.

Aussi, le but de cette étude de filière Nanoparticules-Nanotechnologie est de fournir un état des lieux le plus ciblé possible sur :

- les agents chimiques concernés ;
- les secteurs d'activité ;
- le nombre de salariés impliqués ;
- les procédés mis en œuvre ;
- l'évaluation des risques ;
- les enjeux pour la prévention.

La méthodologie retenue pour collecter les informations a été la suivante :

- réalisation d'une bibliographie générale, par composé et par secteur d'utilisation. Celle-ci a été faite au travers d'ouvrages scientifiques, de thèses, de revues scientifiques, de revues professionnelles spécialisées et de la consultation de site internet de producteurs industriels ;

- consultation de bases de données spécialisées des Douanes, de l'Insee ;

- rencontres ou entretiens téléphoniques avec des experts de centres techniques ou des membres de syndicats professionnels ;

- participation à des séminaires spécialisés ;

- visites de plusieurs sites de production industrielle.

PÉRIMÈTRE DE L'ÉTUDE

Particules nanostructurées

À partir de leur émission dans l'atmosphère, une classification des PN a été établie suivant :

- un mode de dispersion **primaire** : il est le fait d'un procédé dans lequel la matière première ou le produit fini sont nanostructurés. Les PN émises sont dues à l'élaboration ou à la manipulation de produits manufacturés ;

- un mode de dispersion **secondaire** : il est le fait d'une dégradation de matériau au cours d'un procédé mécanique ou thermique. La génération de ce produit de dégradation est à l'origine de la dispersion rencontrée. Le spectre des particules émises est plus large que précédemment et comprend, à côté d'une population de particules de taille micronique, des nanoparticules.

Notre étude de filière a concerné exclusivement les PN produites, utilisées ou recyclées à partir de procédés susceptibles de soumettre les opérateurs à une dispersion de type primaire.

Le *Tableau 1* fait le lien entre le périmètre de notre étude, les études toxicologiques et quelques exemples de sources d'émission primaires et secondaires.

Nanotechnologies

Les nanotechnologies désignent essentiellement les procédés industriels basés sur les technologies du vide avec, notamment, les techniques de dépôts PVD (Physical Vapor Deposition) et CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces technologies ne mettent pas directement en œuvre des PN puisque les dépôts sont réalisés à partir de la décomposition de gaz pour la CVD et de la sublimation de structure solide pour la PVD.

Ces techniques de dépôts sous vide s'apparentent à des traitements de surface et se sont très souvent substituées aux techniques traditionnelles préexistantes de dépôts par électrolyse. Elles sont maintenant communément utilisées dans les secteurs de la lunetterie et de l'horlogerie pour protéger [7] et décorer les pièces produites après l'avoir été dans le secteur de la mécanique de précision. Leur succès est dû à la dureté très importante des dépôts obtenus en regard des revêtements traditionnels. Dans le secteur de la micro électronique, elles sont à la base de la fabrication des processeurs, pour réaliser des couches de dépôts successifs par utilisation des techniques de masquage de zone (photolithographie).

L'utilisation de ces techniques pour la production de PN n'est, à notre connaissance, que le fait de pilote de production dans des laboratoires de recherche. Les procédés de production industrielle de PN font appel, quant à eux, au génie chimique.

TABLEAU 1

Classification des types d'émission Classification of emission types

Type d'émission	Études Toxicologiques	Origine de la source d'émission des nanoparticules	Équivalent Anglo saxon [6]
Primaire	Menées à l'échelle micronique	Fabrication et utilisation de Noir de carbone, Oxyde de titane, Fumée de Silice, Fumée d'alumine, Pigments (autres)	Bulk nanoparticules
	Inexistantes, partielles ou en cours de discussion à l'échelle submicronique	Fabrication de Catalyseurs, Céramique Techniques Fabrication et utilisation de Nanoargile, Nanotubes de carbones, Nanocristaux céramiques ou métalliques, Principes actifs	Engineered nanoparticules
Secondaire	Menées à l'échelle micronique	Oxyde de Fer, de Cuivre, d'Aluminium, de Chrome, de Zinc ...issue de : Procédés industriels (Four de fusion, Broyage...), Usinage de métaux (soudage, gougeage, découpe à chaud, rectification à sec...) Traitement de surface (galvanisation, projection de métal à chaud), Suie de moteur thermique	Incidental nanoparticules

Cependant, ces techniques de dépôts sous vide peuvent générer des PN à côté des cibles et des structures d'accrochage des pièces à traiter et ces particules doivent être éliminées après un certain nombre de cycles de production sous peine de contaminer les dépôts. Elles ne peuvent être valorisées en tant que tel, elles sont considérées comme un déchet et apparaissent comme des PN secondaires suivant la terminologie que nous avons adoptée. Elles se trouvent en dehors du périmètre de notre étude et ne seront pas prises en compte dans ce travail. A contrario, ce type d'activité sera examiné au titre de l'utilisation de PN lors de la préparation des pièces qui exige un état de surface tel qu'il nécessite un ponçage d'extrême surface avec une suspension de PN (alumine, silice).

Il n'en demeure pas moins que ces nanotechnologies présentent un *risque chimique* important qui peut se manifester par l'utilisation ou le rejet de gaz hautement toxique. Ainsi, de la phosphine peut être utilisée pour le dopage en phosphore de couche déposée sur le silicium. De l'acide fluorhydrique est rejeté lors du dépôt CVD de tungstène métallique dans la réaction de réduction par l'hydrogène de l'hexafluorure de tungstène. De même, la préparation des pièces métalliques avant les dépôts fait généralement appel à des opérations classiques de traitement de surface telles que le dégraissage alcalin et le décapage acide qui émettent des aérosols qu'il est nécessaire de capter. Ces risques sont connus des industries qui mettent en œuvre de tels procédés.

CLASSIFICATION DES PN

Les PN fabriquées et utilisées rentrent dans la famille des composés minéraux et sont majoritairement issues de l'industrie minérale. Seuls les latex, composés organiques utilisés dans la polymérisation par émulsion, font exception.

Les éléments métalliques utilisés pour la réalisation de nanopoudres se présentent rarement sous leur degré d'oxydation zéro et se trouvent principalement sous forme d'oxyde, de carbure... Cet état renforce leur caractère réfractaire et les classe dans la catégorie des céramiques.

Les produits céramiques sont constitués de deux catégories :

■ les céramiques oxydes parmi lesquelles on peut citer les oxydes d'aluminium Al_2O_3 , de silicium SiO_2 , de zirconium ZrO_2 partiellement ou totalement stabilisés, de titane TiO_2 , de magnésium MgO ... celles à base de structure spinelle $MgAl_2O_4$ ou perovskite $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$;

■ les céramiques non-oxydes comprenant l'ensemble des composés réfractaires ainsi que les carbures tels les carbure de tungstène WC, carbure de zirconium ZrC , cermet de type WC/Co ou $Cr_3C_2/NiCr$; nitrures tels le nitrure d'aluminium AlN ... ; borures tels le borure de carbone B_4C ... Cette liste peut être étendue au carbone et à ses dérivés : graphite aggloméré, pyrocarbone. Les éléments chimiques sont fortement liés entre eux dans leur réseau cristallin ce qui leur confère des propriétés réfractaires telles que température de fusion élevée, grande dureté...

Les poudres céramiques s'obtiennent par deux procédés : l'un, par voie sèche, incluant les techniques de calcination, de pyrolyse et de broyage mécanique ; le second par voie humide faisant appel à des procédés de chimie tels que sol-gel, précipitation ou co-précipitation à partir d'une solution.

Sous forme de matériaux pulvérulents, elles peuvent être utilisées :

■ brutes, pour servir de matières abrasives, de pigments, de catalyseurs ou de préparation pour projection thermique ;

■ frittées, pour réaliser des pièces massives. Le domaine d'application détermine deux familles :

- les *céramiques structurales*, pour les composants soumis à des températures élevées et des milieux hostiles : pièces d'usure, outils de coupe, filières, poinçons, pièces mécaniques de l'aéronautique (propulseur, aubes de turbine), prothèses biomédicales, matériaux d'enrobage des combustibles nucléaires ;

- les *céramiques fonctionnelles*, pour celles qui présentent une propriété physique remarquable : la ferroélectricité (polarisation spontanée quand le composant est chauffé à une certaine température) et la piézoélectricité (production d'un courant quand le composant est soumis à une contrainte). Elles sont utilisées dans différents systèmes électroactifs tels que les capteurs électro-

coustiques, les capteurs de vibration, les résistances chauffantes. La conductivité ionique permet des développements dans les piles à combustible, la catalyse et comme électrolyte solide dans des capteurs de gaz (O_2 , Cl_2 ...).

Sous forme de revêtement par dépôts en couches minces, les céramiques constituent un traitement de surface qui protège le substrat de la corrosion ou de la température ou qui lui permettent de constituer une couche active. Elles sont élaborées à partir des techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et dépôts chimiques en phase vapeur (CVD). La projection thermique constitue le cas limite de ces dépôts en couches minces.

PRINCIPAUX TYPES DE PN FABRIQUÉS EN FRANCE

Une typologie des PN peut être réalisée à partir des tonnages produits et de leur ancienneté d'apparition sur le marché. Il apparaît que la silice, l'alumine, le noir de carbone, le dioxyde de titane et les nanoargiles constituent un groupe de tête qui se caractérise par des productions de plusieurs dizaines de milliers de tonnes. Viennent ensuite les métaux, les *Cernets* (métaux céramique), les terres rares et les NTC (nanotubes de carbone) pour plusieurs centaines de tonnes. La production des autres PN est plus confidentielle.

DIOXYDE DE TITANE

Dioxyde de titane pigmentaire

La production est assurée à partir de deux procédés :

■ le procédé au chlore réalisé à partir d'une carbochloration d'un minerai riche en TiO_2 qui fournit la structure rutile ;

■ le procédé au sulfate réalisé à partir d'une attaque à chaud par H_2SO_4 il fournit les structures anatase ou rutile.

La production française est voisine de 240 000 t. Elle est élaborée exclusivement à partir du procédé sulfate sur trois sites par deux producteurs.

Son indice de réfraction et son pouvoir couvrant en font un pigment massivement utilisé dans les peintures, les mélanges-maîtres de l'industrie plastique, les solutions de bains de couchage de l'industrie papetière à des pourcentages atteignant respectivement 57 %, 13 % et 12 % de la consommation en TiO_2 [8].

Sous forme de titanate de baryum (BaTiO_3) qui est une céramique ayant les propriétés d'une thermistance, elle est utilisée dans les petits appareillages électroménagers : la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant lorsque la température est atteinte.

À des tonnages moins importants, le TiO_2 est utilisé par l'industrie des cosmétiques comme écran solaire pour ses propriétés optiques d'absorption des UV en complément de ZnO qui y est intégré pour ses propriétés réfléchissantes.

L'industrie pharmaceutique l'utilise comme support de certains de ces principes actifs à raison d'1 à 2 % en masse et l'industrie agroalimentaire sous sa forme rutilite et anatase comme additif alimentaire (E171) [9]. Enfin, il apparaît comme constituant de l'enrobage des baguettes de soudure à l'arc.

La taille des particules utilisées est variable, suivant le secteur concerné, de 150 à 400 nm en tant que pigment ou opacifiant dans l'industrie de la peinture et des plastiques, ce qui la place en limite supérieure des diamètres des particules ultrafines.

Dioxyde de titane nanométrique

Production

La production industrielle française est assurée par un seul site et concerne 270 personnes. Cette élaboration a lieu sur des lignes parallèles à celles du dioxyde de titane pigmentaire « traditionnel », depuis 1997 (cf. Figure 1). Sur ce site, la quantité avoisine 10 000 tonnes pour le nanométrique contre 20 000 tonnes pour le pigmentaire. Cette proportion devrait s'inverser dans les années à venir. Actuellement, 90 % de la production est exportée. Seule la variété cristallographique anatase, point fort du procédé sulfate, est fabriquée (cf. Figure 2).

Deux nuances principales sont commercialisées, l'une constituée de TiO_2

FIGURE 1

Circuit de production du TiO_2 TiO₂ production flowchart

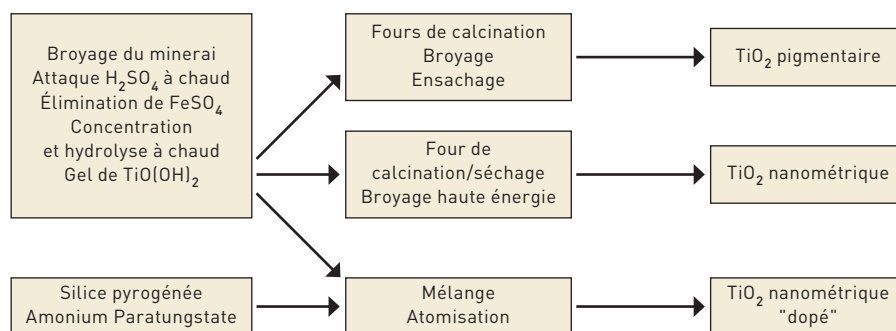
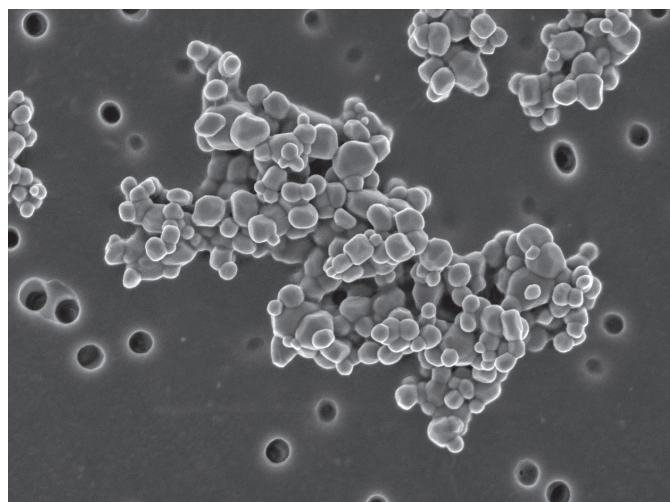


FIGURE 2

Échantillon dioxyde de titane, cliché MEB INRS, grandissement x 100 000 TiO₂ sample: INRS SEM image, magnification x 100,000



© Olivier Rastoix / INRS.

pur, l'autre de TiO_2 « dopé ». Ce dopage est effectué par ajout de silice amorphe pyrogénée sous forme de poudre (SiO_2 nanométrique, 500 t/an) et d'oxyde de tungstène (WO_3) sous forme de sels d'ammonium paratungstate.

Au sortir des deux voies de synthèse, la poudre nanométrique est conditionnée en big bags d'un poids compris entre 500 et 600 kg pour l'expédition vers les clients. Un reconditionnement est possible par mise en suspension dans un liquide (slurry) ou par déversement des big bags dans des silos mobiles.

L'utilisation la plus importante découle de sa capacité à absorber les UV du fait de son caractère semi-conducteur sous la forme anatase. Le

passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible par récupération de l'énergie de la longueur d'onde des rayons UV. Les électrons et les trous formés vont initier des réactions d'oxydation ou de réduction avec les molécules en contact. Ce phénomène peut être amplifié par l'association avec des composés tels que WO_3 , ZnO qui absorbent le rayonnement dans le visible.

Trois applications sont actuellement développées, elles concernent l'architecture, la cosmétique et l'épuration d'air.

▣ Architecture

Dans le secteur du bâtiment et des travaux publics, l'incorporation de TiO_2

nanométrique est effectuée lors de la réalisation de façades autonettoyantes : les salissures qui se fixent à la surface sont désolidarisées de celle-ci par l'action oxydante du TiO_2 et ensuite éliminées avec l'eau de pluie ou par arrosage [10]. Ces façades peuvent être réalisées dans la masse ou par recouvrement d'un mur traditionnel par un enduit chargé de TiO_2 .

Une autre application concerne le mobilier urbain préfabriqué en béton (pavé, murs antibruits...). Le dioxyde de titane décomposerait en azote, dioxyde de carbone et eau, les composés rejetés par la circulation automobile (NO_x , benzène...). Dans ces unités de préfabrication, l'incorporation du TiO_2 peut également se faire dans la masse ou dans une couche superficielle.

L'incorporation de TiO_2 dans le ciment se fait à raison de 1 % en masse, elle est réalisée après le clincker pour éviter la transformation de l'anatase en rutile. Il peut être incorporé directement sur les chantiers et permet d'ajuster la composition du ciment dans les centrales à béton fixes installées chez les pré-fabricants.

En France, la filiale d'un cimentier réalise ce type de produits et fabrique le ciment adjuvanté prêt à l'emploi. Il est conditionné en sacs, en big bags ou en silos mobiles en direction des centrales à béton des pré-fabricants.

La production en phase de démarrage est actuellement de l'ordre de 1 000 tonnes de ciment.

■ Cosmétique

L'incorporation de nanoparticules de TiO_2 dans les crèmes solaires permet une protection contre les UV, l'adjonction de particule de ZnO accentue la protection. Etant de taille nanométrique les deux deviennent transparents à la lumière visible et ne laissent pas apparaître de traînée blanchâtre sur la peau.

L'ensemble des groupes cosmétiques français propose et formule des crèmes à base de nanoparticules de TiO_2 [11]. L'un d'eux nous a indiqué faire une consommation de 50 tonnes à l'année d'une nuance fabriquée à l'étranger. Par ailleurs, si l'incorporation des nanoparticules dans les crèmes peut se faire à partir de suspension ou slurry, elle reste majoritairement incorporée sous forme pulvérulente.

■ Épuration

Une application en fort développement joue sur les propriétés photocatalytiques du matériau pour éliminer les odeurs ou épurer l'air par destruction des COV [12]. Les tonnages produits en France, destinés à cette application, sont, à ce jour, inférieurs à la dizaine de tonnes.

Dans ce cas, le TiO_2 est activé par l'action d'un rayonnement UV artificiel et produit les radicaux qui vont décomposer les éléments organiques en sous-produits : H_2O , CO_2 ou autres produits inodores.

La réalisation du média photocatalytique est effectuée à partir de l'association d'un non tissé inorganique - la laine de verre - sur lequel est déposé le TiO_2 . Du papier a également été utilisé comme support et le TiO_2 y est fixé à l'aide d'un liant inorganique.

La laine de verre est fabriquée sur place, le TiO_2 déposé à partir d'une suspension liquide contenant le liant, la fixation devient effective après un passage dans un four. La nappe ainsi constituée est ensuite découpée au gabarit final de l'épurateur. Deux industriels élaborent ce type de produits.

Ces épurateurs sont destinés à être embarqués dans des automobiles ou des avions ou à poste fixe pour améliorer la qualité de l'air dans des bureaux, des débits de boisson, des hôpitaux...

Ils sont actuellement proposés par de nombreux équipementiers.

La catalyse thermique classique utilise le TiO_2 pour épurer les gaz de combustion. On le retrouve dans les filtres à particules de moteur de camion, de bus, d'engins de chantier. De même, il est utilisé comme support de catalyseur pour la réduction des NO_x dans l'industrie chimique de fabrication d'acide nitrique (V_2O_5 sur TiO_2) et pour l'oxydation du CO en CO_2 dans les gaz de combustion de chaudière à charbon (Au sur TiO_2). Ce sont les principales utilisations du TiO_2 actuellement en France. Son utilisation dans les pots catalytiques de moteur à essence est fortement concurrencée par l'alumine.

SILICE

Généralités

En préambule, il faut signaler les ambiguïtés dans la classification des silices et, notamment, la présence de « faux amis » entre les désignations anglaises et françaises. Ainsi, le terme anglais « fumed » peut être utilisé indifféremment pour désigner la fumée de silice ou la silice pyrogénée.

La silice (SiO_2) utilisée actuellement provient des deux sources principales : la silice naturelle et la silice synthétique. La première est issue de l'extraction de gisement de roche particulière la diatomite ; la seconde est élaborée à partir de matières premières diverses : $SiCl_4$, Silicate de Sodium, SiO_2 . Une troisième source est constituée par les fumées de silice qui sont un sous-produit issu de l'industrie de fabrication des ferrosilicium et du silicium.

Ces produits diffèrent tant du point de vue de leurs tailles que de leurs surfaces spécifiques ce qui leur confèrent des applications très variées et qui les met en concurrence en fonction du rapport coût/performance du produit attendu.

Silice naturelle

De par son caractère amorphe, la silice naturelle, constituée de terre de diatomée, est considérée comme faiblement toxique. Elle peut cependant contenir des impuretés, de l'ordre de quelques %, qui présentent un caractère cristallin marqué telle que cristobalite ou quartz [13]. Sa valorisation en semi-produit, hors de la carrière d'extraction, la modifie profondément : une phase de calcination amène à un taux de cristallisation voisin de 50 % et une phase de broyage à une granulométrie, proche de celles des particules ultrafines ($0,75\mu$), les place en limite des dimensions retenues pour les nanomatériaux.

■ Fabrication

Avec 200 000 t produites, la France en est le 2^{ème} producteur mondial. Cette production a lieu sur deux sites d'extraction et concerne une centaine de salariés.

■ Utilisation

En tant que produit semi-fini, les terres de diatomées sont utilisées comme agent de filtration. En les recon-

ditionnant et en affinant leur granulométrie par sélection, elles sont utilisées comme charge pour peintures, support de catalyseur, support de chromatographie, abrasif doux (automobile, pâte dentifrice, savon...) et agent de filtration des liquides dans l'industrie agroalimentaire, chimique, pharmaceutique...

Silice synthétique

La silice synthétique est élaborée à partir de deux procédés industriels : par voie humide et par voie sèche. À l'issue de son élaboration par l'une ou l'autre voie, elle peut faire l'objet d'un post-traitement visant à modifier sa surface par greffage chimique ou par enrobage. D'une manière générale, les paramètres de fabrication tels que la température, le pH, la concentration des substrats, le temps de réaction agissent sur l'état de surface et le broyage contrôle la granulométrie.

Seuls trois types de silice synthétique sont élaborés en France : la silice précipitée, la silice pyrogénée et les fumées de silice.

Silice précipitée

Elle est obtenue en voie humide par action d'un acide sur une solution de silicate de sodium à un pH neutre ou basique.

Le procédé comprend des étapes de précipitation, filtration, lavage, séchage, broyage et, éventuellement, densification. Le procédé tend à être continu.

■ Production

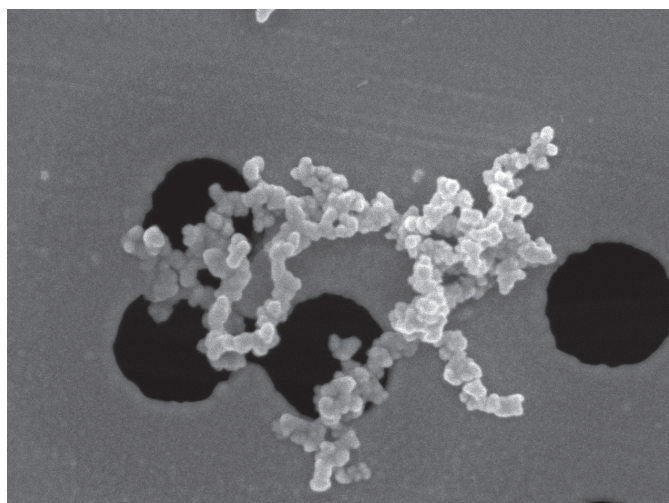
Deux sites de capacités de production très différentes élaborent un tonnage supérieur à 100 000 tonnes, le personnel des deux sites avoisine 300 personnes.

■ Utilisation

L'utilisation principale est le renforcement des caoutchoucs : les pneumatiques (en association avec le noir de carbone 50/50), les semelles de chaussures, les pièces techniques en caoutchouc (fil et câbles). Dans l'industrie agroalimentaire, elles sont utilisées comme support de vitamines, d'acidifiant, d'agent anti-mottant. L'industrie de la peinture l'utilise comme agent matant, le secteur des pâtes dentifrice pour son caractère d'épaississant et d'abrasif doux.

FIGURE 3

Échantillon silice pyrogénée, cliché MEB INRS, grandissement x 230 000
Fumed silica sample: INRS SEM image, magnification x 230,000



© Olivier Rastoix / INRS.

Silice Pyrogénée

Elle est obtenue par hydrolyse de SiCl_4 à haute température (1 000°C)

Ce procédé produit des silices d'autant plus pures que le mélange gazeux est homogène. Il en résulte une distribution des particules en diamètre relativement étroite, ce qui est un moyen de contrôler la taille des nanopoudres (cf. Figure 3). Le procédé est de type continu.

■ Production

Un seul site est actif en France, sa capacité de production est comprise entre 5 à 10 000 t/an. L'unité de production emploie une trentaine de personnes.

■ Utilisation

Dans l'industrie des caoutchoucs, les silices pyrogénées sont utilisées pour renforcer les caoutchoucs silicones et améliorer la thixotropie des mastics de silicone.

Dans l'industrie de la peinture, son emploi empêche la sédimentation de certains composants.

L'industrie pharmaceutique l'utilise comme support de principe actif ou comme excipient.

Son pourcentage massique varie de quelques % dans les médicaments à des

valeurs voisines de 40 % dans les silicones vulcanisés à chaud.

Fumées de Silice

Les fumées de silice sont un sous-produit de la fabrication du silicium ou de différents alliages de ferro-silicium. Elles sont produites lors de la réduction d'un quartz très pur par du charbon dans un four à arc à la température de 2 000°C [14].

Des vapeurs de SiO se condensent et s'oxydent à la sortie de four sous forme de micro sphères de SiO_2 d'un diamètre moyen d'environ 100 nm. Une proportion d'une tonne de fumée de silice est produite pour quatre tonnes de ferro-silicium produites.

Il existe deux types de fumées de silice : la microsilice A et la microsilice A NDST (non densifiée). La densification agglomère les nanoparticules qui se fractionnent à nouveau lors de leur utilisation ultérieure.

■ Production

Elle est assurée par quatre sites élaborant des alliages de ferro-silicium et par quatre sites élaborant du silicium. La capacité totale de production est inférieure à 80 000 tonnes. Sur l'ensemble des sites, le personnel affecté aux différentes opérations de métallurgie est voisin de 1 000.

■ Utilisation

Dans un premier temps mises en décharge, ces particules sont maintenant valorisées, densifiées ou non, comme ajout dans les réfractaires ou dans les ciments. Pour ces derniers, elles réagissent activement avec la chaux libérée pour former des silicates de chaux hydratés.

Leur incorporation dans le béton améliore la résistance à la compression (béton haute résistance), au phénomène de gel dégel, à la pénétration des ions chlore. Dans le béton projeté, elles ont des effets positifs sur l'épaisseur de la couche déposée et le rebond.

Elles sont incorporées à raison de 5 à 10 % en masse dans les ciments en sortie des clinckers de cimenterie ou manuellement, sur les chantiers, à partir d'un conditionnement en sac. Cette utilisation représente une quantité de silice inférieure à 60 000 tonnes.

Seule une cimenterie française élabore une nuance à 7 % de silice. Il s'agit d'une production parmi sept autres nuances de ciment élaborées sur le site. Par ailleurs, l'industrie cimentière élabore 225 produits différents.

Le ciment est destiné aux centrales à béton, sédentaires (unité de fabrication d'éléments préfabriqués) ou mobiles (chantier de grands travaux).

La livraison de la matière première, fumée de silice ou du produit semi-fini se fait suivant trois modes connus : sac, big bag ou silo mobile en fonction de l'utilisation par le client sur chantier, sur centrale à béton ou dans un atelier d'usine.

NANOARGILES

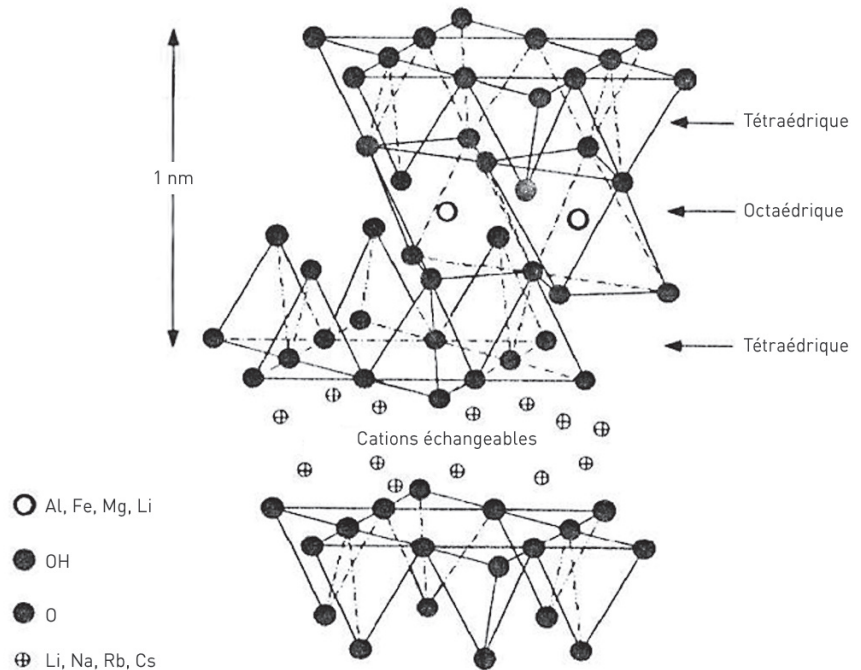
Généralités

■ Les phyllosilicates

Ce sont des silicoaluminates formés d'unités de base constituées d'un empilement de couches tétraédriques T d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques O composées d'oxygène et d'hydroxyde avec des ions Al ou Mg au centre. L'empilement peut être de deux sortes TO ou TOT (smectite ou illite). Ces unités de base appelées « feuillet » présentent une structure infinie bi-dimensionnelle.

FIGURE 4

Structure d'argile reproduite à partir du Handbook of Clay Science
Clay structure reproduced from the Handbook of Clay Science



Par ailleurs, les phyllosilicates traditionnellement issus de l'extraction en carrière, peuvent être produits de façon synthétique en mélangeant les bases chimiques entre elles : c'est le cas de la laponite. La montmorillonite, fréquemment citée, est un phyllosilicate traditionnel de type TOT dérivant de la pyrophyllite $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$. La substitution d'atomes d'Al par des atomes divalents entraîne un déficit de charge. Ce dernier est comblé par la présence de cations compensateurs C dans l'espace interfeuillet. Pour la montmorillonite de composition $[Al_{2-x}Mx_{(2x)}Si_4O_{10}(OH)_2]$, x/n C^{n+} , C peut être Li, Na (montmorillonite sodique), Ca (montmorillonite calcique), Mg... (cf. Figure 4).

Constitution dimensionnelle de la structure d'une argile :

■ le feuillet, caractérisé par une surface spécifique et un coefficient de forme élevé : $700 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 1 nm d'épaisseur et 500 à 700 nm de dimension latérale ;

■ la particule primaire, provenant de l'association de 5 à 10 feuillets soit de 8 à 10 nm, épaisseur constante quelle que soit la distance interfoliaire ;

■ l'agrégat, entité à l'échelle supérieure dont la taille varie de 1 à 30 μm .

À l'état naturel, la montmorillonite présente un caractère hydrophile marqué du fait de ses ions compensateurs hydratés. Sa dispersion dans une matrice polymère oblige à modifier cette caractéristique qui est réalisée par échange avec des cations de compensation, généralement des alkyls ammonium. À l'issue de cette réaction d'échange cationique en milieu liquide, la montmorillonite présente un caractère organophile. Cette opération se décompose en opérations unitaires de dissolution, mélange, filtration, lavage, centrifugation, séchage sous vide.

Production

La fabrication est exclusivement réalisée à l'étranger, deux fabricants, allemand et américain, se partagent le marché.

Un site français de production de nanoargiles est actuellement en développement. Une production de l'ordre de 100 tonnes est prévue pour 2007. Une cinquantaine de personnes travaillent sur ce site.

Des productions de nanoargiles de synthèse sont réalisées dans des laboratoires universitaires. Ces productions sont réalisées à partir de mélange de silice pyrogénée, d'alumine hydratée,

de fluorure de sodium et d'acide fluorhydrique en milieu liquide. La minéralisation est suivie d'un séjour en autoclave et d'un étuvage. L'argile obtenue est exempte des impuretés qui limitent la transparence des polymères utilisés dans l'emballage.

Utilisation

L'usage des polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène dans l'emballage, présente, pour un faible coût, un bon compromis entre tenue mécanique et barrière au gaz. Cependant, ce type de polymère voit ses propriétés de rigidité diminuer avec la température. L'emploi de polymères techniques coûteux ou l'ajout de renforts de taille micronique permet de compenser ce défaut. Ces derniers sont des minéraux bruts (talc, carbonate de calcium...) ou manufacturés (fibre de verre ou de carbone) mis en œuvre avec des compatibilisants. Ces ajouts induisent une augmentation de poids non négligeable du composite final.

L'utilisation de nanocharges lamellaires à hauteur de 5 à 10 % permet l'obtention de nanocomposites de faible coût de fabrication qui n'induisent qu'une surcharge légère au produit final. L'incorporation des nanoargiles se fait par la voie traditionnelle de l'état fondu : les nanocharges sont introduites dans l'extrudeuse avec les autres composants (matrice polymère et compatibilisant) ou au cours de la transformation après que ces derniers soient fondus [15].

À ce gain de poids s'ajoute un effet barrière qui se manifeste par une diminution de la perméabilité au gaz tels que l'air ou la vapeur d'eau, sans que la transparence des matériaux en soit affectée.

Toutes les améliorations des propriétés des composites sont mises à profit dans l'industrie de l'emballage (barrière, transparence), de l'automobile (rigidité, légèreté), de la câblerie (anti-feu)... Pour ce faire, elles sont introduites dans des mélanges-maîtres. L'utilisation des nanoargiles pour les propriétés de renfort ou de retardateur de flamme des polymères doivent être étendues à l'imprimabilité du papier. Leur incorporation est envisagée dans les bains de couchage de l'industrie papetière.

De même, il faut prendre en compte leurs utilisations pour des propriétés de

service où elles n'interviennent qu'à un état transitoire de l'élaboration de certains produits. C'est notamment le cas pour réguler les vitesses d'extrusion de l'alimentation pour bétail ou pour faciliter l'aptitude à l'ensachage des poudres (anti-mottant) dans l'industrie agroalimentaire.

NANOTUBES DE CARBONE (NTC)

Généralités

Depuis leur découverte dans les années 90, les propriétés exceptionnelles des NTC (mécaniques, électriques, thermiques et chimiques) n'ont cessé de donner lieu à des travaux de recherche.

Deux catégories sont habituellement distinguées : les nanotubes mono-feuillet/parois (SWNTC, Single Wall NanoTube) et les nanotubes multi-feuillets/parois (MWNTC, Multi Wall NanoTube). Les SWNTC peuvent avoir des propriétés métalliques ou semi-conductrices différentes suivant l'orientation du maillage des hexagones par rapport à l'axe du nanotube et leur diamètre. Les MWNTC, constitués d'un emboîtement de plusieurs cylindres coaxiaux, présentent essentiellement un caractère métallique, la conduction de courant se produisant par le cylindre extérieur [16]. Les fullerènes, qui s'apparentent à cette catégorie, se présentent sous la forme de sphère de carbone et ne connaissent pas le même degré de développement industriel que les nanotubes de carbone.

Production

Schématiquement, les procédés peuvent être divisés en deux catégories à partir des températures mises en jeu :

■ les procédés haute température de 1 000 à 4 000 °C par arc électrique ou ablation laser, font appel à des dépôts de vapeur par voie physique (Physical Vapor Deposition, PVD) ;

■ les procédés basse température inférieurs à 1 000 °C font appel à des dépôts de vapeur par voie chimique (Chemical Vapor Deposition, CVD).

Pour la première catégorie, du graphite est sublimé par une décharge électrique ou par l'action d'un faisceau laser. Les vapeurs sont condensées sur une cible. Il s'agit d'un procédé dis-

continu, le réacteur étant arrêté pour l'introduction de la matière première et la récupération des NTC. C'est actuellement la voie privilégiée pour produire des SWNT.

Pour la seconde catégorie, une source de carbone (CO, CH₄, acétylène, benzène) est introduite sous forme gazeuse dans un four. Des catalyseurs constitués de nanoparticules métalliques (Fe, Co, Ni, Mo, Cu) décomposent le gaz et amorcent la croissance des NTC. Deux productions sont envisageables :

■ un procédé continu dans lequel catalyseurs et les gaz sont introduits et extraits d'un four vertical. Les NTC se forment au cours de la progression du catalyseur dans le four ;

■ un procédé séquentiel à partir d'un four horizontal dans lequel la croissance des NTC est réalisée à la surface d'un substrat sur laquelle sont dispersées les nanoparticules de catalyseur.

Une purification peut être effectuée à l'issue de la production. Deux méthodes sont possibles pour extraire les NTC de leur suie : l'une, chimique, combine attaque acide et traitement thermique oxydant ; l'autre, physique, utilise le principe de la filtration tangentielle.

Concernant les SWNT, les capacités de production sont de l'ordre de quelques grammes à plusieurs dizaines de kg par jour. À ce jour, la capacité maximale est réalisée par une entreprise américaine avec 40 kg/jour, à partir d'une technologie CVD et d'un mélange gazeux Fe(CO)₅/CO (procédé HiPCO). La production française de cette catégorie de NTC est assurée par des laboratoires de recherche universitaire. Plusieurs sites sont équipés de structures pouvant produire des quantités de l'ordre de la dizaine de grammes à partir de procédé similaire de type arc ou plasma.

Des MWNT sont produits par un industriel français depuis 2006. Cette unité, de capacité de production de 10 t/an, est un pilote et une dizaine de personnes y sont affectées. Sa production serait étendue à plusieurs centaines de tonnes d'ici la fin de la décennie. Il s'agit de la seule unité de production en activité en France depuis le retrait en 2004 d'une entreprise pionnière, cette dernière ne se consacrant plus qu'à l'incorporation de NTC dans des mélange-maîtres de résine.

Le pilote de fabrication fonctionne suivant un mode continu :

- arrivée des microbilles de catalyseur de fer supporté sur alumine et des gaz précurseurs (éthylène, azote) ;

- croissance des NTC entre 400 et 700°C sur le catalyseur. Elle a lieu entre le temps où le catalyseur « frais » est introduit en pied de batch et le moment où il sort sous forme de pelote en tête pour se déverser ensuite par gravité dans un container-tampon. Ce dernier permet un refroidissement des pelotes à la température ambiante (cf. Figure 5) ;

- mise en fût, pour le conditionnement client, par vidange du container tampon au travers d'un système de verrouillage. Ce dernier ne peut être actionné que par la présence d'un couvercle calibré sur l'ouverture du fût, qui empêche l'évacuation des événements ailleurs que dans le système de production. Le couvercle calibré est substitué dans un second temps par un couvercle cerclé traditionnel pour son utilisation ultérieure.

Le système de production est conçu de manière à avoir un confinement maximum des produits pulvérulents entrants (catalyseurs) et sortants (pelotes). En effet, la libération de NTC est possible par des phénomènes d'attrition au cours du déplacement des pelotes ou du fait d'éclatement au cours du processus de croissance.

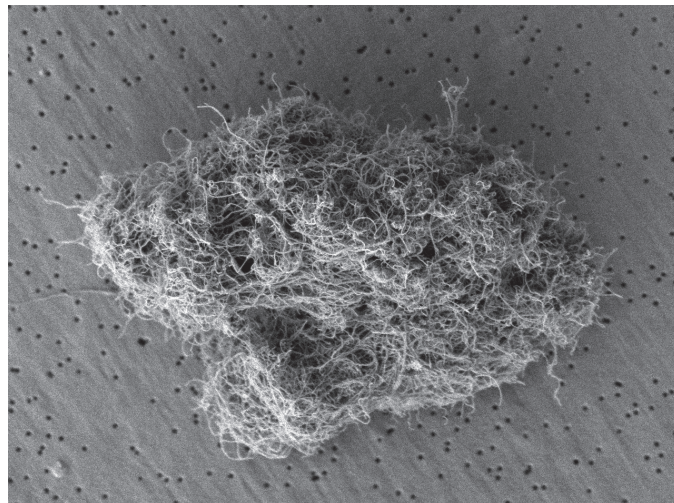
Comparée aux technologies à arc ou plasma, ce procédé présente le meilleur compromis entre production de masse, dépense d'énergie et passage à un stade industriel à court terme [16].

Utilisation

La production de MWNTC, destinée à alimenter le marché des composites et des élastomères, implique une production de masse pour alimenter un marché important en tonnage et réduire les coûts de production actuels de 500 €/kg à 10 €/kg. Les NTC se placeraient en concurrence directe avec le noir de carbone situé à 4 €/kg. La différence de coût serait absorbée par l'apport technique des NTC qui, à performances égales nécessitent moins de matière et entraînent un gain de poids de la pièce fabriquée. Les constructeurs automobile envisagent de l'utiliser pour le renfort de pièces de carrosserie et dans les pneumatiques. Les industriels de la câblerie s'y intéressent pour l'augmentation des propriétés anti-feu de leur produit.

FIGURE 5

Échantillon NTC, cliché MEB INRS, grandissement x 35 000
NTC sample: INRS SEM image, magnification x 35,000



© Olivier Rastoix / INRS.

Deux options sont possibles pour un client : l'utiliser comme charge sous forme de pelotes brutes de production ou sous forme de pelote exempte de catalyseur. Cette dernière nécessite l'élimination du catalyseur par une attaque acide, ne laissant subsister qu'une fraction en masse avoisinant les 10 % de catalyseur dans la pelote. Des opérations de greffage ou d'imprégnation peuvent également être envisagées. Ces opérations de purification, greffage, imprégnation constituent des sources potentielles de ré-émission de particules et ne sont pas à l'heure actuelle intégrées au procédé de production.

Un important projet industriel concerne l'introduction directe des pelotes dans un pré-composite et la livraison du pré-composite au client sous forme de granulés ; ce qui restreindrait la remise en suspension de NTC au cours de l'utilisation ultérieure ou pendant le transport. De même, leur incorporation dans des fibres est également envisagée. Ces fibres sont élaborées à partir de cylindres préformés puis étirées.

Un second projet consiste à gérer les fûts de matière première fournis au client comme des consignes, les emballages métalliques munis d'un système de verrouillage seraient récupérés. Ces emballages seraient équipés d'un système de verrouillage actif qui ne pourrait être activé que lors de leur déversement sur site industriel.

À l'heure actuelle, l'industrie est dans une phase de prospection auprès de ses clients pour mieux connaître leurs souhaits afin de dimensionner au mieux la future ligne de production, prévue pour 2009, et le mode de distribution le plus adapté.

La dispersion dans un pré-composite semble la voie la plus explorée afin d'assurer une sécurité maximale lors du transport et de la mise en œuvre ultérieure. De chimiste, l'industriel doit acquérir un savoir-faire de plasturgiste pour réaliser ces pré-composites mais également répondre à des clients tels que ceux de l'industrie des pneumatiques habitués à gérer eux-mêmes leur formulation à partir des matières premières brutes.

NOIR DE CARBONE

Généralités

Le noir de carbone est essentiellement constitué de sphères de taille comprise entre 10 et 500 nm agrégées à raison de quelques dizaines à quelques centaines de particules [17]. Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone variant en fonction des matières premières utilisées, de leur condition de combustion et de leur décomposition thermique. Leur surface spécifique varient entre 10 et 300 m²/g (cf. Figure 6).

Production

Il existe deux modes de production : « furnace black process » (95 % de la production mondiale) et « thermal black process » [18].

Dans le premier cas, une charge pétrolière lourde est introduite radialement dans un four dans lequel est brûlé du gaz naturel. La température du four comprise entre 1 400 et 2 000°C et le temps de séjour déterminent le type de noir élaboré. Les gaz de combustion et le noir formé sont refroidis rapidement par pulvérisation d'eau. Une étape de filtration permet de récupérer le noir de carbone.

Dans le second cas, deux fours sont utilisés alternativement : pendant que l'un produit du noir de carbone, les parois de réfractaires du second sont chauffées. Une charge pétrolière lourde ou un gaz (méthane, acétylène...) est introduit dans un des fours en absence d'air. La chaleur des réfractaires décompose la matière première en noir de carbone et hydrogène. L'hydrogène récupéré est brûlé pour chauffer les réfractaires de l'un des deux fours tandis que dans l'autre, le noir est refroidi par de l'eau puis récupéré après filtration.

La production française était de 240 000 t en 2005 [19]. Elle se répartit entre quatre sites de production et concerne un effectif de 350 personnes.

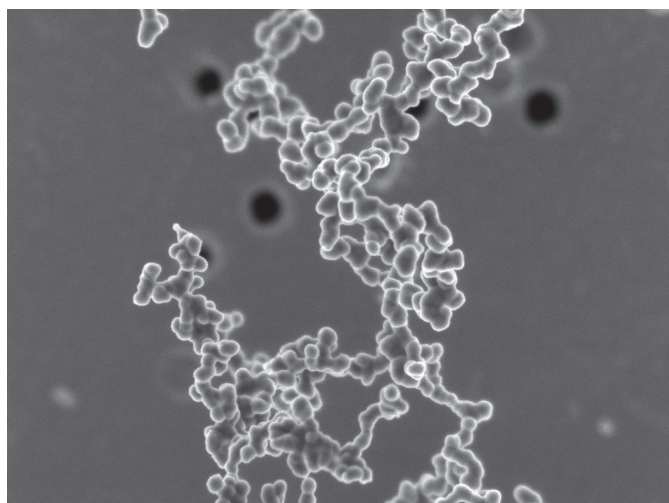
À côté de cette production traditionnelle, s'est développé un procédé expérimental d'élaboration de noir en continu par craquage des hydrocarbures dans un arc plasma. Ce procédé « Plasma » est actuellement à un stade pilote avancé. Son intérêt réside dans sa capacité à consommer des précurseurs divers : méthane, éthylène, huiles végétales... à des températures de plasma variant de 3 000 à 10 000°C. Cette polyvalence lui permet d'accéder aux deux types de noirs destinés au marché des élastomères et à celui des piles et batteries. Par ailleurs, la production de cycles aromatiques serait minimisée par les températures de fonctionnement. Le produit secondaire majoritaire serait l'hydrogène à la différence du procédé « furnace » traditionnel qui produit du CO et du CO₂.

Utilisation

À l'heure actuelle, 70 % du noir de carbone est utilisé par l'industrie du pneumatique : les noirs fins apportent

FIGURE 6

Échantillon Noir de carbone, cliché MEB INRS, grandissement x 150 000
Carbon black sample: INRS SEM image, magnification x 150,000



© Olivier Rastoix / INRS.

la dureté, les noirs plus gros conservent la souplesse du caoutchouc. La proportion qui pouvait atteindre 30 % du poids d'un pneu tend à se réduire du fait de la substitution par de la silice précipitée. Le noir recyclé à partir des pneus, contenant trop de contaminants, n'est pas réutilisé sur ce marché. Les noirs de carbone sont incorporés dans le caoutchouc sous forme de granulés (pellets).

L'industrie du caoutchouc l'utilise également pour la réalisation de gaines de protection des câbles, dans la composition des bandes transporteuses, des courroies et des joints...

Dans les élastomères, son ajout permet une protection contre les UV (1 à 3 % en masse dans les gaines plastiques, canalisation, film agricole...) ou permet d'abaisser la conductivité des plastiques et caoutchouc conducteurs.

L'industrie des encres et pigments l'utilise, sous forme pulvérulente (fluffy), dans la formulation de ses encres :

- encres d'imprimerie jusqu'à 10 % en masse de l'encre,
- encres de lithographie et typographie, les encres grasses en contiennent jusqu'à 30 % en masse,
- toner d'imprimantes où des noirs de carbone, des silices amorphes et du dioxyde de titane sont utilisés.

L'industrie des peintures et des vernis l'utilise comme pigment dans ses

peintures pour le marché automobile. L'utilisation dans les laques pour le mobilier nécessite les noirs les plus fins.

L'industrie des accumulateurs et de piles électriques introduit de 3 à 7 % en masse de noir d'acétylène dans la composition des piles alcalines.

ALUMINES

Généralités

Les oxydes d'aluminium existent à l'état naturel sous trois formes :

- Al₂O₃ dans le minerai de la bauxite,
- AlO(OH) dans la boehmite,
- Al(OH)₃ dans l'hydrargillite.

L'alumine qui n'est pas destinée à la production d'aluminium est répertoriée comme alumine de spécialité [20]. Trois grands groupes s'en détachent :

- les hydrates Al(OH)₃. L'hydrargillite est le plus connu ;
- les alumines de transition. Elles proviennent de la décomposition thermique des gels obtenus par différentes voies chimiques ;
- l'alumine α, résultant de la décomposition thermique de l'alumine. Cette dernière se caractérise par les termes ultra-pure ou calcinée si la fabrication a lieu au-delà de 1 100°C, alumine tabulaire frittée au-delà de 1 600°C,

corindon ou saphir après fusion au delà de 2 050°C suivi d'un refroidissement.

La recherche de composés de structure nanométrique est effective dans le cas de gels d'alumine et d'alumines ultrapures (cf. Figure 7). La présence de nanomatériaux est également recherchée dans certaines nuances d'alumine calcinée réalisée sur les procédés traditionnels (Bayer) à partir d'hydrate de faible taille.

Production

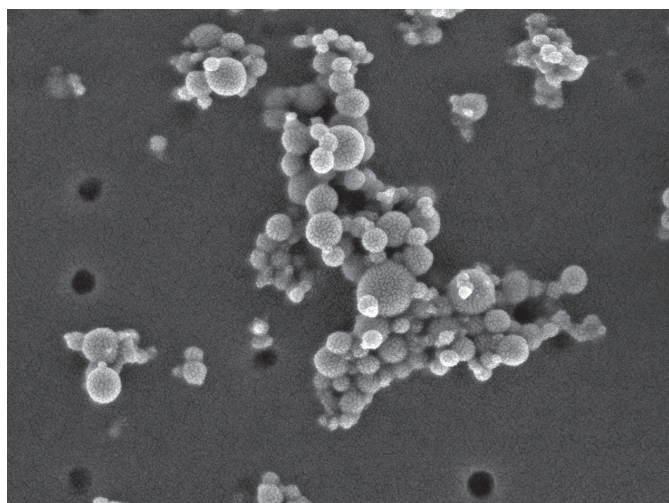
Un seul site de production assure la fabrication d'alumines ultrapures en France. Celles-ci sont réalisées à partir d'un procédé alun : sulfate d'aluminium et d'ammoniaque multihydraté. L'alun est obtenu après mélange des deux sels de base par voie liquide. Un volume connu est introduit dans des creusets de quartz en entrée de four où il subit un traitement thermique de 1 100°C. À cette température, l'évaporation d'eau de solvatation et interstitielle est suivie d'une décomposition des sels avec évacuation de SO₂ et de NH₃. Cette opération ne laisse subsister dans le pot de quartz qu'une meringue d'alumine de phase gamma qui présente, pour l'ensemble des cristallites formées, un caractère dimensionnel nano. Cette alumine est ensuite reprise pour être micronisée ou transformée à la suite d'un second traitement en alumine de phase alpha avant son conditionnement final. Quatre fours à sole tournante de capacité variable 350 à 700 kg/jour sont actuellement opérationnels. Deux unités horizontales sont en cours de montage sur le site pour porter la production de 1 000 à 1 700 t/an à partir de 2008.

Après le four de traitement thermique, les cristallites sont manipulées sous forme solide à tous les stades du procédé ce qui inclut des opérations de desserte, de micronisation et de conditionnement final. Des opérations de nettoyage par aspiration des dépôts, une fois par semaine, sont complétées par un entretien général annuel lorsque le four est éteint.

La production d'alumine ultrapure est très énergivore et productrice de déchets : 10 % d'alumine produite pour 100 % d'alun introduit. Une production de 1 000 t/an entraîne celles de produits secondaires tels que l'azote, 7 000 tonnes de bisulfite de sodium (recyclé en conservateur E222 ou en blanchisseur...).

FIGURE 7

Échantillon Alumine, cliché MEB INRS, grandissement x 250 000
Alumina sample: INRS SEM image, magnification x 250,000



© Olivier Rastoix / INRS.

D'autres producteurs se partagent le marché de l'alumine. Appelée alumine de spécialité, elle est élaborée à partir du procédé Bayer qui utilise la bauxite comme matière première. La production française d'alumines de spécialité représentait 468 000 tonnes en 2004. Ce tonnage inclut une proportion d'alumine ultrafine et nanostructurée à coté des nuances traditionnelles.

Utilisation

Le marché de l'alumine ultrapure se répartit géographiquement entre la France 5 %, le reste de l'Europe 45 %, l'Amérique 40 %, l'Asie 10 %. Les applications se partagent entre :

- éclairage pour 50 % de la production dont céramique translucide 30 %, tube fluorescent trichromatique 10 %, BAM et CAT qui sont des luminophores bleu et vert à base d'alumine 10 %. Ce matériel est destiné à l'éclairage public, sa durée de vie est de 20 à 60 000 heures selon la qualité. Ainsi, 95 % du marché mondial de cette branche sont assurés par la production française ;

- polissage de précision pour 10 % destiné à l'optique de précision, aux implants médicaux, aux wafers, aux têtes de lecture ;

- cristaux artificiels pour 10 %. Les cristaux artificiels sont réalisés par les quatre producteurs mondiaux dont un situé en France. La poudre d'alumine est projetée au travers d'une flamme oxyacétylénique dans un four

à partir duquel le cristal est étiré lentement ;

- résines époxy pour 15 %. L'alumine est utilisée comme charge pour les résines époxy des cristaux liquides.

Le marché de la catalyse est alimenté préférentiellement par de l'alumine issue du procédé Bayer fabriqué sur un autre site français à un tonnage supérieur à 10 000 tonnes.

L'alumine est également utilisée pour la fabrication d'abrasifs sur support toile et papier de meules portatives. Cette fabrication a lieu par mécanosynthèse en broyant de l'alumine α et de la boehmite.

Marché de l'alumine zircon :

- polissage professionnel de la peinture automobile en sortie de chaîne de montage (polissage ultime),

- polissage de tête de lecture,
- entre pour 15 % dans la formulation des mélaminés pour sol.

TERRES RARES

Généralités

Les terres rares (TR) sont des composés de la famille des lanthanides. Leur dispersion homogène dans la croûte terrestre et leurs caractéristiques chimiques proches ont longtemps gêné leur développement industriel. Les améliorations dans le traitement du minerai,

dans l'isolement du groupe des terres rares et dans les méthodes de séparation des éléments du groupe ont permis de mieux les valoriser, au point d'en faire les matériaux incontournables dans les domaines de la catalyse, l'électronique, la télévision...

Production

La production a lieu sur un site et concerne environ 330 personnes.

Le minerai (monazite ou xénotime), après pulvérisation, est chauffé en autoclave avec une lessive de soude concentrée. Après précipitation du thorium et des hydroxydes de TR, ces dernières sont séparées par dissolution acide.

La séparation des TR entre elles se fait sur des résines échangeuses d'ions. Une fois fixées sur les résines, les TR sont relarguées en fonction de leur basicité par élution d'un agent complexant, l'EDTA. Une alternative est le procédé d'extraction liquide-liquide à partir de solvant tel que les alkyls phosphate.

Utilisation

Optique

Les applications liées à l'optique sont la conséquence de propriétés d'absorption et d'émission de lumières monochromatiques. Grâce à ces caractéristiques, les TR sont utilisées en tant que pigment dans l'industrie du verre et de la céramique (vert de praséodyme, violet au néodyme, rose de l'erbium). Des pigments, à base de sulfure de TR, ont récemment été développés pour la coloration des matières thermoplastiques ou thermodurcissables. Trois applications se sont développées à partir de leurs propriétés d'émission :

■ les écrans de télévision couleur : l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique de trois luminophores disposés sur la face interne de l'écran ;

■ l'éclairage fluorescent : les luminophores reconstituent les trois émissions primaires fondamentales. Cette émission lumineuse est obtenue par excitation des luminophores à l'aide de radiations ultraviolettes. Les TR concernées : gadolinium et cérium pour le proche UV ; europium, samarium, terbium, dysposium pour le visible ; néodyme pour le proche IR ;

■ la radiographie médicale : l'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforceur au travers duquel le luminophore transforme le rayon X en lumière visible qui pourra impacter les émulsions photographiques ;

■ le marquage de signalisation et de sécurité : utilisation de luminophores dans des produits phosphorescents pour ces applications. De même dans les diodes, où la lumière bleue émise va exciter un luminophore dont l'émission lumineuse produite en se superposant va émettre de la lumière blanche.

Deux entreprises françaises se sont spécialisées dans la fabrication de luminophores à partir d'une germination en voie liquide suivie d'un séchage en four de calcination.

Catalyseur

Cette application consomme la moitié de la production de TR au niveau mondial notamment pour les catalyseurs destinés au cracking du pétrole. Ils sont réalisés à partir de zéolites (aluminosilicate de sodium) sur lesquels le sodium a été échangé.

Un site français est spécialisé dans l'élaboration de ce type de catalyseur et des développements ont lieu dans de nombreux laboratoires universitaires et industriels pour en améliorer l'efficacité.

Une application de l'oxyde de cérium est proposée pour la diminution de la pollution générée par les gaz de combustion automobile. Une quantité de 130 tonnes a été évaluée pour l'utilisation dans des pots catalytiques. Ceux-ci contiennent des métaux précieux dispersés sur un support d'alumine chargé à 20 % d'oxyde de cérium. Pour les véhicules diesel, l'oxyde de cérium est introduit sous forme d'ajout de liquide au carburant.

Énergie

Les TR sont utilisées en substitution des métaux lourds dans les batteries nickel terres rares (NiMH).

Polissage

Du fait de sa dureté, l'oxyde de cérium est utilisé comme agent de polissage du verre, en suspension dans l'eau. Cette application concerne les verres plats, les lunettes de verre.

Magnétique

Associées à des éléments tels que Fe, Ni, Co, les TR, dont l'aimantation à saturation est supérieure au fer, voient leur température de Curie s'élever à des seuils supérieurs à 500°C. L'exemple le plus connu est l'alliage samarium/cobalt. La création de ces nouveaux aimants permanents a permis le développement de nombreuses applications domestiques telles que la téléphonie, l'électroménager ou l'imagerie médicale (IRM). Deux entreprises assurent la production de ce type d'aimants obtenus à partir d'un mélange de poudre et d'un frittage haute pression.

SYNTHÈSE

La partition des entreprises en deux catégories fabrication et utilisation n'est pas toujours clairement marquée. En effet, une entreprise productrice de PN peut elle-même consommer d'autres PN pour l'élaboration de la nuance souhaitée. C'est le cas lors de la production de TiO₂ nanométrique dans laquelle de la silice pyrogénée amorphe est introduite. De même, un procédé peut cumuler production et utilisation lorsqu'il réalise une opération de transformation de particules qui génère une nouvelle nuance de PN. C'est le cas, par exemple, lors de la fabrication d'abrasifs minéraux où il y a un mélange/broyage d'alumines nanométriques pour former une nouvelle nuance de PN. Cette dernière, après calcination et frittage, va fournir des cristaux de taille plus importante qui seront utilisés comme abrasif.

Cependant, cette partition permet de mieux suivre les produits élaborés et de mieux cerner les zones potentielles de dispersion des PN au cours de leur transfert.

PRODUCTION

Elle est associée principalement à deux secteurs : celui de l'industrie chimique minérale pour les oxydes réfractaires (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂...), noir de carbone... et celui des entreprises associées à la métallurgie des poudres (carbure, nitrure, métaux...). Ces deux secteurs diffèrent par les procédés mis en œuvre qui font appel au génie chimique dans

le premier cas et à la mécano-synthèse dans le second. Un troisième secteur émerge actuellement, du fait de la mise en place d'une politique de développement durable ou de la raréfaction de certaines matières premières stratégiques, celui de la récupération et de la valorisation. Les fumées de silice en sont le plus vieil exemple, les TR et les métaux précieux (Pt, Rh) issus de la récupération des pots catalytiques en sont le plus récent. C'est pourquoi il est nécessaire de considérer les secteurs suivants (codes NAF) comme potentiellement producteurs de PN :

- 371Z. Récupération de matières métalliques recyclables,
- 372Z. Récupération de matières non métalliques recyclables.

Par ailleurs, il est à noter que les PN ne représentent pas forcément l'unique production élaborée sur le site, elles sont généralement co-produites avec d'autres nuances qui, elles, ne revêtent pas forcément le caractère nanométrique. Cette mixité de production résulte d'une maîtrise et d'un pilotage du procédé en termes de germination et de cristallisation pour obtenir la nuance avec les propriétés physico-chimiques et dimensionnelles souhaitées. C'est le cas pour la production de TiO₂ pigmentaire qui jouxte celle de TiO₂ nanométrique.

D'autre part, les productions doivent être réalisées à des tonnages importants et à moindre coût. La prise en compte de cette considération exclut les procédés coûteux basés sur les techniques de vide ou fortement consommateurs d'énergie, ou les réserve à des niches de production ou à des utilisations à des fins de recherche et développement.

UTILISATION

Les PN, retenues pour cette étude, apparaissent sous forme de sphères, tubes, feuillets ou sous forme d'agrégats. Leur introduction dans une matrice solide va conférer au matériau obtenu le terme de nanomatériau ou nanocomposite. Cette dénomination est d'autant plus usitée que la fonction de la PN introduite dans la matrice amène des propriétés que le composé de base ne possède pas. Ces propriétés, dites de service, sont une tenue au feu d'un composite, une fonction de dépollution d'un ciment, une résistance à l'abrasion d'un pneumatique, une barrière

au gaz dans les produits d'emballage... Cependant, des PN peuvent également être introduites pour faciliter une étape dans l'élaboration d'un produit, sans pour autant que le produit final soit qualifié de nano. Ces propriétés, dites d'usage, se rencontrent lors d'une étape transitoire de l'élaboration de produits finis : propriété d'antimottant dans l'ensachage de poudres pharmaceutiques, augmentation de la vitesse d'extrusion des aliments dans l'agroalimentaire...

À côté d'une utilisation liée aux propriétés d'usage, il est possible d'employer directement les PN sous forme de poudre céramique d'oxyde métallique projetée thermiquement sur une surface à traiter. Ce type de traitement de surface attribue à la pièce des propriétés anti-usure ou une meilleure tenue mécanique. Cette pratique est commune aux ateliers de mécanique générale utilisant les techniques de projection plasma ou d'HVOF (flamme oxygène-carburant à haute vitesse), aux fabricants d'outils de coupe à très grande vitesse et à la construction aéronautique. Ces techniques de projection sont généralement le fait de PME sous-traitantes.

Cependant, l'utilisation courante des PN les fait transiter par une matrice liquide ou solide.

L'incorporation à une matrice liquide a lieu lors du procédé de production pour une utilisation directe par pulvérisation ou « au trempé » d'une surface à traiter. C'est ce qui est pratiqué dans le cas de solution sol-gel sur des vitrages ou des matériaux fibreux. Une dispersion de la PN dans la matrice liquide peut également avoir lieu en différé sur le lieu de l'utilisation. Une dispersion en milieu liquide constitue généralement un état transitoire dans un procédé industriel, dont le but final est de transférer la PN à la surface du matériau récepteur et d'éliminer la matrice par chauffage/évaporation. L'industrie des cosmétiques et les fabricants de peinture et vernis font exception puisque la matrice liquide est maintenue jusqu'à son utilisation finale par le consommateur.

La PN peut être introduite dans une matrice solide lors de la réalisation de mélanges-mâtres destinés à l'industrie des plastiques et du caoutchouc. Elle peut également devenir elle-même un élément de cette matrice : structures frittées mises en œuvre dans la métallurgie des poudres. Enfin, la PN

peut être mélangée à d'autres matériaux pulvérulents, comme dans les ciments ou autres charges hydrauliques, ainsi que dans les charges explosives d'artifices.

SECTEURS IMPLIQUÉS

Le périmètre de cette étude défini - prise en compte des PN de type primaire -, nous avons choisi de nous attacher aux PN représentant les tonnages les plus importants : silice amorphe, noir de carbone... et de faire le point sur les composés présentant un caractère émergent : NTC, nanoargile. Cette démarche a en partie occulté le secteur de la métallurgie des poudres. Ce secteur se répartit sur deux rubriques NAF qui sont :

- 27.4M. Métallurgie des métaux non ferreux poudres ;
- 28.4C. Métallurgie des poudres.

L'industrie des carbures de tungstène en fait partie. Ce secteur se caractérise par des tonnages plus modestes que ceux que nous avons évoqué jusqu'alors et par une grande diversité de nuances.

À ces deux secteurs s'ajoute celui des entreprises pratiquant la projection thermique de poudre réfractaire :

- 28.5A. Traitement des métaux.

Cette pratique de projection thermique peut également constituer une activité annexe à d'autres secteurs de la métallurgie tels que le décolletage, la mécanique générale ou la fabrication d'outillage mécanique.

Le *Tableau II* reprend l'ensemble des secteurs NAF identifiés à partir des PN retenues. Les sigles P et U sont utilisés pour désigner respectivement les secteurs NAF où il peut y avoir production et utilisation de PN.

SOURCES D'EXPOSITION

À l'issue de cette première approche, il faut rappeler que la prise en compte du risque chimique doit intégrer l'ensemble des autres polluants présents simultanément aux nanoparticules. En effet, la toxicité reconnue de solvants,

TABLEAU II

Principaux secteurs de production et d'utilisation potentielle de nanoparticules
 Main nanoparticle production and potential usage sectors

NAF	intitulé	TiO ₂	Si	Nanoargile	NTC	Noir Carb	Al ₂ O ₃	Terres Rares
15.7A	Fabrication d'aliments pour animaux de ferme		U	P/U				
15.7C	Fabrication d'aliments pour animaux de compagnie		U	U				
21.1C	Fabrication de papier et de carton	U	U	U				
24.1C	Fabrication de colorants et de pigments	P						
24.1E	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base	U	P/U			P	P/U	P
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base		U		P			
24.1L	Fabrication de matières plastiques de base			U	U	U	U	U
24.3Z	Fabrication de peintures et de vernis		U		U	U	U	
24.4C	Fabrication de médicaments	U	U					
24.5C	Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	U	U	U				
24.6L	Fabrication de produits chimiques à usage industriel		U			U		U
25.1A	Fabrication de pneumatiques		U		U	U		
25.1E	Fabrication d'autres articles en caoutchouc		U		U	U		
26.1E	Fabrication de verre creux							U
26.1J	Fabrication et façonnage d'articles techniques en verre							U
26.2E	Fabrication d'isolateurs et pièces isolantes en céramique						U	
26.2G	Fabrication d'autres produits céramiques à usage technique						U	
26.2J	Fabrication d'autres produits céramiques						U	
26.2L	Fabrication de produits céramiques réfractaires						U	
26.5A	Fabrication de ciment	U	U					
26.5C	Fabrication de chaux	U						
26.8A	Fabrication de produits abrasifs		U				P/U	U
26.8C	Fabrication de produits minéraux non métalliques n.c.a.						U	
27.1Y	Sidérurgie		P					
27.4C	Production d'aluminium						P	
27.4D	Première transformation de l'aluminium						P	
31.3Z	Fabrication de fils et câbles isolés			U				
31.4Z	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques				U	U		U
31.5A	Fabrication de lampes						U	U
31.6C	Fabrication de matériel électromagnétique industriel							U
32.1C	Fabrication de composants électroniques actifs						U	U
34.3Z	Fabrication d'équipements automobiles	U						
35.3A	Construction de moteurs pour avions	U						
45.2B	Construction de bâtiments divers	U						
45.2C	Construction d'ouvrages d'art	U	U					
73.1Z	Recherche-développement en sciences physiques et naturelles	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U

P = Production. U = Utilisation

P = Production; U = Usage

d'acides minéraux, de gaz utilisés ou rejetés lors de l'élaboration ou de l'utilisation de PN, ne doit pas être négligée au seul profit de la toxicité présumée de celles-ci. La présence d'un polluant est révélateur d'un procédé à pression positive non étanche et peut servir, en l'absence d'une méthodologie de mesure établie et en première approche, de traceur de pollution de PN.

Pour les nanoparticules, le risque de dispersion est présent à différentes étapes du cycle de vie, dès lors qu'elles apparaissent sous forme de poudre :

- synthèse,
- post-synthèse,
- conditionnement,
- mise en œuvre chez l'utilisateur,
- recyclage.

FABRICATION

Suivant le mode de fabrication en phase vapeur, liquide ou solide, le risque de dispersion de particules n'est pas équivalent. Il peut apparaître à différentes étapes du cycle de synthèse :

- en fin de cycle pour les procédés en phase vapeur ;
- dès le début de cycle pour les procédés utilisant les produits sous forme de phase solide ;
- absent des procédés en phase liquide (colloïde).

Ces trois types de procédés présentent cependant un risque de dispersion équivalent en cas de fuite du procédé.

POST-FABRICATION

Les opérations de post-synthèse sont effectuées sur des particules solides ou dispersées dans un liquide. Elles concernent des opérations unitaires classiques telles que séchage, calcination, broyage à l'issue desquelles la PN ne se trouvera que sous forme solide. Elles peuvent être précédées par des opérations de fonctionnalisation du matériau qui ont généralement lieu en phase liquide et qui permettent de modifier chimiquement l'état de surface de la nanoparticule. Ces opérations peuvent également être réalisées chez l'utilisateur avant d'incorporer ou d'encapsuler les PN dans une matrice solide ou liquide.

Par conséquent, la nanoparticule, une fois conditionnée sous sa forme pulvérulente, présentera un risque de dispersion à chacune des opérations unitaires où elle sera engagée. Ce risque dépendra de l'opération unitaire concernée, de l'intégration de cette(ces) opération(s) unitaire(s) dans un procédé continu ou discontinu et, enfin, pour les dispersions liquides, de la capacité de la particule à se mettre en suspension.

CONDITIONNEMENT

Le poste de conditionnement/emballage clôt le cycle de synthèse du produit avant son expédition chez l'utilisateur. Le choix de l'ensachage dépend de la masse volumique du produit, de la quantité utilisée par le client et du mode d'introduction sur le procédé de production ultérieur. Quatre contenants sont privilégiés :

- le sac en papier pour des conditionnements allant jusqu'à 10 kg ;
- le big-bag en polypropylène pour des volumes allant jusqu'à 2 m³ ;
- le fût métallique ;
- le silo mobile sur remorque de poids lourds pour des volumes dépassant 20 m³.

À ces postes d'ensachage, différentes techniques de densification sont associées permettant de minimiser le volume occupé par les nanomatériaux. Ces modes de conditionnement sont identiques à ceux qui sont en place pour des matériaux pulvérulents traditionnels.

MISE EN ŒUVRE

Le risque de dispersion des PN est lié aux opérations qui précèdent leur incorporation dans la matrice solide ou liquide et de leur capacité de diffuser dans la matrice.

RECYCLAGE

La dispersion de PN apparaît au moment de la destruction du support solide sur lequel elles adhèrent ou dans lequel elles sont contenues. C'est le cas des alumines et luminophores dans les lampes fluorescentes, de l'oxyde de cérium dans les catalyseurs des automobiles, des catalyseurs industriels lors de leur régénération ou des noirs de carbone lors du rechargement de cartouche d'encre.

DISCUSSION

Les particules nanostructurées (PN) ont une existence industrielle avérée. Les quantités produites peuvent atteindre la centaine de milliers de tonnes dans le cas des silices amorphes ou des noirs de carbone ou des centaines de tonnes dans le cas des terres rares. Cependant, des difficultés se posent lorsqu'il faut évaluer les balances d'importation et d'exportation de certaines PN. En effet, leur tonnage est intégré à celui du produit référencé de base. Ce dernier est le dénominateur de l'ensemble des nuances. Ainsi, par exemple, le flux de TiO₂ nanométrique sera inclus avec celui du TiO₂ pigmentaire sous la référence dioxyde de titane et il est de ce fait impossible d'évaluer le tonnage consommé par les entreprises utilisatrices françaises.

Généralement de conception ancienne, leur structure a évolué du fait de productions mieux maîtrisées en termes de germination et de cristallisation grâce à une meilleure connaissance des procédés mis en œuvre, de leur pilotage et la mise en œuvre de nouvelles techniques de caractérisation des produits fabriqués. Cette évolution fait que les particules nanostructurées actuellement produites peuvent être considérées comme le cas limite des *matériaux pulvérulents*.

Cette évolution implique aussi que, d'un point de vue hygiène et sécurité, les nuances des PN actuellement produites ne doivent être comparées qu'avec prudence à des productions plus anciennes qui présentaient un spectre de distribution granulométrique plus large. La connaissance de la structure et de l'ensemble des propriétés physico-chimiques semble indispensable pour caractériser une PN.

Par ailleurs, il est important de constater que les nouvelles PN (engineered nanoparticule), qui ont fait l'objet de nombreux développements médiatiques, sont essentiellement produites et manipulées dans les centres de recherche universitaires et dans des laboratoires de R&D. Ainsi, la production de NTC, qui constitue la PN la plus avancée du point de vue développement, en est encore au stade pilote. Les quantités maximales sont d'une dizaine de tonnes destinées à un échantillonnage pour les clients.

Une nouvelle PN n'échappe pas à la loi de mise en œuvre d'un produit sur le marché qui le fait passer par les différentes étapes, allant du laboratoire à la production industrielle en passant par le stade pilote et semi-grand. Il est possible de suivre sa mise sur le marché et de mettre en place les mesures de prévention à chaque stade de son évolution. Ce constat est d'autant plus vrai, que l'apparition des PN dans le milieu industriel s'inscrit dans une démarche incrémentale d'amélioration des produits manufacturés et ne présente pas de rupture technologique lors de leur mise en œuvre. Les procédés ne font généralement pas l'objet du développement d'un outillage spécifique.

Ainsi, pour l'introduction de PN dans un composite, deux facteurs sont déterminants :

- l'apport d'une propriété technique supérieure à celle de la particule *microstructurée* actuellement utilisée ;

- l'aptitude à se mettre en œuvre dans le parc-machine industriel existant, extrudeuse à vis dans l'exemple choisi.

Cette adaptation au parc machine existant nécessite de reconsidérer les formulations employées et cet aspect peut devenir le critère de sélection entre plusieurs PN qui présentent, par ailleurs, des propriétés techniques équivalentes. Ainsi, la substitution de produits bromés utilisés pour leurs propriétés antifeu dans les formulations de matériaux composites est envisagée par des PN telles que les NTC, les alumines ou l'oxyde d'antimoine.

Ce dernier exemple met en évidence une concurrence croisée des PN entre elles qu'il faut considérer avec d'autant plus d'attention que la toxicité développée par chacune d'elle n'est pas équivalente.

Ces quelques remarques nous montrent la complexité de cette étude qui doit prendre en compte des aspects liés aux PN aussi divers que :

- leur existence depuis de nombreuses années,
- leur évolution en termes de taille,
- leur incorporation dans de nouveaux procédés industriels,
- l'émergence de nouvelles PN,
- leur emploi dans un grand nombre de secteurs,
- leur grande diversité.

Cependant, à partir des données déjà collectées, une évaluation de la population de salariés liée à la production de PN peut être envisagée. Cette évaluation ne prend en compte ni les chercheurs produisant des PN dans des laboratoires de recherche, ni les salariés d'entreprises extérieures intervenant sur les sites de production. En reprenant la classification que nous avons adoptée nous obtenons le décompte suivant :

silice amorphe	1 330 personnes,
alumines	1 000 personnes,
terres rares	330 personnes,
noir de carbone	280 personnes,
dioxyde de titane	270 personnes,
nanoargiles	50 personnes,
nanotubes de carbone	10 personnes.

Cette liste doit être complétée par une population estimée à 500 salariés élaborant des PN de caractère réfractaire ou métallique (cermet, carbure...). Sachant que le rapport entre le personnel de production et administratif d'une entreprise oscille entre 0,5 et 0,8, on peut estimer la population de salariés concernés par la production de PN comprise entre 2 000 et 4 000 salariés. Ce chiffre est du même ordre de grandeur que celui indiqué par le HSE pour l'Angleterre [3] pour des secteurs sensiblement différents. Il croit considérablement lorsqu'on lui adjoint les utilisateurs ou les transformateurs. En effet, plus de 200 entreprises ont montré un intérêt en termes de développement futur ou d'utilisation avérés pour les PN. Elles se sont manifestées au travers de leur inscription volontaire à une base du ministère du travail, de leur participation à des forums ou à des congrès sur les nanotechnologies.

Après avoir déterminé les principaux producteurs de PN, cette étude va se poursuivre par le dénombrement des utilisateurs et des transformateurs des PN au travers des secteurs industriels mentionnés.

Reçu le : 24/09/2007

Accepté le : 10/10/2007

BIBLIOGRAPHIE

- [1] COMETS CNRS, Enjeux éthiques des nanosciences et nanotechnologies, octobre 2006, p. 9, <http://www.cnrs.fr> consulté le 6 septembre 2006
- [2] NIOSH, Strategic Plan for NIOSH Nanotechnology Research, Filling the Knowledge Gaps, September 2005, 69 p., <http://www.cdc.gov> consulté le 12 décembre 2006
- [3] HSE, Nanoparticles: an occupational hygiene review, 2004, 102 p.
- [4] AFFSET, Les Nanomatériaux Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, juillet 2006, 248 p., www.afsset.fr consulté le 15 novembre 2006.
- [5] BAZIN B.H. (sous la direction de), Les nanoparticules, un enjeu majeur pour la santé au travail, Collection Avis d'experts, EDP sciences, INRS, 2007, 702 p.
- [6] BSI British Standards Vocabulary Nanoparticules, 2005, p. 3 et 4.
- [7] MANASTERSKI C. – La pulvérisation cathodique industrielle, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005, 217 p.
- [8] VIGNES J.-L. – Dioxyde de titane, Données Industrielles..., 7^e éd. 1997-2006, Société française de Chimie.
- [9] European Food Safety Authority, The EFSA journals, 2004, p. 163.
- [10] DEMILECAMPS L., ANDRÉ H. – Le projet PICADA, Travaux, N° 821 Science et industrie, 2005, p. 69-73
- [11] Project on Emerging Nanotechnologies, www.nanotechproject.org consulté le 11 décembre 2006
- [12] BESSEKHOUD. Y., ROBERT D., WEBER J.-V. – Photocatalytic activity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{ZnMn}_2\text{O}_4_3/\text{TiO}_2$ heterojunctions, Catalysis today, 2005, vol. 101, N° 3-4, p. 315-321
- [13] Enquête. La Diatomite, Travail et Sécurité, N°11, 1986, p. 595-599
- [14] VIGNES J.-L. – Silicium, Données Industrielles..., 7^e éd. 1997-2006, Société française de Chimie.
- [15] BOUCARD S. – Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires, INSA Lyon, Thèse de docteur en matériaux polymères et composites, 2004, 293 p., p. 19-88
- [16] DELVILLE R. – Synthèse des nanotubes de carbone, recherche et production industrielle aux USA, bulletins électroniques, février 2006, 20 p., p. 3-11. <http://www.bulletins-electroniques.com>
- [17] Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, le noir de carbone, <http://www.cchst.ca> ; consulté le 16 novembre 2006
- [18] International carbon black association, what is carbon black? <http://www.carbon-black.org> ; consulté le 26 octobre 2006
- [19] Ministère de l'économie et des finances, <http://lekiosque.finances.gouv.fr> ; consulté le 24 avril 2007
- [20] Aluminium Pechiney, Les aluminés et leurs applications, Techno Nathan, 1990, 74 p.