

---

---

**Nanotechnologies — Pratiques de  
sécurité dans les arrangements  
professionnels relatifs aux  
nanotechnologies**

*Nanotechnologies — Health and safety practices in occupational  
settings relevant to nanotechnologies*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TR 12885:2008](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/98029343-55fb-431e-b44e-530d20c0e60c/iso-tr-12885-2008)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/98029343-55fb-431e-b44e-530d20c0e60c/iso-tr-12885-2008>



# iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO/TR 12885:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/98029343-55fb-431e-b44e-530d20c0e60c/iso-tr-12885-2008>



## DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2013

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2013

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	v
1 Introduction.....	1
2 Domaine d'application .....	2
Bibliographie.....	3
3 Nanomatériaux: description et fabrication .....	3
3.1 Nanomatériaux manufacturés .....	3
3.1.1 Nanomatériaux contenant du carbone.....	4
3.1.2 Oxydes.....	5
3.1.3 Métaux .....	5
3.1.4 Points quantiques .....	6
3.1.5 Nanomatériaux polymères organiques .....	6
3.1.6 Nanomatériaux bio-inspirés .....	6
3.2 Procédés de production .....	7
3.2.1 Procédés classiques de production.....	7
3.2.2 Méthodes par génération d'aérosol.....	7
3.2.3 Méthodes de dépôt en phase vapeur .....	8
3.2.4 Méthodes colloïdales/auto-assemblage.....	8
3.2.5 Electrodeposition .....	8
3.2.6 Electrofilage .....	8
3.2.7 Méthodes d'attrition .....	8
Bibliographie.....	9
4 Caractérisation des dangers .....	10
4.1 Effets sur la santé.....	10
4.1.1 Principes de base et incertitudes .....	11
4.1.2 Pertinence potentielle des informations relatives aux effets sur la santé des nanoparticules et des nanofibres, incidentes ou naturelles.....	11
4.1.3 Relation entre toxicité et surface, chimie de surface et nombre de particules .....	12
4.1.4 Réaction inflammatoire aux nanoparticules.....	12
4.1.5 Études sur l'animal et sur des cultures cellulaires.....	13
4.1.6 Observations issues d'études épidémiologiques impliquant des particules fines et des nanoparticules .....	16
4.2 Dangers physiques .....	17
4.2.1 Incendie (événements exothermiques).....	17
4.2.2 Considérations de sécurité dans la fabrication des nanomatériaux .....	17
Bibliographie.....	18
5 Évaluation de l'exposition aux nanomatériaux .....	25
5.1 Introduction.....	25
5.2 Cadre scientifique pour l'évaluation de l'exposition aux nanomatériaux .....	25
5.2.1 Voies d'exposition .....	25
5.2.2 Métrique pour l'évaluation de l'exposition aux nanomatériaux en suspension dans l'air .....	26
5.3 Revue des méthodes permettant de caractériser l'exposition aux nanoparticules .....	28
5.3.1 Généralités .....	28
5.3.2 Concentration massique.....	31
5.3.3 Concentration numérique.....	32
5.3.4 Concentration surfacique.....	32
5.3.5 Mesurage de la distribution granulométrique des nanoparticules .....	33
5.3.6 Collecte d'échantillons pour la caractérisation du matériau .....	36
5.3.7 Mesure de particules de nanomatériaux ayant un facteur de forme longueur:largeur élevé .....	36
5.3.8 Questions relatives à la stratégie de prélèvement.....	38
5.4 Évaluation de l'exposition cutanée.....	39

5.4.1	Échantillonnage .....	39
5.4.2	Caractérisation de l'échantillon .....	40
5.5	Évaluation de la dose (exposition interne) .....	40
5.6	Discussion .....	40
	Bibliographie .....	41
6	Évaluation du risque dans les milieux professionnels.....	45
6.1	Introduction et domaine d'application.....	45
6.2	Évaluation du risque des nanomatériaux .....	45
6.2.1	Évaluation quantitative et qualitative du risque .....	46
6.2.2	Identification des dangers .....	46
6.2.3	Évaluation de la relation exposition-réponse .....	47
6.2.4	Évaluation de l'exposition.....	49
6.2.5	Caractérisation du risque .....	50
6.3	Conclusions .....	50
	Bibliographie .....	50
7	Méthodologies de contrôle .....	52
7.1	Introduction .....	52
7.2	Implication de l'évaluation du risque en ce qui concerne les méthodologies de contrôle .....	53
7.2.1	Stratégies de contrôle .....	53
7.3	Examen des méthodologies de contrôle.....	55
7.3.1	Prévention des expositions .....	55
7.3.2	Stratégies de contrôle .....	56
7.3.3	Suppression des dangers par une conception efficace.....	56
7.3.4	Substitution de matières premières, de produits, de procédés et d'équipements.....	57
7.3.5	Mesures d'ingénierie .....	58
7.3.6	Moyens administratifs de contrôle des expositions sur les lieux de travail .....	66
7.3.7	Évaluation de l'environnement de travail .....	71
7.3.8	Équipement de protection individuelle (PPE).....	72
7.4	Surveillance médicale .....	78
7.5	Gestion des produits .....	79
	Bibliographie .....	79
	Annexe 7.1. Facteurs de protection caractéristiques (APF) des appareils de protection respiratoire (d'après l'USACHPPM 55-011-1106) <sup>56</sup> - Comparaison des APF passés et présents.....	85
	Annexe 7.2. Avantages et inconvénients de différents types d'appareils de protection respiratoire contre les particules à épuration d'air - sur la base des informations fournies dans le document "Respirator Selection Logic" du NIOSH aux Etats-Unis. <sup>59</sup> .....	86
	Annexe A. Symboles et abréviations .....	87

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

Exceptionnellement, lorsqu'un comité technique a réuni des données de nature différente de celles qui sont normalement publiées comme Normes internationales (ceci pouvant comprendre des informations sur l'état de la technique par exemple), il peut décider, à la majorité simple de ses membres, de publier un Rapport technique. Les Rapports techniques sont de nature purement informative et ne doivent pas nécessairement être révisés avant que les données fournies ne soient plus jugées valables ou utiles.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TR 12885 a été élaboré par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TR 12885:2008](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/98029343-55fb-431e-b44e-530d20c0e60c/iso-tr-12885-2008>

# Nanotechnologies — Pratiques de sécurité dans les arrangements professionnels relatifs aux nanotechnologies

## 1 Introduction

Le domaine des nanotechnologies est en progression rapide et il est censé avoir globalement un impact sur pratiquement chaque aspect de l'industrie et de la société. Il convient que la normalisation internationale relative aux nanotechnologies contribue au développement des possibilités de cette technologie pour l'amélioration et la durabilité de notre monde par le développement économique, en améliorant la qualité de vie, et pour l'amélioration et la protection de la santé publique et de l'environnement. On peut s'attendre à ce que de nombreux nanomatériaux manufacturés arrivent sur le marché et sur le lieu de travail. L'introduction de ces nouveaux matériaux sur les lieux de travail soulève des questions concernant la sécurité et la santé au travail qu'il convient de traiter, le cas échéant, par des normes internationales. En attendant que de telles normes soient établies, il est important, par ce Rapport technique, de réunir et de mettre à la disposition des utilisateurs les connaissances utiles concernant les pratiques de sécurité et d'hygiène au travail dans le domaine des nanotechnologies.

La nanotechnologie met en œuvre des matériaux à l'échelle nanométrique. Comme définition de travail «échelle nanométrique» signifie une échelle de dimension allant approximativement de 1 nm à 100 nm. Un nanomètre est  $1 \times 10^{-9}$  m ou un millionième d'un millimètre. Il est difficile d'apprécier pleinement ces échelles remarquablement petites. Pour donner un sens à cette échelle, un cheveu humain est de l'ordre de 10 000 nm à 100 000 nm, un globule rouge a un diamètre d'environ 5 000 nm, les virus ont typiquement une dimension maximale de 10 nm à 100 nm et une molécule DNA a un diamètre d'environ 2 nm. Le terme «nanotechnologie» peut être trompeur car il ne s'agit pas d'une seule technologie ou d'une seule discipline scientifique. Il s'agit plutôt d'un regroupement multidisciplinaire de processus, de matériaux et de concepts de physique, de chimie, de biologie, d'ingénierie et d'électronique dans lesquels la caractéristique déterminante est celle de la taille.

Les propriétés particulières et souvent uniques observées avec les nanomatériaux font anticiper des avancées majeures dans un large éventail de technologies, dans des domaines aussi divers que les ordinateurs, la biomédecine et l'énergie. Au stade précoce où nous en sommes, les applications potentielles des nanomatériaux ne semblent limitées que par notre imagination. Des articles paraissent quotidiennement dans la presse scientifique et grand public et sur un grand nombre de sites web consacrés à ce domaine. De nouvelles entreprises, souvent issues de départements de recherche universitaire, se créent et ne manquent pas d'investisseurs qui veulent soutenir leurs idées et leurs produits. De nouveaux matériaux sont découverts ou produits, pour lesquels on fait des annonces étonnantes concernant leurs propriétés, leurs comportements et leurs applications. Depuis juin 2007, plus de 400 nouveaux produits nano-améliorés ont été recensés dans un inventaire des produits utilisant déjà la nanotechnologie, mis à jour par le Woodrow Wilson Center's Project on Emerging Nanotechnologies (projet du Centre Woodrow Wilson sur les Nanotechnologies émergentes) ([www.nanotechproject.org/inventories/consumer/](http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/)). Une autre liste de produits peut également être consultée sur le site web de la National Nanotechnology Initiative aux Etats-Unis à l'adresse [www.nano.gov/html/facts/appsprod.html](http://www.nano.gov/html/facts/appsprod.html). Bien que cet «engouement» actuel soit en grande partie fortement spéculatif, il ne fait aucun doute que, dans le monde entier, les gouvernements et les grandes entreprises industrielles engagent des ressources considérables pour la recherche dans le développement de procédés, de matériaux et de produits à l'échelle nanométrique.

Des matériaux ordinaires tels que le carbone ou le silicium, une fois réduits à l'échelle nanométrique, présentent souvent des caractéristiques nouvelles et inattendues telles que des degrés exceptionnels de

<sup>i</sup> Noter que les définitions utilisées tout au long du présent Rapport technique sont fondées sur le projet de définitions élaboré par l'ISO TC 229 GT1 et pourraient devenir obsolètes si le projet de définitions évolue.

résistance, de réactivité chimique, de conductivité électrique ou bien d'autres caractéristiques que le même matériau ne possède pas à l'échelle micrométrique ou macrométrique. Une énorme gamme de nanomatériaux a déjà été produite comprenant, notamment, les nanotubes, les nanofils, les dérivés du fullerène (buckyballs ou boules bucky).

Un petit nombre de nanomatériaux manufacturés ont déjà été développés aux 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles, à une époque où le mot «nanotechnologie» était inconnu. Parmi ces nanomatériaux, citons les zéolites, les supports de catalyseurs tels que  $MgCl_2$ , les pigments et les charges actives telles que le noir de carbone et la silice amorphe synthétique. La taille du marché de ces matériaux de base dépasse largement le seuil du milliard de dollars américains ou le million de tonnes.

Les nanotechnologies gagnent de nouvelles applications commerciales. Les nanomatériaux sont actuellement utilisés dans des applications électroniques, magnétiques et optoélectroniques, biomédicales, pharmaceutiques, cosmétiques, énergétiques, catalytiques et dans des applications dans le domaine des matériaux. Les secteurs produisant le plus grand revenu pour des nanomatériaux sont le polissage mécano-chimique, les bandes d'enregistrement magnétique, les écrans solaires, les supports catalytiques dans l'automobile, les revêtements conducteurs électriques et les fibres optiques.

Les effets sur la santé et la sécurité au travail des nouveaux nanomatériaux sont pour la plupart inconnus. Cela peut être attribué au caractère relativement récent du développement du secteur des nanotechnologies et, en conséquence, au manque d'informations disponibles sur les expositions humaines et les conditions de travail. Par conséquent, notre capacité à prévoir exactement l'impact sur la santé des travailleurs de l'exposition à certains nanomatériaux est actuellement limitée. En particulier, nos aptitudes à mesurer les nanoparticules sur les lieux de travail (ou plus généralement) sont limitées par les technologies actuelles. La nanotechnologie nous confronte à de nouveaux défis, car les propriétés des nanomatériaux dépendent maintenant autant de la taille et de la forme que des facteurs plus conventionnels que sont les structures et compositions chimiques. Il sera nécessaire de mesurer ces caractéristiques supplémentaires afin d'évaluer de façon précise les nanomatériaux sur les lieux de travail. De plus, la capacité du corps humain à reconnaître et à réagir de façon appropriée à la plupart des nanomatériaux est fondamentalement inconnue à l'heure actuelle. En revanche, dans le cas de certains matériaux nanostructurés, tels que le noir de carbone et la silice amorphe synthétique, des données toxicologiques et épidémiologiques sont disponibles.

La science actuelle présente un grand nombre de lacunes quant à l'identification, la caractérisation et l'évaluation des expositions potentielles sur les lieux de travail dans le contexte des nanotechnologies. C'est à un niveau pluridisciplinaire que ces lacunes de connaissances seront le mieux traitées. Les praticiens et les scientifiques de la santé au travail, ainsi que les praticiens dans le domaine de la toxicologie, y compris les scientifiques dans les domaines de la médecine et de l'environnement, ont un rôle vital à jouer pour préserver la santé dans ce domaine qui évolue si vite. Des études en collaboration - idéalement avec une coordination internationale - sont essentielles pour obtenir les informations critiques requises dans un délai raisonnable.

## 2 Domaine d'application

Le présent Rapport technique décrit des pratiques en matière de santé et de sécurité au travail en rapport avec les nanotechnologies. Les grandes lignes initiales ont été établies sur la base du document "Approaches to Safe Nanotechnology: An Information Exchange with NIOSH" publié par le NIOSH aux Etats-Unis.<sup>1</sup> Le présent Rapport technique est axé sur la fabrication et l'utilisation professionnelles des nanomatériaux manufacturés. Il ne traite pas de questions ou de pratiques de santé et de sécurité associées à des nanomatériaux générés par les processus naturels, les processus à chaud et d'autres opérations qui, de façon habituelle, génèrent involontairement des nanomatériaux, ou les expositions ou utilisations potentielles du consommateur, même si certaines des informations contenues dans le présent Rapport technique pourraient être appropriées à ces secteurs. Pour des informations plus générales sur l'environnement, la santé et la sécurité des nanotechnologies, le lecteur peut se référer à d'autres revues existantes bien documentées.<sup>2-7</sup> L'utilisation des informations contenues dans le présent Rapport technique pourrait aider les entreprises, les chercheurs, les travailleurs et d'autres personnes à prévenir les conséquences néfastes pour la santé et la sécurité au cours de la production, de la manipulation, de l'utilisation et de la mise au rebut des nanomatériaux manufacturés. Ces recommandations sont applicables à une vaste gamme de nanomatériaux et d'applications.

Le présent Rapport technique est fondé sur les informations actuelles relatives aux nanotechnologies, y compris la caractérisation, les effets sur la santé, les évaluations de l'exposition et les pratiques de

prévention. Les auteurs du Rapport technique ont tenté de se tenir à jour quant à l'utilisation des termes et de leurs définitions. Cependant, les définitions dans ce domaine évoluent et certains termes n'ont pas encore subi la revue de consensus de l'ISO. Par conséquent, les termes sont censés être utilisés seulement pour les besoins du présent Rapport technique et ne pas être considérés comme étant des définitions formelles au-delà du présent Rapport technique. Le présent Rapport technique est censé être révisé et mis à jour et de nouvelles normes relatives à la sécurité seront élaborées à mesure que nos connaissances augmenteront et que l'expérience sera acquise au fil des avancées technologiques.

## Bibliographie

[1] U. S. NIOSH, Approaches to Safe Nanotechnology: An Information Exchange with NIOSH, 2006. Available online at: <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/safenano/>. (Accessed on July 23, 2007).

[2] Royal Society/Royal Academy, Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties, 2004.

[3] U. S. NIOSH, Strategic plan for NIOSH nanotechnology research filling the knowledge gaps, 2005. Available on line at [http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/strat\\_planINTRO.html](http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/strat_planINTRO.html). (Accessed on July 23, 2007).

[4] ILSI, Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: Elements of a screening strategy, 2005.

[5] SCENIHR, Opinion on the appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies, 2007.

[6] U. S. EPA, Nanotechnology white paper, 2007. Available at <http://www.epa.gov/OSA/nanotech.htm>. (Accessed on July 23, 2007).

[7] U. S. NIOSH, Progress toward safe nanotechnology in the workplace, NIOSH Publication No. 2007-123, 2007. Available on line at <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2007-123/>. (Accessed on July 23, 2007).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/98029343-55fb-431e-b44e-55a210000000/iso-tr-12885-2008>

## 3 Nanomatériaux: description et fabrication

### 3.1 Nanomatériaux manufacturés

Les nanomatériaux manufacturés sont conçus en ayant à l'esprit des propriétés spécifiques. Les nanomatériaux manufacturés comprennent les nano-objets et les matériaux nanostructurés. Les premiers sont définis comme étant des matériaux avec une seule (nanoplaque), deux (nanotige) ou trois dimensions extérieures (nanoparticule) dans l'échelle nanométrique (à savoir entre approximativement 1 nm et 100 nm). Des exemples de matériaux nanostructurés sont les nanocomposites composés de nano-objets intégrés dans une matrice pleine ou de nano-objets liés ensemble dans des ensembles aléatoires simples tels que les agrégats et les agglomérats ou ordonnés tels que les cristaux de fullerènes ou les nanotubes de carbone.<sup>1</sup> Dans le présent Rapport technique, la discussion se focalisera principalement sur les nano-objets et leurs ensembles simples.

Les nanomatériaux relativement simples actuellement utilisés ou en cours de développement actif peuvent être classés en termes de dimensionnalité et de composition chimique élémentaire. Cependant, même les nanomatériaux simples ont souvent un revêtement de surface et ont une structure chimique et physique complexe. Toute tentative de classer les nanomatériaux est fortement artificielle, de nombreux matériaux s'inscrivant dans plusieurs catégories de classification. Par conséquent, la description ci-après est donnée uniquement pour des raisons d'organisation.

Les points quantiques et les fullerènes ont leurs trois dimensions à l'échelle nanométrique. Les nanotubes, les nanofils, les nanofibres et les nanofibrilles ont au moins deux dimensions à l'échelle nanométrique, alors que les revêtements de surface, les couches minces et les couches à l'échelle nanométrique ont au moins une dimension à l'échelle nanométrique. Dans les sous-paragraphe ci-après, les nanomatériaux sont décrits selon la composition chimique principale (ou centrale) des nano-objets: les nanomatériaux contenant du carbone (par exemple fullerènes, nanotubes de carbone); les nanomatériaux oxydes (par exemple TiO<sub>2</sub> et ZnO); les nanomatériaux métalliques (par exemple Au); les nanomatériaux semiconducteurs (par exemple

points quantiques); les nanomatériaux polymères organiques (par exemple dendrimères); et les nanomatériaux bio-inspirés (par exemple nanoparticules capsides). Au sein de ces classes, différents nanomatériaux sont énumérés dans l'ordre décroissant du nombre de dimensions à l'échelle nanométrique, des particules 3D aux fibres et aux couches.

### 3.1.1 Nanomatériaux contenant du carbone

#### 3.1.1.1 Fullerènes

Les fullerènes sont des entités chimiques que l'on peut se représenter comme des cages sphériques construites à partir d'atomes de carbone chimiquement liés à leurs trois plus proches voisins. L'exemple le plus connu est le fullerène  $C_{60}$  en forme de ballon de football. Les molécules de fullerène peuvent contenir de 28 à plus de 100 atomes de carbone, certaines études expérimentales rapportant même des molécules contenant jusqu'à 1 500 atomes et de 8,2 nm de diamètre.<sup>2</sup> L'existence de molécules de fullerène encore plus grosses a été postulée à partir de considérations théoriques.<sup>3</sup> Des nanoparticules semblables aux fullerènes, à plusieurs coques, appelées nano-oignons de carbone, peuvent avoir une taille variant entre 4 nm et 36 nm.<sup>4</sup> Les fullerènes font l'objet d'études actives à la recherche d'un large éventail d'applications potentielles, parmi lesquelles: batteries au lithium, piles solaires, piles à combustible, matériaux de stockage d'oxygène et de méthane, additifs aux plastiques, pétrole et caoutchouc, et traitement de cancers et du SIDA.

#### 3.1.1.2 Noir de carbone

Le noir de carbone est constitué d'un matériau partiellement amorphe, organisé en particules sphériques ou quasi sphériques fusionnées ensemble pour donner des agrégats qui interagissent faiblement pour former des agglomérats, eux-mêmes habituellement organisés en granulés macroscopiques.<sup>5</sup> Le noir de fourneau représente 98 % de la production mondiale et a un diamètre moyen d'agrégat de 80 nm à 500 nm et une taille moyenne de particules primaires de 11 nm à 95 nm. A l'échelle industrielle, le noir de carbone est principalement utilisé comme pigment et comme charge renforçante pour articles en caoutchouc, en particulier les pneus.

#### 3.1.1.3 Nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone (CNF) sont des structures cylindriques ou coniques qui ont des diamètres allant de quelques nanomètres à cent nanomètres et des longueurs allant de valeurs submicroniques à plusieurs millimètres. La structure interne est composée d'un empilement de couches de graphite incurvées (ou feuilles de graphène, voir également 3.1.1.5) qui forment des cônes (structure en chevrons), des coupes (structure de bambou), des tiges (structure pleine) ou des tubes (structure creuse).<sup>6</sup> La principale caractéristique qui distingue les nanofibres des nanotubes est l'empilement des feuilles de graphène qui forment un angle non nul avec l'axe de la fibre. Lorsque les feuilles de graphène sont parallèles à l'axe de la fibre, elles forment des nanotubes de carbone (voir le paragraphe suivant). Sachant qu'il existe des composantes «dans le plan» et «entre plans» des propriétés de transport et mécaniques le long de l'axe de la fibre, ainsi que la présence de liaisons insaturées semblables au graphite, les caractéristiques des nanofibres de carbone diffèrent de celles des nanotubes de carbone.

Les nanofibres de carbone sont produites par des procédés de dépôt chimique en phase vapeur sur des catalyseurs métalliques, à partir de gaz riches en carbone tels que les hydrocarbures.<sup>7</sup> Une plus grande maîtrise de la structure et de la composition des nanofibres de carbone peut être obtenue avec le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma catalytique.<sup>8</sup> Les nanofibres de carbones sont produites à l'échelle industrielle et trouvent des applications comme additifs dans les polymères, comme matériaux de stockage de gaz et comme supports catalytiques.<sup>9</sup>

#### 3.1.1.4 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT) représentent une famille diverse de matériaux en carbone obtenus à partir d'une feuille de graphène enroulée sous la forme d'un tube. Les CNT peuvent être constitués d'une seule feuille (à simple paroi) ou de plusieurs feuilles (multi-parois). Le CNT à simple paroi peut être à extrémité ouverte ou fermée, selon qu'il est fermé ou non par deux moitiés de fullerène à chaque extrémité. Les nanotubes de carbone peuvent avoir un diamètre aussi petit que 0,4 nm et atteindre une longueur de plusieurs centimètres.<sup>10,11</sup> La forme multi-parois peut atteindre un diamètre de 100 nm.<sup>12</sup>

Les nanotubes de carbone à simple paroi affichent des propriétés métalliques ou semiconductrices selon la manière dont la feuille de graphène est enroulée, et leur réponse électronique peut être finement réglée en utilisant la substitution d'éléments.<sup>13</sup> Les nanotubes de carbone auront, selon les prédictions, une résistance pouvant atteindre soixante fois celle de l'acier et un poids six fois plus léger.<sup>14</sup> Ils sont considérés comme étant d'excellents conducteurs de chaleur, ont une grande capacité d'absorption moléculaire et ont une très grande stabilité chimique et thermique.<sup>15</sup>

Les applications actuellement explorées sont notamment: les composites polymères, le blindage électromagnétique, les émetteurs de champ d'électrons, les supercondensateurs, les accumulateurs, le stockage d'hydrogène et les composés structuraux. Les principales méthodes de synthèse de nanotubes de carbone s'inscrivent dans deux classes: celles dans lesquelles le carbone élémentaire est vaporisé, typiquement par un laser ou un arc électrique, et celles dans lesquelles, à température plus basse, le carbone provient d'une source de carbone, habituellement à l'aide d'un catalyseur ou d'un plasma.<sup>16</sup>

La fabrication commerciale et la fourniture de nanotubes de carbone à l'échelle industrielle semblent se mettre en place dans un certain nombre de pays.

### 3.1.1.5 Nanofeuille de graphène

La feuille de graphène est une structure à couche unique de graphite qui peut être décrite comme un réseau hexagonal d'atomes de carbone liés à leurs trois voisins les plus proches. La rugosification microscopique par l'intermédiaire de déformations hors plan donne à la feuille de graphène une épaisseur réelle d'environ 1 nm. Il est apparu que le graphène possédait des propriétés uniques, électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques et qu'il pourrait trouver des applications pour des dispositifs électroniques fins et flexibles et des revêtements de surface.<sup>17</sup> Le clivage micromécanique est actuellement la principale méthode utilisée pour préparer ce matériau.

### 3.1.2 Oxydes

Les matériaux nanostructurés d'oxydes métalliques, sous forme de nanoparticules agglomérées et agrégées, sont surtout utilisés comme additifs dans les peintures et les écrans solaires et sont souvent revêtus pour obtenir les propriétés souhaitées. Les principales méthodes de production sont la pyrolyse par pulvérisation, l'ablation par laser et la synthèse en phase liquide.

Les nano-objets oxydes métalliques peuvent être synthétisés dans une variété de formes simples telles que les nanotiges, les nanotubes,<sup>18</sup> les nanoflocons, et de structures plus complexes telles que des nanobalais, des nanoressorts, et des nanocourroies.<sup>19</sup> Ces nanostructures présentent des propriétés électroniques uniques et peuvent trouver de nouvelles applications dans l'optoélectronique, les capteurs, les transducteurs, et les médicaments.

La silice amorphe synthétique peut être fabriquée sous la forme d'un matériau nanostructuré par synthèse en phase gazeuse ou par des procédés chimiques humides, tels que la précipitation ou le procédé sol-gel. Le matériau nanostructuré est constitué de particules primaires dans une plage de 5 nm à 10 nm formant des agrégats durs (1 µm à 40 µm). Les particules primaires n'existent pas sous forme d'unités individuelles; l'agrégation et l'agglomération sont prédominantes dans la formation et la croissance des particules. La silice amorphe synthétique est actuellement utilisée dans une grande variété d'applications industrielles. La plupart d'entre elles sont liées au renforcement de divers élastomères, à l'épaississement de divers systèmes liquides, au libre écoulement de poudres ou comme constituant de matériau de matité, d'absorbants et de matériau d'isolation thermique.<sup>20,21</sup>

### 3.1.3 Métaux

Les nanoparticules d'or sont parmi les plus étudiées. Les nanoparticules d'or se caractérisent par une résonance optique remarquable dans le domaine visible, qui est sensible aux variations environnementales, à la taille et à la forme des particules ainsi qu'aux interactions optiques locales dans les systèmes résonants. Cette propriété unique des nanoparticules d'or est utilisée dans de nombreuses applications telles que les marqueurs optiques et comme agent thermique de traitement ciblé du cancer en médecine. Parmi les particules métalliques, les nanoparticules d'argent sont celles produites en plus grands volumes et sont

utilisées pour leur activité antimicrobienne dans de nombreuses applications allant des pansements aux désinfectants pour machine à laver.<sup>22</sup>

Les nanoparticules de métaux ayant une forme et une taille bien définies peuvent être synthétisées en utilisant la réduction de métal à partir d'une phase soluble.<sup>23</sup>

Les nanofils métalliques tels que ceux à base de cobalt, d'or et de cuivre peuvent être conducteurs ou semiconducteurs et pourraient être utilisés comme interconnecteurs pour le transport d'électrons dans des dispositifs nanoélectroniques.<sup>16</sup> Les nanofils sont typiquement fabriqués en utilisant un gabarit et le dépôt de vapeur pour remplir le gabarit et faire croître le nanofil.<sup>16</sup> Les procédés de dépôt comportent actuellement le dépôt électrochimique et le dépôt chimique en phase vapeur. Le gabarit pourrait être formé par divers procédés tels que la gravure chimique ou par l'utilisation d'autres nanomatériaux tels que les nanotubes.<sup>16</sup>

### 3.1.4 Points quantiques

Les nanocristaux sphériques de 1 nm à 10 nm de diamètre composés de matériaux semiconducteurs possèdent souvent des propriétés optiques uniques en raison d'effets quantiques et c'est pourquoi ils sont souvent appelés «points quantiques». Le nombre d'atomes dans les points quantiques n'en fait ni une structure pleine étendue ni une entité moléculaire. La lumière émise peut être ajustée à la longueur d'onde souhaitée en modifiant la dimension extérieure.<sup>24</sup>

Les points quantiques sont utilisés, entre autres applications, comme sondes fluorescentes en imagerie médicale pour le diagnostic et en thérapeutique; dans ces applications, ils sont utilisés en raison de leurs propriétés optiques et de la capacité de revêtir et de modifier leurs surfaces avec des peptides, des anticorps, des acides nucléiques et d'autres molécules importantes du point de vue biologique.<sup>25</sup>

Actuellement, la chimie, la physique et la science des matériaux ont fourni des méthodes pour la production des points quantiques et permettent une maîtrise plus précise de facteurs tels que la croissance et la taille des particules, leur solubilité et leurs propriétés émissives. La méthode la plus courante de production de points quantiques est celle des procédés colloïdaux chimiques humides.<sup>16</sup>

### 3.1.5 Nanomatériaux polymères organiques

#### 3.1.5.1 Dendrimères

Les dendrimères sont une nouvelle classe de polymères à plusieurs chaînes latérales et à structure contrôlée avec des dimensions à l'échelle nanométrique. Ils permettent de synthétiser des nanostructures avec une précision à l'échelle atomique, selon les dimensions, la forme et la chimie de surface souhaitées. Ils peuvent présenter des caractéristiques hydrophiles et hydrophobes et peuvent se charger d'une grande diversité de groupes fonctionnels pour des applications médicales. On pense qu'ils seront utilisés dans le domaine médical et biomédical.<sup>26</sup> La plupart des synthèses de dendrimères mettent en œuvre la répétition alternativement d'une réaction de croissance et d'une réaction d'activation telles que la traditionnelle réaction de Michael, ou la synthèse d'éther de Williamson, et une synthèse en phase solide plus moderne, la chimie organométallique, la chimie du silicium organique et la chimie du phosphore organique.<sup>26</sup>

#### 3.1.5.2 Fibres

Les nanofibres peuvent être composées d'une grande variété de matériaux polymères. Les principales techniques de fabrication sont l'électrofilage et le soufflage à gaz. Ces techniques permettent une grande flexibilité pour maîtriser la composition chimique et les paramètres physiques tels que le diamètre et la longueur des fibres. Des échafaudages de nanofibres peuvent être utilisés dans un certain nombre d'applications telles que les capteurs et les dispositifs d'ultrafiltration pour phase liquide et gazeuse.<sup>27</sup> Les nanofibres polymères biodégradables peuvent trouver de nombreuses applications en médecine comme échafaudages pour l'ingénierie tissulaire, la libération contrôlée de médicaments, les pansements, la séparation moléculaire et la reconstitution des os.<sup>28</sup>

### 3.1.6 Nanomatériaux bio-inspirés

Les nanomatériaux bio-inspirés sont généralement des matériaux dans lesquels une substance biologique est emprisonnée, encapsulée ou adsorbée sur la surface. Ils comprennent une large gamme d'assemblages manufacturés de briques de base biologiques tels que des lipides, des peptides et des polysaccharides utilisés comme transporteurs de médicaments, de récepteurs, d'acides nucléiques et d'agents d'imagerie. Des exemples sont les micelles polymères, les architectures en cages de protéines, les nanoparticules-capsides dérivées de virus, les polyplexes et les liposomes<sup>29</sup> utilisés dans le transport et le ciblage optimal de médicaments. De nombreuses formulations sont en cours de développement pour la libération de médicaments par voies gastro-intestinale et respiratoire et des applications cutanées.

Les micelles se constituent en solution sous la forme d'agrégats dans lesquels les molécules amphiphiles sont arrangées en une structure sphéroïdale avec des noyaux hydrophobes protégés de l'eau par un manteau de groupes hydrophiles. Ces systèmes dynamiques, qui ont habituellement un diamètre inférieur à 50 nm, sont utilisés pour la libération systémique de médicaments insolubles dans l'eau. Les médicaments ou les agents de contraste pourraient être emprisonnés physiquement au sein des noyaux hydrophobes ou peuvent être liés par covalence aux molécules constitutives de la micelle.<sup>29</sup>

Les liposomes sont des vésicules fermées de bicouches de lipides qui se forment par l'hydratation de phospholipides secs. Les molécules de médicaments peuvent être enfermées dans l'espace aqueux ou être intercalées dans la bicouche lipidique des liposomes, en fonction des caractéristiques physico-chimiques du médicament. La surface des liposomes se prête à des modifications des ligands et des polymères de ciblage.<sup>29</sup>

Les polyplexes sont des ensembles, qui se forment spontanément entre les acides nucléiques et les polycations ou les liposomes cationiques (ou les polycations conjugués aux ligands ou aux polymères hydrophiles de ciblage), et sont utilisés dans des protocoles de transfection. La forme, la distribution granulométrique et la capacité de transfection de ces complexes dépendent de leur composition et de leur rapport de charges d'acide nucléique sur celui du lipide/polymère cationique. Des exemples de polycations qui ont été utilisés dans des protocoles de transfert/thérapie génique incluent la poly-L-lysine, les poly(éthylènes-imines), les poly(amidoamines), les poly-β-aminoesters linéaires et ramifiés et la cyclodextrine cationique.<sup>29</sup>

Les architectures en cages de protéines et les nanoparticules-capsides dérivées de virus sont formées par autoassemblage de certaines protéines.<sup>29</sup>

Des briques de base de nanomatériaux bio-inspirés peuvent être obtenues à partir de matériaux naturels et en utilisant des techniques de synthèse de microbiologie,<sup>30</sup> alors que l'autoassemblage a souvent lieu en phase liquide.

## 3.2 Procédés de production

### 3.2.1 Procédés classiques de production

Les méthodes typiquement utilisées pour la fabrication des nanomatériaux sont:

- la génération d'aérosol telle que la pyrolyse à la flamme, l'évaporation à haute température et la synthèse plasma;
- le dépôt en phase vapeur;
- les méthodes en phase liquide: colloïdales, autoassemblage, sol-gel;
- l'électropolymérisation et l'électrodéposition;
- l'électrofilage pour la synthèse de nanofibres polymères;
- des procédés mécaniques, y compris le broyage, le concassage et l'élaboration d'alliages.

### 3.2.2 Méthodes par génération d'aérosol

La méthode par génération d'aérosol est utilisée pour produire une large gamme de nanomatériaux. Cette méthode est basée sur la nucléation homogène d'une vapeur sursaturée et la croissance de particules qui s'ensuit, par condensation, coagulation et capture. La formation de la vapeur se produit typiquement au sein d'un réacteur d'aérosol à des températures élevées où souvent une sursaturation d'un solide est refroidie

dans un fond de gaz. Les méthodes utilisées pour produire des nanomatériaux sont habituellement classées par catégorie selon le processus de chauffage ou d'évaporation et comprennent:<sup>16</sup>

- pyrolyse à la flamme;
- four/réacteurs à parois chaudes;
- pyrolyse à laser.

### 3.2.3 Méthodes de dépôt en phase vapeur

Ces méthodes sont traditionnellement basées sur des méthodes déjà bien connues et établies pour la fabrication des semiconducteurs. Ici, la vapeur est formée dans une chambre de réaction par pyrolyse, réduction, oxydation et nitruration. La première étape est le dépôt de quelques atomes. Ces premiers atomes forment des îlots qui se répandent et coalescent en un film continu. Ensuite, la croissance se poursuit jusqu'à ce qu'un film plus épais se développe.<sup>16</sup>

Ces méthodes ont été utilisées pour produire des nanofilms comprenant TiO<sub>2</sub>, ZnO et SiC.<sup>16</sup> Les procédés de dépôt en phase vapeur initiés par un catalyseur sont utilisés pour produire des nanotubes de carbone du commerce.

### 3.2.4 Méthodes colloïdales/auto-assemblage

Les méthodes colloïdales sont également des procédés de précipitation conventionnels bien établis de la chimie par voie humide dans lesquels des solutions de différents ions aux concentrations requises sont mélangées dans des conditions maîtrisées de température et de pression, ce qui forme des précipités insolubles.<sup>16</sup>

Récemment, un sous-ensemble en extension rapide de méthodes colloïdales, appelé méthodes de sonochimie, où la cavitation acoustique est utilisée pour générer le processus.<sup>31</sup> Ici, des précurseurs moléculaires subissent des réactions chimiques en raison de l'application d'ultrasons. C'est la création, la croissance et l'effondrement rapide d'une bulle formée dans le liquide qui constituent l'événement principal. Dans ce processus, les hautes températures et les vitesses de refroidissement élevées accompagnent l'effondrement de la bulle et des centres de nucléation formés, dont la croissance est limitée par l'effondrement rapide.<sup>16</sup>

Des nanotubes de chalcogénures, de métaux et d'alliages comprenant l'or, le cobalt et le nickel ainsi que des nanotubes de carbone et d'oxyde de titane ont été produits en utilisant cette méthode.<sup>16</sup>

### 3.2.5 Electrodeposition

Des films de nanofibres polymères et de nanofils métalliques peuvent être fabriqués sur un substrat par un procédé d'électropolymérisation (polymères) ou d'électrodeposition (métaux) maîtrisée.<sup>32,33</sup>

### 3.2.6 Electrofilage

La méthode d'électrofilage est une méthode majeure dans la fabrication de nanofibres polymères. Elle utilise la force électrique pour produire des fibres polymères à partir de solutions de polymères ou de polymères fondus.<sup>34</sup>

### 3.2.7 Méthodes d'attrition

Dans les méthodes d'attrition, la réduction de la taille est réalisée par broyage et concassage et on a produit ainsi des matériaux tels que l'argile, le charbon et des métaux.<sup>16</sup> Des taux de production de l'ordre de plusieurs tonnes par heure peuvent être obtenus en utilisant ces méthodes.

## Bibliographie

- [1] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H.J., Petis, P., Robert, J., Xu, C.H., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E., and Smalley, R.E., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483-487, 1996.
- [2] Rietmeijer, F.J.M., Rotundi, A., Heymann, D. C-60 and giant fullerenes in soot condensed in vapours with variable C/H-2 ratio. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 12 (3), 659-680, 2004.
- [3] Siber, A. Shapes and energies of giant icosahedral fullerenes – Onset of ridge sharpening transition. *European Physical Journal B* 53 (3), 395-400, 2006.
- [4] Sano, N., Wang, H., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Teo, K.B.K., Amaratunga, G.A.J., Iimura, K. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics* 92 (5), 2783-2788, 2002.
- [5] Ungar, T., Gubicza, J., Ribarik, G., and Pantea, C., Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis, *Carbon* 40 (6), 929-937, 2002.
- [6] Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Fukai, Y., Oshida, K., Terrones, M., Yanagisawa, T., Higaki, S., and Dresselhaus, M. S., Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core. *Appl. Phys. Lett.* 80 (7), 1267-1269, 2002.
- [7] Baker, R. T. K., Catalytic growth of carbon filaments, *Carbon* 27 (3), 315-323, 1989.
- [8] Chen, Y., Wang, Z. L., Yin, J. S., Johnson, D. J., and Prince, R. H., Well-aligned graphitic nanofibers synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.* 272 (3-4), 178-182, 1997.
- [9] De Jong, K. P., and Geus, J. W., Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications, *Cat. Rev. – Sci. Eng.* 42 (4), 481-510, 2000.
- [10] Zhu, H.W., Xu, C. L., Wu, D. H., Wei, B. Q., Vajtai, R., and Ajayan, P. M., Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands, *Science* 296 (5569), 884-886, 2002.
- [11] Wang, N., Tang, Z.K., Li, G.D., Chen, J.S., Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays, *Nature*, 408(6808), 50-51, 2000.
- [12] Wang, H., Xu, Z., and Eres, G., Order in vertically aligned carbon nanotube arrays, *Appl. Phys. Lett.* 88, 213111, 2006.
- [13] Burch, H. J., Davies, J. A., Brown, E., Hao, L., Contera, S. A., Grobert, N., Ryan, J. F., Electrical conductance and breakdown in individual CN<sub>x</sub> multiwalled nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 89, 143110, 2006.
- [14] Demczyk, B.G., Wang, Y. M., Cumings, J., Hetman, M., Han, W., Zettle, A., and Ritchie, R. O., Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A* 334, 173-178, 2002.
- [15] Harris, P. J. F., Carbon nanotubes and related structures. Cambridge University Press, 279 p, 1999.
- [16] The Royal Society, Royal Academy of Engineering. Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties. 2004. Available online at: <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>.
- [17] Neto, A.C., Guinea, F., Peres, N.M. Drawing conclusions from graphene, *Physics World* 19 (11), 33-37, 2006.
- [18] Lu, J. G., Chang, P., and Fan Z., Quasi-one-dimensional metal oxide materials- synthesis, properties and applications, *Mat. Sci. Eng. R* 52, 49-91, 2006.
- [19] Wang, Z. L., Nanostructures of Zinc Oxide, *Mat. Today* June, 26-33, 2004.