

L'enjeu des nanomatériaux

The stake in nanomaterials

R. Etchart-Salas*, B. Bergaya*

Le développement des nanotechnologies a été annoncé par R.P. Feynman dès 1959 (1) lors de sa célèbre communication intitulée *"There's plenty of room at the bottom"* ("Il y a plein de place en bas"), présentée devant la Société américaine de physique, au cours de laquelle il évoquait la possibilité de manipuler la matière à l'échelle de l'atome. Il a néanmoins fallu attendre les années 1980 pour que les progrès de la microscopie électronique (microscope à effet tunnel, à force atomique, etc.) rendent possible l'observation de la matière au niveau atomique. Cette observation au cœur de la matière a permis de révéler une quantité de nouvelles propriétés propres à cette échelle. Autrement dit, de nombreuses propriétés (optiques, catalytiques, mécaniques, etc.) dépendent directement de la taille de la matière. Aujourd'hui, le développement de nombreux projets de recherche liés aux nanomatériaux et à leurs applications potentielles en matière d'hygiène, de sécurité et d'environnement permet l'émergence de nouvelles technologies. Les propriétés intrinsèques des nanomatériaux donnent lieu à des innovations dans de nombreux domaines industriels (médecine, énergie, environnement, transports, textile, santé, chimie, électronique et optique).

même de nombreuses propriétés physiques (optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, de conductivité, etc.) que ne possèdent pas les objets de plus grande taille. La structuration des matériaux à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation importante des surfaces d'échanges, ce qui induit une réactivité élevée entre le matériau et son environnement. Par exemple, si l'on divise une particule millimétrique en plusieurs particules nanométriques, la surface développée pour la même quantité de matière passe de 6 mm² à 6 m². À travers ce cas, on imagine aisément que toutes les réactivités de surfaces sont multipliées. Par ailleurs, une diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de la proportion des atomes en surface par rapport à ceux situés dans le volume. Or, ces atomes surfaciques ne possèdent pas la même configuration électronique, et le pourcentage d'atomes en surface d'une particule nanométrique peut dépasser 90 % (figure 1).

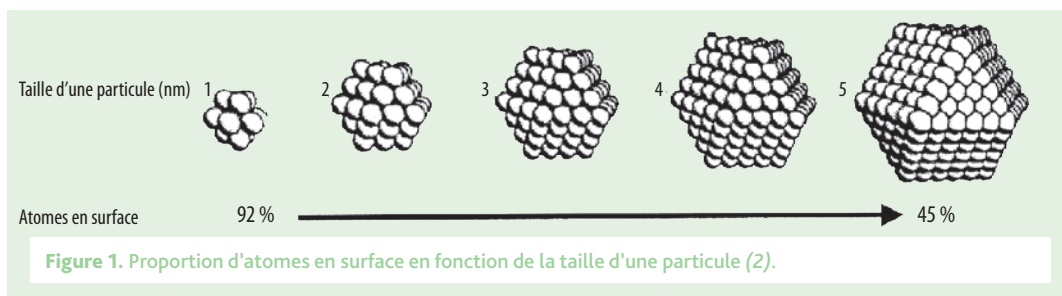
Les nanomatériaux manufacturés sont généralement classés en quatre familles (figure 2) [3] : les amas ou agrégats de nanoparticules, les multicouches nanométriques, les monocouches superficielles et les matériaux tridimensionnels nanostructurés.

Définition des nanomatériaux et propriétés principales

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets, dont l'une des dimensions est comprise entre 1 nm (10⁻⁹ m) et 100 nm, et qui présentent de ce fait

Propriétés mécaniques

La structuration du matériau à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés, par exemple, le comportement mécanique d'un matériau dépend de ses défauts



*CRT plasma laser, Orléans.

Résumé

Les nanomatériaux introduisent une nouvelle façon de concevoir les matériaux, de les fabriquer et de les intégrer dans des produits. Cette nouvelle approche repose sur le contrôle de la structure des matériaux à l'échelle nanométrique. Tous les matériaux sont potentiellement concernés, et tous les secteurs manufacturiers devraient bénéficier d'innovations et d'avancées technologiques importantes. De nombreuses applications touchant le grand public sont déjà disponibles (pneus, crèmes solaires, puces électroniques, etc.). Les estimations prédisent de façon unanime une forte croissance et une large diffusion des applications des nanomatériaux dans les années à venir, diffusion qui devrait s'accélérer au fur et à mesure que seront touchés des marchés de masse.

Mots-clés

Nanomatériaux
Enjeux économiques
Action ACT Nano
Vectorisation
des médicaments

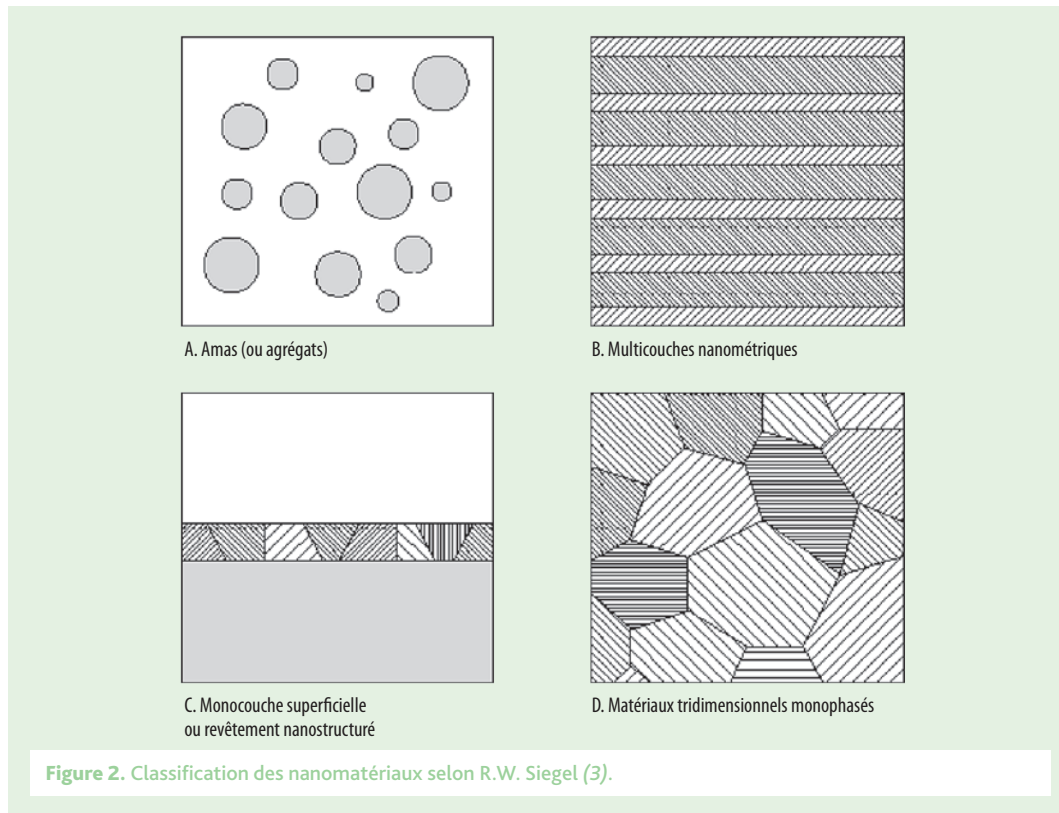


Figure 2. Classification des nanomatériaux selon R.W. Siegel (3).

de dislocations (tout comme les propriétés ferromagnétiques dépendent des domaines de Weiss). Une plus grande interface à l'intérieur du matériau permet d'améliorer des propriétés mécaniques et tribologiques, entre autres. Par exemple, les céramiques nanostructurées sont plus résistantes et plus ductiles que les céramiques traditionnelles. Des déformations superplastiques (allongement supérieur à 5 000 %) peuvent être atteintes avec un matériau de cuivre nanocristallin (4).

De nombreux travaux de recherche sont également menés sur le renforcement des polymères avec des nanotubes ou des nanocharges argileuses. On obtient dans ce cas des propriétés mécaniques améliorées sans que soient atteintes les innovations de ruptures. L'incorporation de nanocharges de silice dans des peintures permet d'augmenter leur résistance à la rayure. Ces peintures sont notamment utilisées dans l'industrie automobile.

Les charges nanométriques peuvent également être introduites dans des revêtements ou dans des huiles

et des graisses pour des applications de lubrification et de limitation de l'usure. Ces charges peuvent être du nanotalc lamellaire ou des nanomatériaux inorganiques possédant une structure sphérique du type fullerène. Des revêtements nanostructurés apportent également une résistance à l'usure améliorée.

Propriétés électriques et magnétiques

Des isolants peuvent également devenir conducteurs par incorporation, à un faible pourcentage, de nanoparticules conductrices (par exemple, des nanotubes de carbone dans une matrice d'alumine). En diminuant la taille d'un matériau isolant (une couche mince, par exemple), il est aussi possible de le rendre conducteur électriquement par effet tunnel. En empilant des couches alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, on peut obtenir des effets particuliers de magnétorésistance, de ferromagnétisme et de conductivité électronique.

Highlights

Nanomaterials lead new approaches to use specific materials into processed products. This new approach depends on the material structure monitoring at the nanometric scale. All materials and activity sectors are potentially concerned, and technical innovations should be numerous. Today, several applications are already present in the market (tyres, solar creams, microchips, etc.). For the next years, estimates predict unanimously a huge rise in nanomaterials applications, and this tendency should be accelerated as soon as mass markets will be affected.

Keywords

*Nanomaterials
Economic stake
Action ACT Nano
Drugs vectorisation*

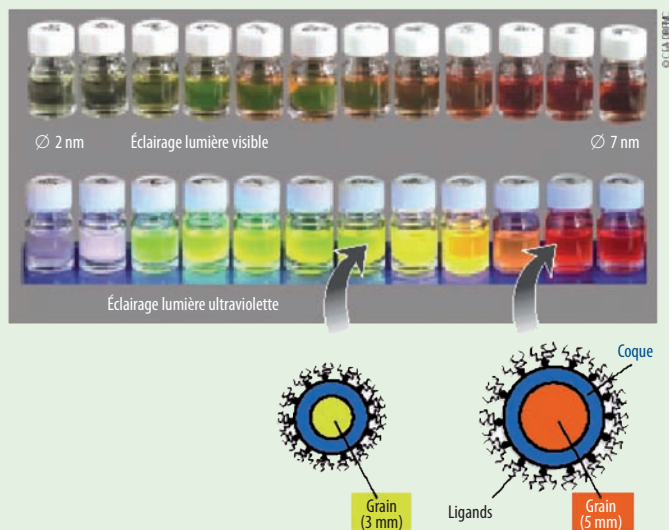


Figure 3. Solutions contenant des nanocristaux fluorescents de sélénure de cadmium (CdSe) classés par ordre croissant de taille. Ces solutions sont éclairées en haut par la lumière visible et en bas par un rayonnement ultraviolet (5).

Potentiel industriel

Secteurs industriels	Exemples de fonctions des nanomatériaux
Bâtiment/transport/sport	<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés de frottement • Allègement des pièces • Résistance à la corrosion • Couches antiadhérence, sous-couche d'adhésion • Augmentation de durée de vie des pièces
Énergie/environnement	<ul style="list-style-type: none"> • Résistance aux températures élevées • Membranes de filtration • Couches minces conductrices (ioniques, électriques) • Couches autonettoyantes pour le verre • Couches photocatalytiques
Santé/hygiène/beauté	<ul style="list-style-type: none"> • Vectorisation des médicaments • Aspects décoratifs (couches à coloration interférentielle) • Couches antireflet • Non-réactivité en milieu physiologique
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • Réflexion de la lumière ou de la chaleur • Barrières de diffusion • Revêtements bactéricides et germicides • Etc.

Figure 4. Exemples de fonctions des nanomatériaux en fonction des secteurs industriels concernés.

Propriétés optiques

La faible taille des nanoparticules, quand celle-ci est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm), confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Il est également possible de modifier la couleur d'un matériau en jouant sur la taille et la forme des particules.

La **figure 3** présente des solutions contenant des nanocristaux fluorescents classés par ordre croissant en fonction de leur taille, de 2 à 7 nm.

La coque des particules (**figure 3**) permet d'amplifier la couleur, et le ligand permet de fixer ces particules sur une cible déterminée. Ces particules peuvent alors servir de sonde fluorescente afin de suivre les réactions chimiques ou les processus biologiques.

Les principales applications industrielles

Depuis une quinzaine d'années, les nanomatériaux et leurs applications font l'objet de travaux de recherche et de développement très intenses. Les projets industriels liés à ces nouvelles technologies connaissent un développement considérable. Cet engouement général pour les nanomatériaux s'explique par les perspectives de retombées économiques très prometteuses (6). En effet, de par la diversité des applications potentielles liées à ces nanomatériaux, quasiment tous les secteurs manufacturiers sont concernés par ces innovations. La **figure 4** présente quelques exemples de fonctions des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

Applications dans le domaine médical

Sont abordées ici les principales applications, actuelles et futures, des nanomatériaux dans le domaine médical.

◆ Vectorisation des nanoparticules

La vectorisation des médicaments consiste à utiliser des nanoparticules (< 100 nm) pour la nanoencapsulation, afin de permettre un passage intracellulaire du principe actif tout en protégeant celui-ci de la dégradation par les enzymes. En effet, la taille moyenne des porosités cellulaires étant de l'ordre de 100 nm, la pénétration intracellulaire est possible. La libération du médicament in situ au niveau de la cible biologique (organe, tumeur cancéreuse, etc.) [7] permet d'optimiser l'efficacité des principes actifs tout en limitant les effets indésirables sur les organes non ciblés.

Une autre famille de nanoparticules présente un fort moment magnétique (noyau fer/cobalt) avec une enveloppe biocompatible (or ou argent). Ces nanoparticules possèdent un large spectre d'applications dans le domaine médical (administration ciblée de médicaments, traitement du cancer, agent de contraste pour l'imagerie, etc.). Par l'utilisation d'un champ magnétique focalisé sur la zone à traiter, ces particules magnétiques peuvent être guidées jusqu'à une cible précise.

Nanobiotix, dont le siège est situé à Paris, développe quatre familles de nanoparticules Nanobiodrugs répondant chacune à un type d'agent physique. La coque externe de ces nanoparticules, qui est inerte en milieu biologique, peut présenter des molécules de "ciblage" qui vont amener les particules à se concentrer sur les cellules à traiter. La destruction des cellules tumorales (effet thérapeutique) par les nanoparticules est ensuite obtenue par application d'un champ magnétique IRM, par activation laser (cancers superficiels) ou encore par rayons X (pour les tumeurs profondes). Les essais menés sur les animaux sont concluants : les nanoparticules de Nanobiotix détruisent les cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines.

◆ Imagerie médicale

L'imagerie optique de fluorescence permettra la détection précoce et de manière précise des tumeurs, ainsi que le guidage de certains gestes chirurgicaux et de biopsies. En imagerie fluorescente optique, les nanocristaux sont d'excellents traceurs (figure 3). La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés optiques bien spécifiques.

◆ Implants médicaux

Des nanocomposites sont actuellement étudiés afin d'améliorer les performances et la durée de vie des prothèses. Ces nouvelles prothèses pourraient incorporer des nanoparticules de titane ou d'hydroxyapatite, ou encore des nanotubes de carbone. L'os est un matériau biologique naturellement nanostructuré. Par exemple, l'utilisation d'implants nanostructurés (hydroxyapatite ou titane) en surface améliore la formation des cellules osseuses sur ce matériau ; les propriétés d'interface os-biomatériau en sont donc elles aussi améliorées (8).

La nanostructuration des endoprothèses facilite la formation d'une couche de cellules endothéliales et, par voie de conséquence, leur intégration dans les vaisseaux sanguins (figure 5).

À l'avenir, il sera probablement possible de concevoir des outils intégrant des nanomatériaux permettant

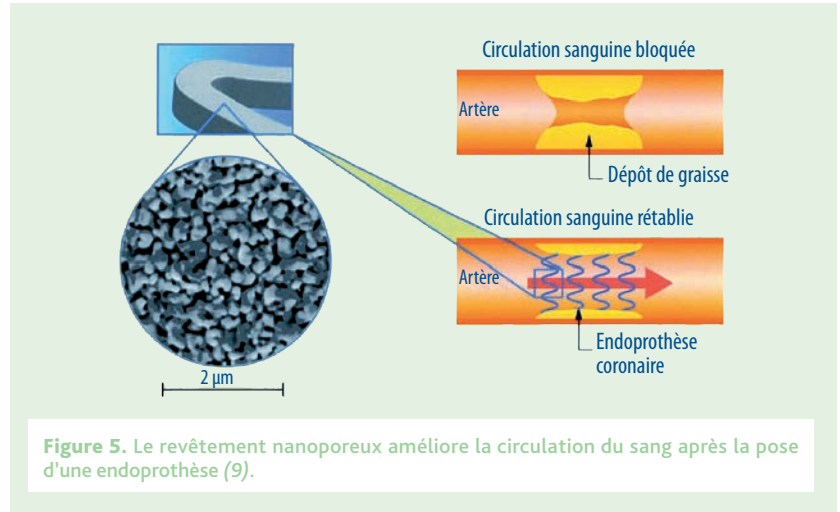


Figure 5. Le revêtement nanoporeux améliore la circulation du sang après la pose d'une endoprothèse (9).

de mieux diagnostiquer, de mieux soigner, et pouvant remplacer des fonctions vitales (tissus, connexions électriques, prothèses, etc.).

Bénéfice des nanomatériaux et risques potentiels sur la santé et l'environnement

La manipulation des nanoparticules, de par les dimensions de celles-ci, qui accroissent leur réactivité, suscite un grand nombre d'interrogations. À l'heure actuelle, leur toxicité et leur réactivité en milieu biologique restent mal connues. De nombreux projets de recherche et de développement sont en cours aux niveaux national et international afin d'évaluer et de maîtriser les risques associés à la fabrication et à l'utilisation de ces nouveaux matériaux. Cependant, les industriels utilisent déjà les nanomatériaux, en évaluant le rapport risque/bénéfice et en appliquant des mesures de sécurité adaptées.

Aujourd'hui, des nanoparticules sont présentes dans de multiples produits : crèmes solaires, cosmétiques, textiles, peintures, produits agroalimentaires, etc. Les études toxicologiques disponibles concernent essentiellement les fullerènes, les nanotubes de carbone et certaines nanoparticules (dioxyde de titane, or colloïdal, sélénium, trioxyde d'arsenic, oxyde de zinc, zinc) [10]. Trois paramètres principaux permettent d'évaluer le risque toxicologique (sur la santé et l'environnement) lié aux nanoparticules :

- la nature et la taille des nanomatériaux utilisés (nombre, forme, capacité à former des agrégats, composition chimique, propriétés physico-chimiques, etc.);
- le milieu exposé : milieu naturel (air, eau, etc.), organisme (voie respiratoire, voie cutanée, ingestion);
- la durée et la fréquence d'exposition.

L'évaluation du premier facteur nécessite des outils métrologiques adaptés à la dimension nanométrique des matériaux. Cependant, les systèmes de détection des nanoparticules ne permettent pas de faire une distinction entre les particules naturelles

et les particules manufacturées. L'évaluation des risques à travers ces trois paramètres doit se faire à différentes étapes, tout au long du cycle de vie des nanoparticules : l'élaboration, le conditionnement, le transport et l'utilisation. C'est à partir de cette analyse que la stratégie de contrôle et de maîtrise des risques peut être identifiée. Actuellement, on constate un traitement "individuel" de ces questions, et c'est pour cela qu'une démarche de mutualisation des informations est nécessaire, afin de structurer et de clarifier les démarches sécuritaires. Les risques doivent être pris en compte et évalués précisément afin de maîtriser l'impact de ces matériaux et d'obtenir l'acceptation du public.

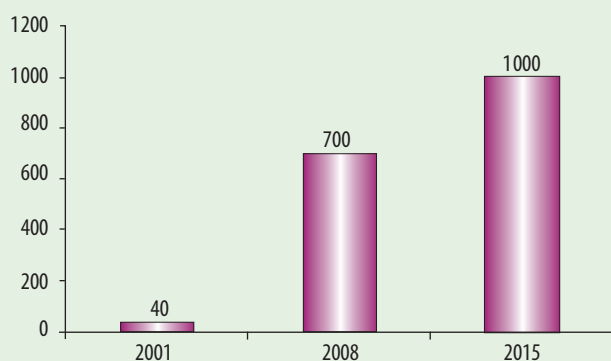


Figure 6. Revenu mondial engendré par les nanotechnologies (6).

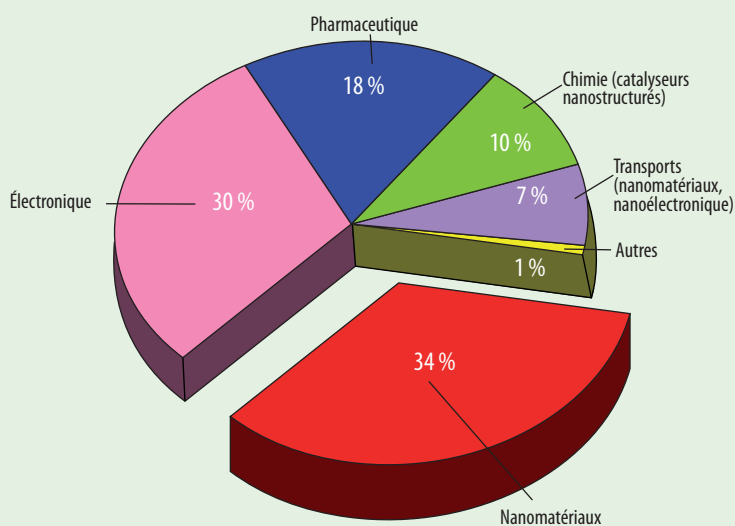


Figure 7. Répartition de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010 (6).

Potentiel technique et économique

En 2005, la consommation mondiale de nanomatériaux était estimée à 9 millions de tonnes, pour une valeur totale de 17,6 milliards d'euros (6). La Commission européenne estime que le marché relatif aux nanomatériaux devrait atteindre 340 milliards de dollars d'ici l'horizon 2015.

La figure 6 montre que le revenu mondial généré en 2015 par les nanotechnologies est estimé à 1000 milliards d'euros par an; il concerne directement l'emploi de 2 millions de personnes.

L'impact économique global lié aux nanomatériaux devrait représenter 34 % (figure 7) de celui des nanotechnologies. Le marché des nanomatériaux, qui touche de nombreux secteurs d'activité, est en phase d'émergence et représente actuellement pour les petites et moyennes entreprises-industries (PME-PMI) une forte opportunité économique.

Les financements publics des nanomatériaux en France sont estimés à 70 millions d'euros pour 2007. Ce chiffre met la France au quatrième rang mondial. Le financement public dans ce domaine et au niveau européen est d'environ 400 millions d'euros.

Action ACT Nano

La Direction générale des entreprises (DGE), au sein du ministère de l'Économie, des Finances et de l'Emploi, a mis en place une action collective transrégionale Nanomatériaux, appelée "ACT Nano" (www.act-nanomateriaux.fr) à destination des PME-PMI. Cette action a pour objectif de soutenir l'appropriation et l'utilisation des nanomatériaux par les PME/PMI.

L'ACT Nano vise en premier lieu à accompagner les PME-PMI dans leur appropriation, en termes techniques et économiques, des nanomatériaux afin de gagner de nouvelles parts de marché en France ou à l'export, et à créer de nouveaux métiers et de nouveaux emplois.

ACT Nano a également pour objectifs :

- de mieux faire connaître les opportunités offertes par les nanomatériaux, notamment auprès de l'industrie traditionnelle ;
- de promouvoir l'émergence de nouveaux acteurs, produits et services, en réponse aux demandes et aux besoins du marché, avec une attention portée aussi bien sur les innovations incrémentales que sur les innovations de rupture ;
- d'activer des interfaces industrie-recherche en nanomatériaux, facilitant ainsi les partenariats et les transferts de technologies ;
- d'engendrer des opérations de partenariat industrie-recherche, éligibles à des financements très diversifiés, et notamment des actions collectives de recherche (ACR).

Conclusion

La structuration de la matière à l'échelle nanométrique ouvre assurément des perspectives, du fait de l'apparition de nombreuses propriétés que ne possèdent pas les objets de plus grande taille.

Le potentiel de développement des nouvelles technologies liées aux nanomatériaux permet de prévoir un accroissement des enjeux économiques. Les perspectives d'innovation dans ce domaine laissent entrevoir des opportunités techniques et économiques très diversifiées. À l'heure actuelle, l'utilisation des nanomatériaux amène des améliorations incrémentales dans presque tous les secteurs industriels, et des innovations de rupture sont atteintes dans certains domaines.

Le développement et l'incorporation des innovations liées aux nanomatériaux exigent, de la part du milieu industriel, des travaux de recherche et de développement conséquents. Les communautés industrielles et scientifiques se retrouvent à ce stade face à un "challenge" de coopération. ■

Références bibliographiques

1. Feynman RP. Plenty of room at the bottom. December 1959, <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>.
2. Schmidt GK, Klabunde J. Nanoscale materials in chemistry. New York : John Wiley & sons 2001;23-4.
3. Siegel RW. Nanostructured materials 3. 1993;1.
4. Lu L, Sui M, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science* 2000;287(5457):1463-6.
5. À la découverte du nanomonde. Ministère délégué à la Recherche, 2005.
6. Étude prospective sur les nanomatériaux. Étude réalisée par le cabinet "Développement et Conseil" pour le compte de la DGE, 2004.
7. Use of drug-loader nanoparticles for the treatment of cancers. European Patent EP1100475, Medinova Maed Consulting GMBH, Allemagne, 2001.
8. Liu H, Webster TJ. Nanomedicine for implants: a review of studies and necessary experimental tools. *Biomaterials* 2007;28:354-69.
9. Moret R. Nanomonde : des nanosciences aux nanotechnologies. CNRS Editions/Nature des sciences, 2006.
10. Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Afsset, 2006.

L'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement au travail (Afsset) a publié le 10 octobre dernier un communiqué de presse intitulé "Nanomatériaux : concilier innovation et sécurité sanitaire", dont il ressort que le principe de précaution s'impose et que les priorités sont de répertorier, de tracer et d'harmoniser. Ce communiqué fait suite à la publication du rapport "Nanomatériaux – État des connaissances relatives aux effets sur la santé des nanoparticules : avis et rapports d'expertise collective".

Pour en savoir plus : www.afsset.fr

