

1<sup>ère</sup> Année Master physique

Université Ahmed Zabana, Relizane.  
Département de Physique



# Cours de Nanomatériaux et Nanostructures

*D<sup>r</sup> Abdelwahed Semmah*

Année 2020

**Chap. I/ Généralités sur les nanostructures****I/1-Définition**

Une nanostructure est un assemblage d'atomes ou de molécules dont au moins une dimension est comprise entre 0,1 et 100 nanomètres. Les nanostructures se retrouvent dans la nature et sont étudiées par les nanotechnologies du microscope jusqu'aux visualisations avancées des protéines (une protéine peut faire un nanomètre de diamètre). Elles sont régies par des principes d'économie, de complexité, de propriétés multiples et fonctionnelles.

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. Voici quelques clés pour comprendre le nanomonde. L'unité de référence du nanomonde est le **nanomètre** (noté en abrégé nm). Le préfixe nano vient du grec nanos qui signifie nain. Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$ ) soit approximativement 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain.

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ». La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation [1], une définition pour le terme « Nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100nm. [2]

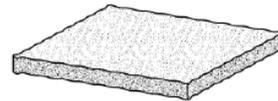
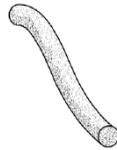
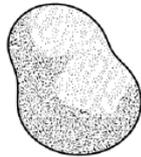
Il est précisé dans cette recommandation que, dans des cas spécifiques, lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50 % fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1 % et 50 %. Il est également indiqué que, par dérogation, les fullerènes, les flocons de graphène et les nanotubes de carbone à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions externes inférieures à 1 nm sont à considérer comme des nanomatériaux.

Un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm, ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. [3] Il existe deux grandes familles de nanomatériaux : les nano-objets et les matériaux nano-structurés

## I/2-les nano-objets

Sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. [4]

Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :



**Fig. I/1-** a- Nanoparticule

b- Nano-fibre

c- Nano-feuillet

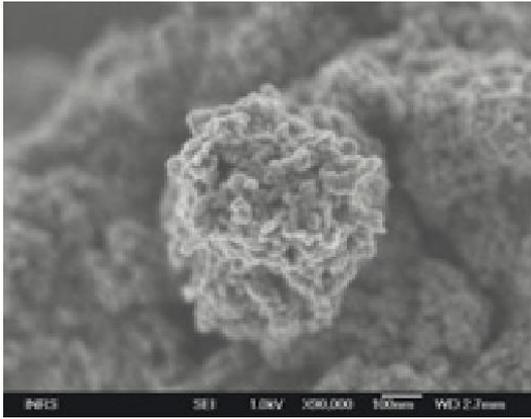
### I/2.a- les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF)

Dont aucune des dimensions n'est supérieure à 100 nm. L'appellation « nanoparticules » est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes. Les nanoparticules peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel.

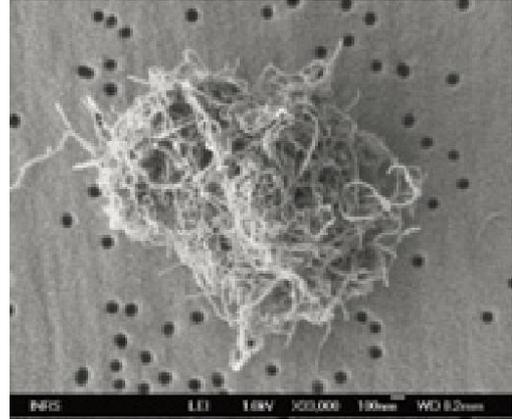
L'appellation « particules ultrafines » se réfère davantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan, et anciennes dans le monde du travail, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques, thermiques : fumées de soudage, émissions diesel, etc.). (Figure I/2)

### I/2.b- les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets :

Qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nano-fibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10000 nm. (Figure I/4).



**Fig. I/2-** Nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage



**Fig. I/3-** Nanotubes de carbone multi parois observés en microscopie électronique à balayage

### I/2.c- les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes :

Qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nanofeuillets d'argile, nanoplaquettes de sélénure de cadmium, etc.).

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

### I/3- les matériaux nanostructurés

Sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. [5] Parmi les matériaux nanostructures, il est possible de distinguer plusieurs familles, parmi lesquelles :

#### I/3.a- les agrégats et agglomérats de nano-objets :

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires), soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100nm ;

#### I/3.b- les nano-composites :

Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur

résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites ;

### I/3.c- les matériaux nano-poreux :

Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nano poreux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « nanomatériaux manufacturés ». Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants, tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres, plus récents, sont fabriqués dans des quantités moindres, tels que les nanotubes de carbone, le quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle (appelés parfois particules ultrafines) issus de certains procédés thermiques et mécaniques, tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc. Enfin, des particules ultrafines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.

## I/2-Propriétés physique des nanomatériaux

### I/2.1-L'effet nano sur les propriétés des nanomatériaux

C'est un comportement différent de la matière à une échelle de l'ordre des nanomètres et en petite quantité, ce qui implique des propriétés différentes dépendant de la taille et de la quantité.

#### I/2.1.a-La mécanique quantique

Nous avons aussi retenu une explication que pourrait présenter un physicien, dans cette même revue : «c'est parce qu'à une petite échelle, les atomes ou la petite quantité d'atomes sont régis par de nouvelles lois, celles de la mécanique quantique »<sup>4</sup> En particulier, nous ne pouvons plus estimer avec précision le comportement de la particule ou les propriétés d'un élément avec les lois dites classiques, que ce soit pour le point de fusion, la conductivité... Les paramètres physiques d'un matériau peuvent étonnamment changer.

#### I/2.1.b-L'effet tunnel

Le phénomène de l'effet tunnel est également important pour expliquer l'effet nano. En physique classique, autrement dit newtonienne, un objet quelconque ne peut traverser une barrière, ou quoique que ce soit qui se met sur sa route, seulement s'il a une énergie suffisante.

Par exemple, une balle de ping-pong ne traversera jamais un mur de briques avec la seule force d'un lancer de la main. Donc, s'il n'a pas assez de force, en physique classique, l'objet ne peut pas passer, la probabilité de passage est nulle. Or, en physique quantique, une particule lancée à toute allure contre le mur a tout de même une chance de passer, c'est ce qu'on appelle l'effet tunnel. Pour observer cet effet, l'énergie potentielle de la barrière (ou l'«épaisseur» très grossièrement) doit être comparable à la longueur d'onde de la particule, observable à petite échelle (de l'ordre du nanomètre). C'est un peu le même principe pour les particules d'or. Ainsi, l'effet tunnel est obtenu lorsqu'une particule à basse énergie cinétique est capable de se retrouver de l'autre côté de la barrière dont l'énergie potentielle est plus importante que l'énergie cinétique de la particule, ce que les lois classiques ne prédisent en aucune manière. L'effet tunnel est la pénétration par exemple d'un électron à travers une région qui est "classiquement" impossible à pénétrer. Nous avons donc un nouveau modèle qui décrit le comportement de particules à une échelle immensément petite.

### I/2.1.c-La taille

La taille serait un autre facteur influent ou modèle explicatif: les nanomatériaux sont compris entre de très petites quantités d'atomes (plutôt isolés) d'une échelle de  $10^{-10}$  mètres et les éléments micro, des molécules bien plus grandes. Un exemple pour illustrer l'effet de la taille: l'or. L'or est de couleur dorée, tel que nous le connaissons, la même couleur or que nous pouvons voir de nos yeux, lorsque la taille de l'or est supérieure aux nanoparticules, soit plus de 100 nanomètres.



Fragment d'une pépite d'or



L'or en solution est rouge

Mais lorsque la taille est aux alentours ou inférieure aux 100 nanomètres, la couleur peut virer au rouge vif très prononcé ou à une toute autre couleur, tout cela pouvant être expliqué par des modèles relatifs à la longueur d'onde qui est de l'ordre du nanomètre.

Un autre exemple concernant la taille: les nanoparticules d'argent s'avèrent être très efficaces contre les bactéries à petite échelle, alors qu'elles ne présentent pas ces particularités lorsqu'elles sont plus grandes.<sup>8</sup> Les modèles qui expliquent l'activité antibactérienne que les spécialistes utilisent sont différents à l'échelle nanoparticulaire et à plus grande échelle.

Il semblerait aussi qu'il y a une interaction maximale avec deux objets de même taille.

#### **I/2.1.d- La masse**

Nous avons également trouvé un autre modèle explicatif qui fait intervenir la masse: «Une petite masse due à la petite quantité implique une force gravitationnelle plus faible, et donc une force électromagnétique plus grande »

#### **I/2.1.e- La dualité onde-corpuscule**

Il semblerait que pour les particules, tel que l'électron, nous pouvons les modéliser et les représenter par un comportement d'ondes. En effet, leur comportement peut être d'une part compris par des modèles corpusculaires et d'autre part par des modèles ondulatoires, les électrons peuvent se déplacer comme des ondes et/ou des particules, et leur position exacte n'est pas définie, mais plutôt leur probabilité d'être à un endroit, pour cela on utilise des couches où les électrons ont de grandes chances de se déplacer, de s'y trouver.

#### **I/2.1.f- La dimension**

Nous avons retenu un autre modèle faisant appel à la dimension, qui explique les déplacements des molécules, grâce à leur énergie cinétique, appelé le mouvement moléculaire aléatoire. À l'échelle macro, les molécules ne se déplacent pas beaucoup, elles ont une activité très réduite en comparaison des objets dans leur ensemble, une balle par exemple, n'influencent en aucune manière le mouvement de l'objet. Or, à l'échelle nano et en petite quantité, ces mêmes déplacements sont plus libres, on assiste à une activité plus grande. Nous pouvons encore citer un de ces mouvements aléatoires pertinents appelé le mouvement brownien.

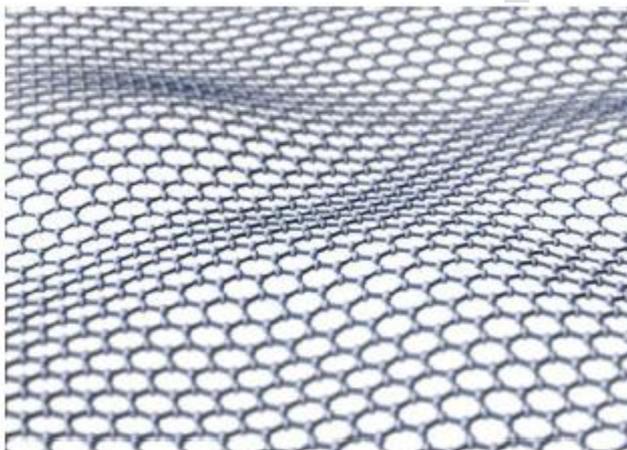
#### **I/2.1.g- La forme**

Pour un même volume, un cube possède une surface plus grande que celle d'un tétraèdre ou d'une sphère pour un diamètre équivalent, et par conséquent possède une réactivité accrue.

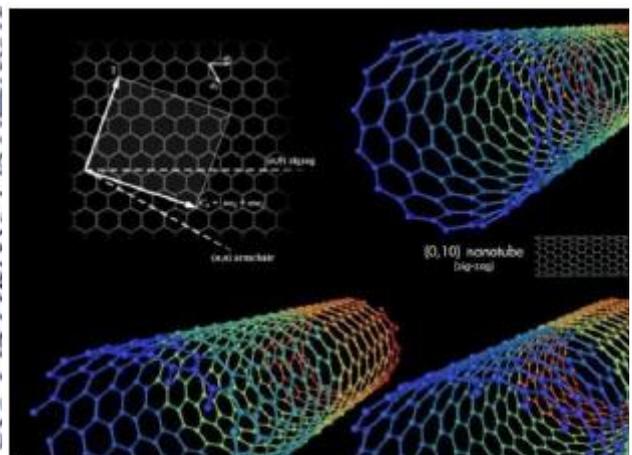
## I/2.1.h- La structure

La structure est directement liée à la forme. Certains nanomatériaux montrent des propriétés électriques uniques qui peuvent être expliquées par des modèles prenant en compte la structure (par exemple les nanotubes de carbone).

Le carbone par exemple peut être sous forme de couche ou de tube, qui ont chacune des propriétés différentes, le graphène a des propriétés plutôt électroniques et le nanotube possède une rigidité supérieure à celle de l'acier. D'ailleurs, le nanotube possède plusieurs propriétés électriques, il peut soit être métallique soit semi-conducteur, propriété pouvant être expliquée par les modèles liés à l'angle d'enroulement de la feuille de graphène. Si nous prenons le cas du carbone, nous pouvons en faire une structure chimique très résistante, celle du diamant, ou nous pouvons aussi faire une couche d'atomes de carbone, que l'on appelle «graphène» qui a des propriétés étonnantes, telles que la semi-conductivité, sa mobilité électronique, car sa vitesse (1000 km/s) dépasse de loin celle du silicium (7 km/s) <sup>14</sup>, et possède une capacité d'auto-refroidissement très rapide qui compense l'énergie accumulée par le passage des électrons. Ce phénomène existe aussi au sein des transistors en silicium, mais le reste de la structure chauffe trop pour que cette baisse ait un impact sur l'ensemble. Sur un transistor en graphène, c'est l'inverse. Le phénomène de refroidissement serait plus grand que l'augmentation de la chaleur due aux collisions des électrons, probablement parce que le graphène offre une bien meilleure mobilité. Les futurs ordinateurs utiliseront donc moins d'énergie et seront plus rapides. C'est ce qui rend le graphène particulièrement intéressant pour tous les domaines de l'électronique.



Feuille de graphène



Nanotubes de carbone

## I/2.1.i- Rapport surface-volume

De nombreuses références mentionnent le modèle faisant intervenir les propriétés de surface et met en valeur le rapport entre la surface et le volume, appelé ratio surface-volume. La surface d'un élément a plusieurs fonctions: celles de garder ou faire sortir d'autres éléments, permettre une transmission d'énergie, commencer une réaction chimique (ou la terminer). Or, lorsque la taille décroît, ce modèle explique les effets observés par la proportion bien plus importante d'atomes à la surface pour interagir avec des éléments extérieurs.

Longueur du cube (cm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> )	Ratio S/V
2	2*2*6=24	2*2*2=8	24/8 = 3:1
8	8*8*6 = 384	8*8*8=512	384/512 = 0.75:1

Si un matériau est divisé en plusieurs nanomatériaux, le volume total reste le même, car en rassemblant tous les fragments, nous reconstituons toujours le volume total, or la surface totale est plus grande ce qui permet des fonctionnalités plus importantes et efficaces.

Longueur du cube (m)	Nombre de cubes	Surface totale (m <sup>2</sup> )
1	1	6
0.1	1000	60
0.01	10 <sup>6</sup>	600
0.001	10 <sup>9</sup>	6000
10 <sup>-9</sup>	10 <sup>27</sup>	6000000000

Nous voyons bien dans ce tableau que lorsque nous sommes arrivés à la taille des nanomètres (10<sup>-9</sup>m), nous obtenons un milliard de milliards de milliards de cubes, dont la surface totale vaut 6000000000 (m<sup>2</sup>) = 6000 (km<sup>2</sup>) = 1/7 de la surface totale de la Suisse (=41.285 (km<sup>2</sup>))

Lorsque la taille d'un «objet» est réduite, le modèle stipule que la fraction d'atomes à la surface devient plus importante que celle à taille normale (par rapport au nombre total des atomes), les effets à la surface sont donc plus importants et de nouveaux effets peuvent survenir. Puisqu'il y a plus de surfaces exposées, et donc plus de contacts avec l'environnement, le transfert d'énergie est très efficace, la vitesse de réactions étant grandement accrue.

En chimie, un catalyseur est une substance qui accroît les réactions chimiques sans pour autant être consommée ou altérée chimiquement (une des propriétés des enzymes). La caractéristique la plus importante d'un catalyseur est sa surface active où les réactions prennent place. On observe que la surface active s'accroît lorsque la taille des catalyseurs décroît: plus les catalyseurs sont petits, plus le ratio surface-volume est important, et plus la surface active est importante, plus les réactions sont rapides. La surface influence grandement les réactions du matériau et par conséquent ses propriétés. Pour le même matériau, le point de fusion se trouvera plus bas à

petite échelle. Les propriétés d'un matériau peuvent être expliquées par des modèles prenant en compte la surface.

### I/2.1.j- L'énergie de surface

Les propriétés des atomes ou molécules qui existent à la surface sont différentes de ceux à l'intérieur d'un matériau. Ce modèle d'énergie de surface montre que les atomes à la surface ont moins de "voisins" (contacts) directs que les atomes à l'intérieur d'un volume, ce qui veut dire les atomes à la surface ont une réactivité accrue et ont tendance à s'agglomérer. Les atomes ou les molécules à la surface sont donc instables, ils ont une énergie plus grande pour pouvoir faire les réactions nécessaires, et ces atomes proviennent de couches non-complètes d'atomes d'un matériau. La raison pour laquelle ces atomes ont tendance à s'agglomérer trouverait son explication dans des modèles prenant en compte le coût en énergie. Une liaison entre molécules ou atomes implique une perte d'énergie, et les molécules ou atomes "recherchent" justement l'état le plus stable et le moins énergétique. Une manière d'appréhender ce modèle est de prendre quelques balles de ping-pong, de leur attacher une bande de velcro, puis de les mettre dans un sac en plastique. La bande de velcro représente l'énergie d'attache créée par les atomes et les balles représentent les atomes ou les molécules dans ce modèle velcro. Lorsque nous les secouons, si les balles ont sur elles des bandes de velcro, elles s'attacheront, formant ainsi des agglomérations. Sinon, aucune balle ne s'attachera à une autre, par conséquent il n'y aura aucune agglomération.

Autrement dit, les atomes à la surface (velcro) essayeront de s'agglomérer le plus possible.

Prenons un autre exemple, celui des gouttes d'eau. Dans bien des modèles, le gaz (air environnant) n'influe pas sur le fluide (eau), autrement dit aucune force provenant du gaz n'agit sur le liquide. Cela est possible, car l'air est de faible densité par rapport à l'eau. Focalisons-nous donc seulement sur les atomes du liquide, qui ont les interactions les plus fortes entre elles. Dans le volume du liquide, «à l'intérieur» les molécules d'eau sont attirées dans toutes les directions par les autres molécules voisines, on peut dire que les forces résultantes sont nulles. Or, à la surface, les molécules sont en partie en contact avec l'air et ne forment des liaisons qu'avec les molécules d'eau.

En comparaison avec les molécules à l'intérieur qui forment des liaisons tout autour d'elles, elles ont moins de "chance" de se lier le plus possible afin de perdre de l'énergie et parvenir à un état stable.

Toutefois, pour compenser cela, elles forment des liens avec des molécules externes à la goutte, elles auront tendance à s'agglomérer plus qu'à la normale. L'énergie de surface est donc supérieure.

## **I/2.2-Propriétés des nanomatériaux**

Les nanomatériaux, présentent de nombreuses propriétés particulières dont les principales sont les suivantes :

### **I/2.2.a-Propriétés mécaniques**

L'effet de la nanostructure peut se traduire par un phénomène de superplasticité. Les nanomatériaux peuvent ainsi permettre d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité, car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes. Il faut également noter l'effet de renfort dans les composites (absorption d'énergie, déviation des fissures, *etc.*).

### **I/2.2.b-Propriétés électriques**

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants, et ce à des taux de charges extrêmement faible, notamment lors de l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC).

### **I/2.2.c-Propriétés optiques**

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques de certains matériaux (transparence).

### **I/2.2.d-Propriétés de transfert thermique**

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques. Par exemple, l'ajout de nanoparticules d'alumine ou d'oxyde de zinc peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs (nanofluides).

### **I/2.2.e-Propriétés de barrière**

Dans les nano-composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent.

#### I/2.2.f-Inflammabilité

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion.

#### I/2.2.g-Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux.

#### I/2.2.h-Propriétés catalytiques

La différence des propriétés catalytiques entre le matériel massif et le nano-matériel manufacturé correspondant est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or. L'or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières. Haruta (Haruta M., 1987) a montré que les nanoparticules d'or dispersées sur un support possédaient des propriétés intéressantes pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Cette réaction est observée pour des nanoparticules d'or inférieures à 5 nm.

### I/3-Les procédés de fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. Il convient ainsi de différencier la méthode dite « ascendante » (en anglais *bottom-up*) de la méthode dite « descendante » (en anglais *top-down*).

- a. L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.
- b. L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus

précisément à miniaturiser les systèmes actuels (généralement des matériaux microstructures) en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets l'approche bottom-up semble, néanmoins, plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche *top-down* permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques (réactions en phase vapeur, techniques sol/gel, pyrolyse laser, micro-ondes, etc.), alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques (mécano-synthèse, forte déformation par torsion, etc.).

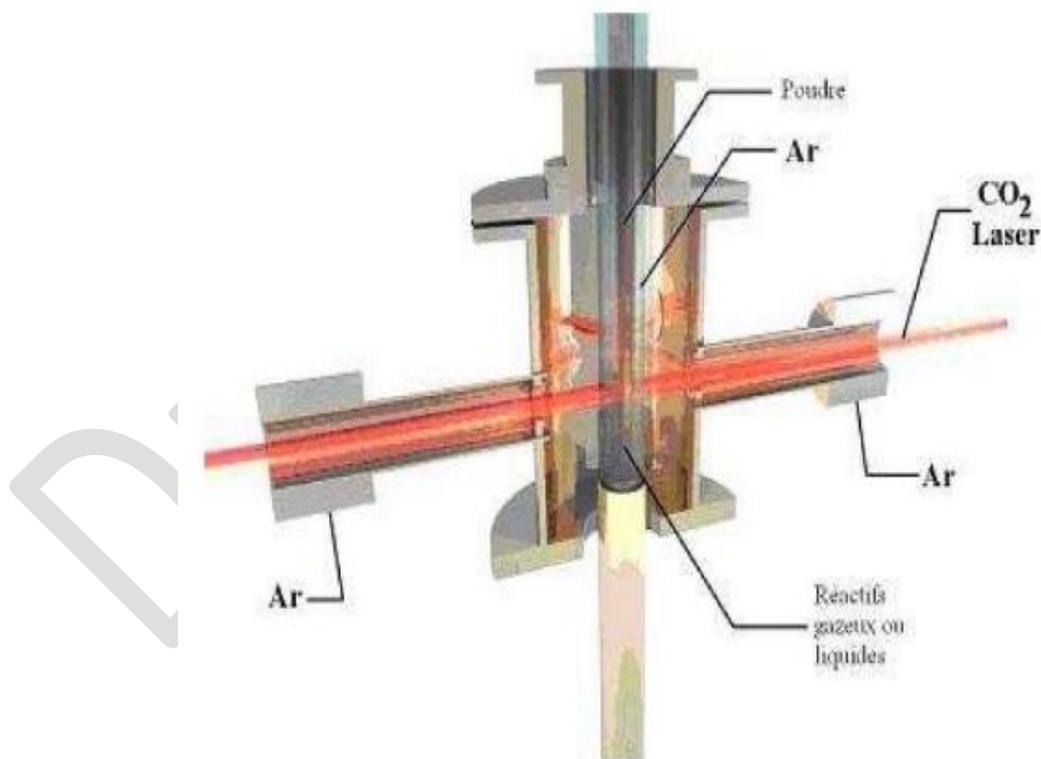
### I/3.1- Les Méthodes de synthèses

#### I/3.1.a- Méthodes physiques

- **Evaporation /condensation:** Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation). Le Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, produisent suffisamment de vapeur par chauffage radiatif (1 200°C) et inductif (2 000°C). 50 à 100 g/h de matière sont produits en laboratoire. Les métaux avides d'oxygène (Al, Cr, Ti, Zr) et réfractaires (très faible tension de vapeur, Mo, Hf, Ta, W) nécessitent des modes de chauffage plus puissants : chauffage par bombardement électronique (3 000°C), chauffage par plasma inductif ou/et couplé avec l'arc électrique (3 000°C à 14 000°C). Si les particules métalliques sont placées dans une atmosphère réactive, généralement l'oxygène, après formation, les nanoparticules obtenues sont alors l'oxyde du métal initial après réaction d'oxydation. La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique. Les nano-poudres seront obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique, assurant la formation d'une grande population de particules, puis limitant leur croissance et leur coagulation

coalescente. Ce mode de préparation est employé au niveau de la production industrielle de nanopoudres métalliques et céramiques (citées plus haut) après réaction. La production est de plusieurs dizaines de tonnes par an. Les nanopoudres formées sont des systèmes pulvérulents dont le pouvoir polluant est très élevé (formation d'aérosols) si les chaînes de production et de manutention sont ouvertes à l'atmosphère. Ces nanopoudres sont également fortement pyrophoriques à l'air (explosion et incendie).

- **Pyrolyse laser:** La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO<sub>2</sub> et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées. Dans la plupart des cas, cette collecte s'effectue sur poudre sèche.



**Fig. I/4-** Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser

Cette méthode permet de synthétiser aisément des particules de 15 à 20 nm à un débit de 100 g/h en laboratoire. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide

et une bonne souplesse d'utilisation. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres a été synthétisée (Si, SiC, SiCN, SiCNAIY, SiCO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiC, TiO<sub>2</sub>, fullerènes, suies carbonées, etc.).

- **Irradiation ionique / électronique:** En utilisant les irradiations, il est possible de synthétiser des nanostructures de façon originale. Parmi ces méthodes, citons celles basées sur : Les caractéristiques particulières du dépôt d'énergie par des ions lourds rapides d'accélérateurs, tels que le Grand Accélérateur National d'Ions lourds (GANIL), qui induisent des modifications très localisées du matériau (typiquement dans un rayon d'une dizaine de nanomètres autour de la trajectoire de l'ion). Une des principales applications de cette technique concerne la réalisation de membranes polymères nanoporeuses. Pour aller vers la synthèse « en matrice » de nano-fils de types divers, on peut faire croître le matériau dans les pores d'une telle membrane (les membranes polymères citées ci dessus sont une possibilité parmi d'autres). La géométrie du pore impose alors les dimensions du nanomatériau ; Le contrôle par irradiation de la mobilité ionique qui permet d'obtenir des agrégats métalliques insérés dans des matrices vitreuses, avec des distributions de taille beaucoup plus étroites que ne le permettent des méthodes thermodynamiques classiques. Par ailleurs, la forme de ces nanoagrégats peut être modifiée par irradiation aux ions lourds rapides.

### I/3.1.b- Méthodes chimiques

- **Technique sol-gel:** Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques. On distingue trois types de procédés : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal et de type Pechini. Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

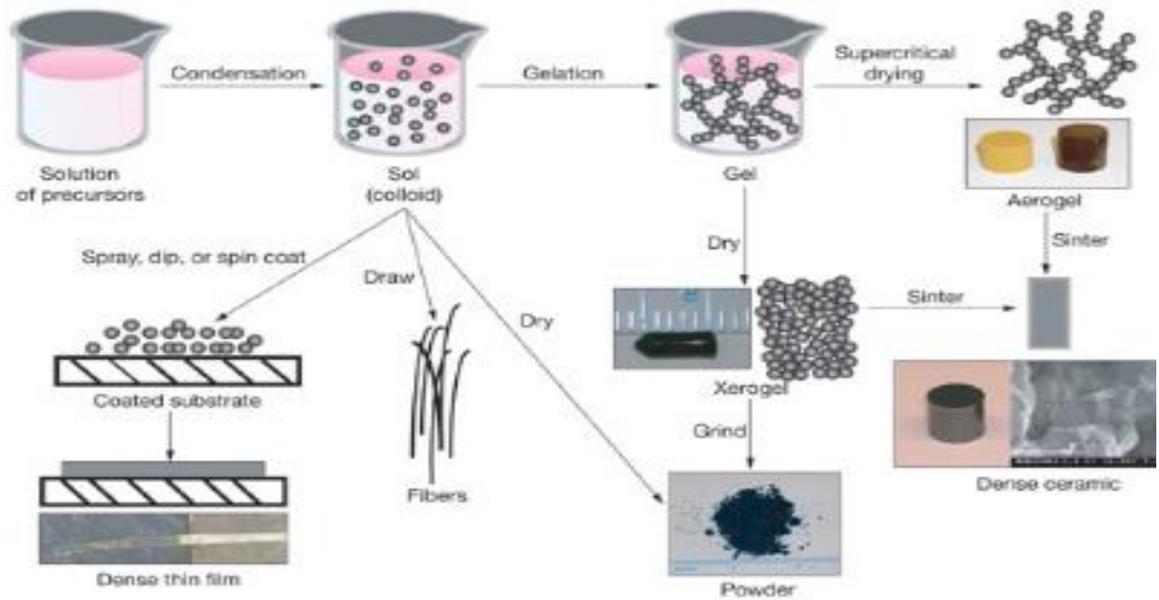
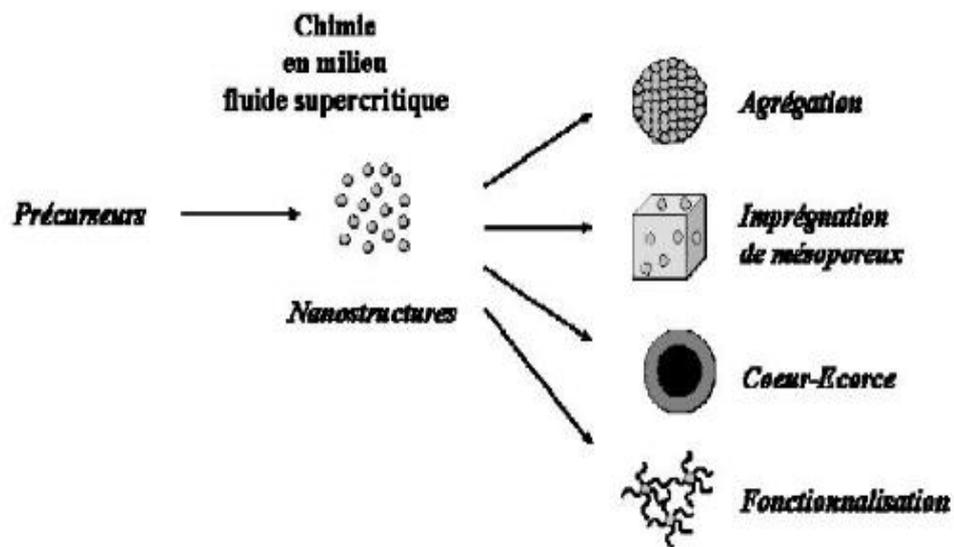


Fig. I/5- ..... [?]

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

- **Fluide supercritique avec réaction chimique:** L'un des intérêts majeurs de réaliser une transformation chimique en milieu fluide supercritique est de pouvoir ajuster continûment les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles. La maîtrise des propriétés physico-chimiques du milieu permet alors de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau (contrôle de la taille et de la morphologie des nanostructures). Le procédé permet la synthèse de matériaux inorganiques finement divisés : métal, oxyde et nitrure.



**Fig. I/6-** Schéma de principe des potentialités des milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux finement divisés.

### I/3.1.b- Méthodes mécaniques

- Mécano-synthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres: La mécano-synthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. La température nécessaire en mécanosynthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules formées.

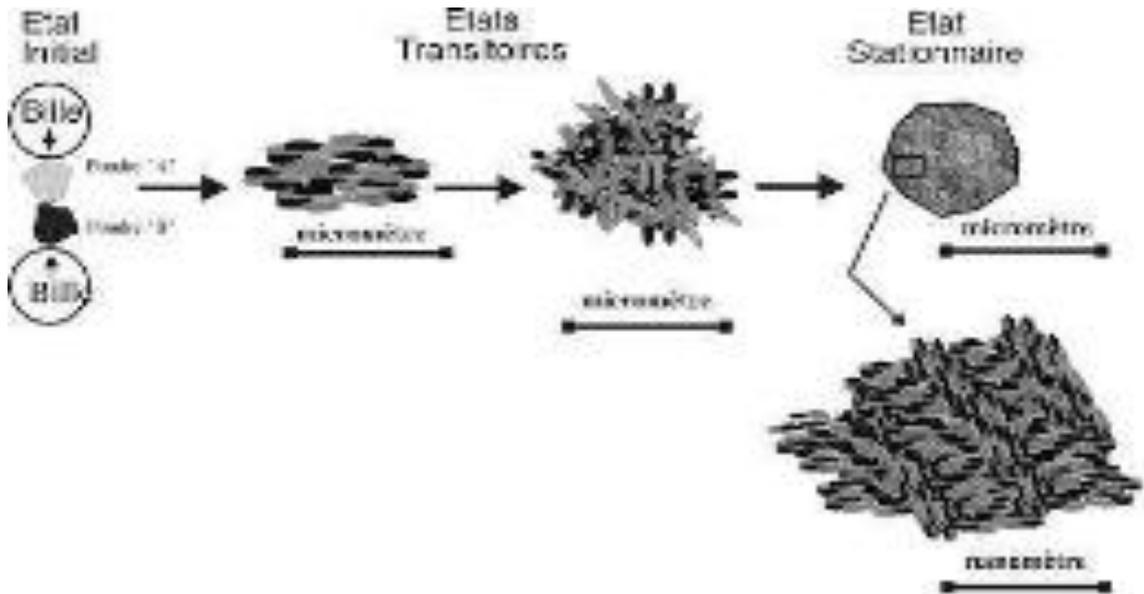


Fig. I/7-Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors de la mécano-synthèse.

- Consolidation et densification:** Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semiconducteurs et organiques). Actuellement, les procédés développés en laboratoire et se situant dans une phase de transfert à l'échelle industrielle sont les procédés de frittage mettant en œuvre les micro-ondes ou le frittage flash sous courant pulsé (milliseconde) de fortes intensités (10.000 à 60.000 A). Les pièces massives les plus importantes peuvent présenter des diamètres de 80 cm pour une épaisseur de quelques centimètres.

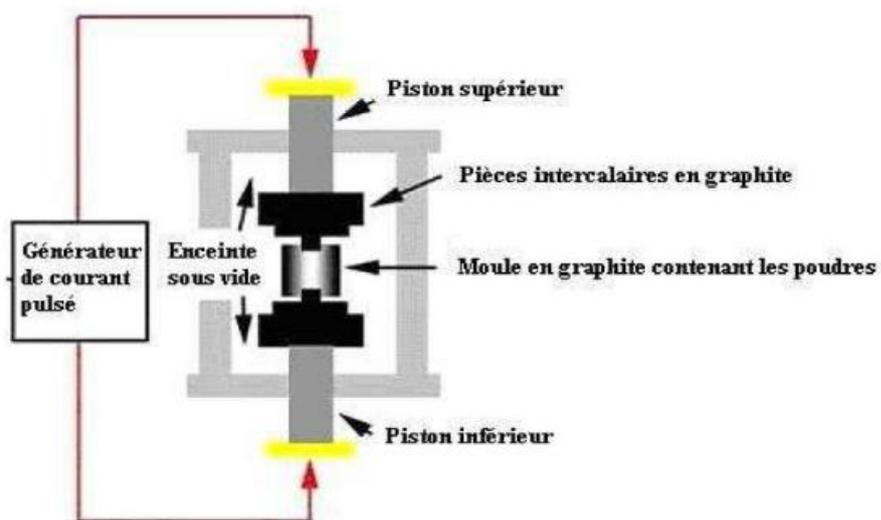


Fig. I/8- Schéma d'un dispositif de frittage flash.

## Chap. II/ Applications de nanomatériaux

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique, notamment en termes de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées. Par exemple, l'or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur de réactions chimiques lorsqu'il prend des dimensions nanométriques.

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc. Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent des potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique.

Tableau I/1: Application des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile aéronautique Et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et antisalissure ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides ; technologies sans fil ; écrans plats
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants

Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissure ; peintures ; vernis ; colles ; mastics
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio- compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes

### Chap. III/- Dangers, risques et prévention

Le **danger** est la propriété intrinsèque d'une substance dangereuse ou d'une situation physique de pouvoir provoquer des dommages pour la santé humaine et/ou l'environnement. C'est un concept qualitatif identifiant et décrivant un Événement Non Souhaité (ENS).

Le **risque** est un concept quantitatif qui peut se définir comme la probabilité d'apparition d'un ENS, susceptible de provoquer des dommages identifiés et estimés (ampleur et probabilité d'atteindre cette ampleur). Ces dommages sont généralement traduits par un indicateur de gravité. [7] En résumé, **risque = gravité x exposition = toxicité x dose**

L'exposition aux nanoparticules existe depuis toujours : chaque litre d'air inspiré contient des millions de nanoparticules. Certaines poussières de taille micrométrique, dont la toxicité a été démontrée, sont connues pour être à l'origine de maladies pulmonaires (poussières de charbon, de silice ou fibres d'amiante).

Des études coordonnées au niveau international sont menées pour caractériser les effets pathogènes et les dangers d'inflammation / explosion des nanoparticules. Elles devraient permettre d'aboutir à la détermination de valeurs limites d'exposition et/ou de seuils de danger.

### III/1.a- Dangers d'inflammation et d'explosion

Les travaux [8] sur le caractère inflammable et explosif de nanoparticules types et représentatives des enjeux industriels [9] ont prouvé que la théorie classique des flammes, habituellement utilisée pour les explosions de gaz et de poussières micrométriques devenait caduque. Ils ont également montré que les nanoparticules, en fonction de leur composition chimique (nature et pureté : aluminium (Al) et alumine ( $Al_2O_3$ )), de leur état (noir de carbone, NTC), se comportaient de manière radicalement différente.

Ces travaux ont abouti aux conclusions suivantes :

1. modification de la réactivité du nuage de nanopoudre : lorsque la taille des particules diminue, la propagation du front de flamme n'est plus sous l'influence principale de la conduction (cas des particules micrométriques), mais la radiation tend à jouer un rôle de plus en plus important. En théorie, lorsque la radiation devient prépondérante devant la combustion, on peut alors passer en régime de détonation ;
2. modification de la sensibilité à l'inflammation par étincelle (EMI) : s'accroît significativement pour les nano-poudres réactives comme l'aluminium.
3. modification de la capacité d'oxydation quand la surface spécifique augmente : l'aluminium nanométrique a une forte propension à s'oxyder lorsque la taille des nanoparticules diminue, contrairement au noir de carbone ; apparition possible de phénomènes d'agglomération des nanoparticules pouvant entraîner soit : une diminution de la réactivité du nuage ou une hausse de la sévérité d'explosion (due à la désagglomération des particules lors de l'inflammation).

### III/1.b- Risques

Les différentes études distinguent naturellement 2 catégories de cibles : le travailleur et la population, car ils ne sont pas exposés de la même manière ni à des quantités comparables. La troisième cible étudiée est l'écosystème.

La notion de cycle de vie d'un nanomatériau est incontournable pour appréhender les interactions entre les différents systèmes.

### III/2. Les effets sur la santé

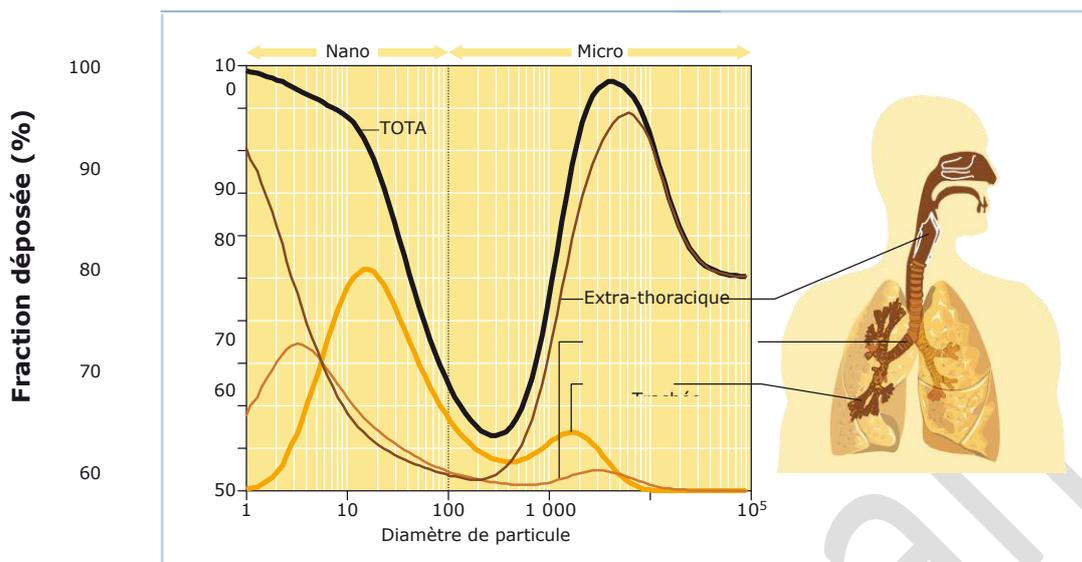
Les connaissances sur la toxicité des nanomatériaux manufacturés demeurent encore parcellaires même si les travaux de recherche sont très nombreux. La plupart des données

toxicologiques proviennent d'études, portant généralement sur la survenue d'effets aigus, réalisées sur cellules ou chez l'animal et donc difficilement extrapolables à l'homme. Il a, cependant, déjà été démontré que les composantes particulaires ultrafines de la pollution atmosphérique émise notamment par les usines et les moteurs diesel présentent des propriétés toxiques qui sont susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la santé humaine (pathologies allergiques respiratoires : rhinite, asthme et bronchite et troubles cardiovasculaires notamment chez les personnes fragilisées). Ces propriétés spécifiques pourraient s'appliquer aux nanomatériaux manufacturés.

### **III/2.a- Les voies de pénétration dans l'organisme**

Les risques toxicologiques des nanomatériaux sont liés aux trois voies d'exposition potentielle : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané.

L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain. Leur pénétration est d'autant plus importante que l'individu pratique une activité physique ou présente des fonctions pulmonaires altérées. Les nanomatériaux, une fois inhalés, peuvent soit être exhalés (être rejetés), soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire. Ce dépôt n'est généralement pas uniforme dans l'ensemble des voies respiratoires : il varie considérablement en fonction du diamètre, des degrés d'agrégation et d'agglomération ainsi que du comportement dans l'air des nano-objets (figure I/10). Les objets de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans les alvéoles pulmonaires (poumon profond), dans une proportion nettement supérieure à celle des objets micrométriques. Les objets plus petits, quant à eux, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique.



**Fig. I/9-** Dépôt théorique total et régional chez l'homme, en fonction du diamètre des particules inhalées (modèle de la Commission internationale de protection radio-biologique, CIPR).

Les nanomatériaux peuvent également se retrouver dans le système gastro-intestinal après avoir été ingérés ou après déglutition lorsqu'ils ont été inhalés.

La pénétration transcutanée des nanomatériaux est une hypothèse encore à l'étude. Il a cependant déjà été démontré que les nanomatériaux sont capables de pénétrer plus profondément que les matériaux micrométriques (qui restent généralement à la surface des couches supérieures de l'épiderme) et d'autant mieux que leur taille est réduite. Les propriétés de surface et l'élasticité des nano-objets ainsi que le sébum, la sueur, les pores, les irritations locales et les flexions répétées de la peau sont également des facteurs qui pourraient favoriser leur pénétration percutanée.

### III/2.b- Le devenir et les effets sur l'organisme

La toxicité des nanomatériaux inhalés dépend en partie de leur dépôt dans l'arbre respiratoire (région, quantité, etc.) mais également de la capacité de ce dernier à les éliminer partiellement ou totalement (processus de clairance). Deux procédés sont impliqués : l'élimination chimique, qui consiste en la dissolution de nanomatériaux solubles dans les fluides biologiques.

Les processus d'élimination chimique se produisent dans toutes les régions du système respiratoire ; l'élimination physique, qui consiste au transport des nanomatériaux non solubles ou peu solubles vers un ou plusieurs autres sites de l'organisme et en particulier vers la bouche et le

nez. Les mécanismes impliqués dans l'élimination physique diffèrent selon les régions du système respiratoire considérées. Les nanomatériaux insolubles qui se déposent dans les voies aériennes supérieures et dans l'arbre trachéo bronchique sont principalement éliminés par transport muco-ciliaire en direction du nez et de la bouche. Ils peuvent alors être soit déglutis (et accéder au système digestif) ou soit être rejetés vers l'extérieur (éternuement, mouchage). Au niveau des alvéoles pulmonaires, ce sont généralement des cellules épuratrices nommées macrophages qui prennent en charge l'élimination des nanomatériaux insolubles via le mécanisme de la phagocytose. Or, plusieurs études semblent indiquer que les nano-objets individuels, c'est-à-dire non agrégés et non agglomérés, ne sont pas phagocytés de façon efficace par les macrophages. Il peut en résulter une accumulation importante de nano-objets dans les alvéoles pulmonaires. Cette surcharge est susceptible de causer une inflammation pouvant conduire au développement de certaines pathologies pulmonaires.

Par ailleurs, compte tenu de leur taille, les nanomatériaux inhalés ou ingérés seraient de surcroît capable, contrairement aux autres poussières, de franchir les barrières biologiques – nasale, bronchique, alvéolaire, intestinale et placentaire – et de migrer vers différents sites de l'organisme (processus de translocation) via le sang et la lymphe. Ils peuvent alors atteindre divers organes, notamment les plus irrigués comme le foie, le cœur ou la rate. Ils peuvent également traverser la muqueuse nasale et être transportés via les nerfs olfactifs et crâniens jusqu'aux ganglions et au système nerveux central. La diffusion et l'accumulation de nanomatériaux dans l'ensemble de l'organisme pourraient jouer un rôle dans le développement de certaines pathologies cardiaques et du système nerveux central

Enfin, un certain corpus de connaissances démontre déjà clairement que les objets nanométriques présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les objets micro- et macroscopiques de même nature chimique. Il convient donc de demeurer vigilant, y compris pour des composés réputés inertes à l'échelle micro- et macroscopique.

### **I/6-2-c. Les principaux facteurs influençant les effets sur la santé**

Les principaux facteurs qui déterminent les effets toxicologiques des nanomatériaux sur l'organisme sont les suivants : les facteurs liés à l'exposition : voies de pénétration dans l'organisme, durée et fréquence de l'exposition ; les facteurs liés à l'organisme exposé : susceptibilité individuelle, pratique d'une activité physique, sites de dépôt, évolution et translocation des nanomatériaux après pénétration dans l'organisme ; les facteurs liés aux

nanomatériaux : outre la composition chimique et la présence d'éventuelles substances adsorbées (métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques...), plusieurs caractéristiques physico-chimiques sont également impliquées dans le degré de toxicité des nanomatériaux telles que la taille, la distribution granulométrique, la surface spécifique, la réactivité de surface, le nombre, la morphologie, la pulvérulence, la porosité, la cristallinité, la solubilité, la charge électrique et les degrés d'agrégation et d'agglomération.

De même, les méthodes de fabrication, les traitements de surface, ainsi que le vieillissement sont susceptibles d'influer sur la toxicité des nanomatériaux. Chaque nanomatériau possède donc un potentiel de toxicité qui lui est propre.

### III/3- L'explosion et l'incendie

Peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature sur les risques d'explosion des nanomatériaux. Il est néanmoins envisageable d'anticiper leur comportement par extrapolation à partir des connaissances acquises sur les poudres fines et ultrafines. Toutefois, cette approche ne peut être mise en œuvre avec certitude compte tenu du fait que les propriétés physiques et chimiques sont généralement modifiées lorsque la dimension nanométrique est atteinte.

De façon générale, la violence et la sévérité d'une explosion de même que la facilité de déclenchement ont tendance à augmenter à mesure que la taille des particules diminue. Plus une poussière est fine, plus la montée en pression est importante et moins l'énergie d'activation nécessaire est élevée. Les nano- matériaux ont donc tendance à être plus réactifs, voire plus explosifs, que les poussières plus grosses et de même composition chimique.

Plusieurs conditions doivent simultanément être remplies pour qu'une explosion survienne : la présence de particules combustibles en suspension dans l'air et en concentration suffisante (concentration comprise dans le domaine d'explosivité), la présence d'un comburant (en général l'oxygène de l'air), d'un espace confiné et d'une source d'inflammation (étincelle, surface chaude, frottement, foudre, etc.).

Les caractéristiques des particules (composition chimique, granulométrie, etc.) et les conditions environnementales (température, humidité, etc.) influencent le domaine d'explosivité. Par ailleurs, de nombreux facteurs sont susceptibles de favoriser la mise en suspension des nanomatériaux dans l'air et de créer ainsi des conditions favorables à la survenue d'une explosion : ventilation déficiente, méthodes de travail inadaptées (par exemple, nettoyage trop peu fréquent ou nettoyage à la soufflette), fuite sur un équipement, déversement

accidentel, accumulation dans des conduits, etc.

Certains métaux, facilement oxydables, comme l'aluminium, le magnésium ou le lithium, ainsi que quelques produits organiques tels que les nanotubes de carbone sont particulièrement à risque.

Peu d'informations sont également disponibles sur les risques d'incendie des nanomatériaux, mais il est toujours possible de se référer aux connaissances déjà publiées sur les poussières de plus grandes dimensions. Trois facteurs doivent être réunis pour qu'un incendie se produise : la présence de particules combustibles, d'un comburant (en général l'oxygène de l'air) et d'une source d'énergie. Étant donné que le comburant et les combustibles sont très fréquemment présents sur les lieux de travail, les risques d'incendie sont élevés dès lors qu'il y a des sources d'énergie. Parmi celles-ci, les travaux par points chauds sont une source importante de sinistres.

### **III/4.Prévention des risques**

#### **III/4.a- La protection individuelle**

Le choix des équipements de protection individuelle doit résulter du meilleur compromis possible entre le plus haut niveau de sécurité pouvant être atteint et la nécessité d'exécuter sa tâche dans des conditions de confort maximal. L'ensemble des équipements de protection individuelle doivent être maintenus en bon état et nettoyés, pour ceux qui ne sont pas jetables, après chaque usage.

#### **III/4.b- La protection respiratoire**

Dès lors que la ventilation de l'atmosphère de travail s'avère insuffisante, les opérateurs doivent porter un appareil de protection respiratoire, en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite (problème d'étanchéité de la pièce faciale en contact avec le visage, perforation, etc.).

#### **III/4.c- La protection cutanée**

La littérature actuelle demeure encore limitée quant à l'efficacité des vêtements de protection contre les produits chimiques vis-à-vis des nanomatériaux. Néanmoins, au vu des premières données, il est recommandé de porter des vêtements de protection contre le risque chimique de type 5 (vêtements de protection contre les produits chimiques sous forme de particules solides) en Tyvek® (figure I/11). Le port d'un vêtement à usage unique, et notamment d'une combinaison à capuche jetable (ou d'une blouse) avec serrage au cou, aux poignets et aux

chevilles, dépourvue de plis ou de revers, avec des poches à rabats est ainsi préconisé. Le port de manchettes en Tyvek® peut également être envisagé.

De même, des gants étanches et jetables en matière plastique (nitrile, vinyle ou néoprène) ainsi que des lunettes équipées de protection latérale doivent être portés. Les gants en nitrile ou en vinyle semblent constituer, au vu des premiers travaux de recherche, une barrière efficace vis-à-vis des nano-aérosols (toutefois, les données sur l'efficacité des gants vis-à-vis des suspensions et des poudres sont très lacunaires). Dans le cas d'expositions cutanées prolongées et répétées, le port de deux paires de gants ou de gants plus épais est recommandé.



**Fig. I/10-** Combinaison à capuche à usage unique de type 5, masque complet à ventilation assistée TM3 P et gants.

## Références

- [1] [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/commission\\_recommendation.pdf](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/commission_recommendation.pdf)
- [2] ISO TS 8004-1-Nanotechnologies- Vocabulary - part 1: Core terms, 2010
- [3] ISO TS 27687 – Nanotechnologies-Terminology and définitions for nano-objects, Nanoparticle, nanofiber and nanopalte,2008
- [4] ISO TS 8004 -3 – Nanotechnologies vocabulary- part 3: carbon nano-objects,2010
- [5] ISO TS 8004 -3 – Nanotechnologies - vocabulary- part 4: nanostructured materials, 2011
- [6] Ministère de l'Économie, de l'Industrie et de l'Emploi / Direction Générale de la Compétitivité, de l'Industrie et des Services : Rapport final d'étude « *Ingénierie sécurité pour les nanomatériaux* » ; 26 septembre 2008, mis à jour 11 juin 2009
- [7] Définition tirée du Guide d'intervention face aux risques chimiques – Fédération Nationale des Sapeurs-Pompiers de France – 2e édition 2002
- [8] Thèse sur l'« *Évaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nano-poudres : une démarche essentielle pour la maîtrise des risques* » présentée en octobre 2008 à l'Institut National Polytechnique de Lorraine par M. Alexis VIGNES – ingénieur en Génie des Procédés (ENSIC), travaux menés dans le cadre du programme NANORIS, contribution de l'INERIS au programme intégré européen NANOSAFE2 coordonné par le CEA2 et impliquant 24 partenaires européens
- [9] noirs de carbone ; NTC ; nanoparticules d'aluminium, silices et oxyde de titane