

# Nanotechnologies et matériaux de construction contenant du TiO<sub>2</sub>

**Nanoforum du 8 novembre 2007**

## **Introduction**

**William DAB**

**Professeur titulaire de la chaire d'Hygiène et sécurité du CNAM,  
Ancien Directeur général de la santé**

Je vous souhaite la bienvenue pour cette seconde séance du Nanoforum. Je dois remercier ceux qui ont travaillé à sa préparation, plus particulièrement la Dr Armelle George-Guiton qui a rejoint le Cnam pour faire vivre ce projet et la Pr Martine Courtois. Merci aussi à ceux qui ont accepté de jouer le « jeu » de ce forum un peu inhabituel et qui ont beaucoup travaillé leur présentation.

Cette deuxième séance est consacrée à l'utilisation du dioxyde de titane et de ses propriétés dans la fabrication de certains ciments. Nous serons certainement amenés à nous demander s'il s'agit d'un véritable nanoprocédé et, si tel est le cas, à nous interroger sur son impact en termes de sécurité sanitaire. Lors de la première séance du 28 juin dernier, nous nous sommes essentiellement attachés aux questions de méthode. Par la suite, le comité d'organisation nous a fortement incités à nous consacrer à des cas pratiques illustrant concrètement les problèmes que pose le développement des nanotechnologies. Cette deuxième séance est donc consacrée au ciment. La suivante portera sur les cosmétiques et la quatrième sur les questions des nanotechnologies dans le domaine de l'alimentation.

Je vous rappelle qu'autour de ce projet, s'est noué un partenariat impliquant des administrations avec la Direction Générale de la Santé comme chef de file, un journal – le Journal de l'Environnement – et une association regroupant des experts, l'Observatoire du Principe de Précaution que préside mon collègue François Ewald. J'ai le plaisir de vous annoncer que l'association Vivagora rejoint le club des promoteurs du Nanoforum. Nous avons pris cette décision au terme de discussions qui ont mis en évidence des convergences entre les activités de Vivagora et le Nanoforum. Ce dernier bénéficiera ainsi de l'expérience de cette association, notamment en matière de gouvernance des risques émergents et d'organisation de débats publics.

Nous nous sommes fixés pour objectif de réfléchir et de débattre ensemble à partir d'un socle de données partagées. Nous n'avons pas vocation à prendre position sur les problématiques que nous évoquons. Nous n'avons ni la formation, ni le temps nécessaires pour cela. Nous avons besoin de connaître votre sentiment sur l'organisation du Nanoforum. C'est pourquoi nous vous demanderons de remplir un bref questionnaire à ce sujet en fin de séance.

La question des ciments à base de  $\text{TiO}_2$  se trouve aujourd'hui au cœur de l'actualité. De très nombreux édifices et réalisations (églises, bâtiments publics, hôtels, trottoirs, tunnels...) ont eu recours à ce procédé. Avant d'entrer de plain-pied dans le débat, des éléments vous ont été communiqués par le biais du site du Journal de l'Environnement. Nous allons essayer maintenant de répondre à une série de questions précises à savoir :

- D'où vient cette technologie ?
- Comment cette idée est-elle née ?
- Comment s'est-elle ensuite développée ?
- Comment les préoccupations de sécurité sanitaire ont-elles été prises en compte dans ce développement ?
- Comment les questions de bénéfices/risques peuvent-elles être discutées ?
- En quoi cette situation relève-t-elle ou non du principe de précaution ?

Robert Copé nous expliquera que ce procédé est en réalité le fruit d'un programme nommé PICADA. Il retracera pour nous l'historique de cette technologie. Le Professeur Marano, spécialiste de la toxicité des nanoparticules nous présentera les données connues sur leurs dangers. Les représentants d'Italcementi, qui est à l'origine de nombreuses réalisations dans ce domaine, présenteront les considérations industrielles qui ont présidé au développement de ces ciments particuliers. Eric Gaffet du CNRS conclura ensuite et tentera de synthétiser les grandes questions de sécurité sanitaire autour de thème. Nous avons donc un panel reflétant différents points de vue, ce qui est l'essence même de ce forum dont je vous rappelle deux règles essentielles : votre parole laissera une trace ; nous excluons toute attaque personnelle. Nous avons besoin d'un climat serein pour réfléchir ensemble et d'avance, merci de vos contributions.

Dans son « *Manuel de prospective stratégique* », Michel Godet, mon excellent collègue titulaire de la chaire de Prospective industrielle au CNAM fait mention d'un article de *l'Encyclopédie* de D'Alembert publié autour de 1750. Buffon, qui était également minéralogiste, y affirme qu'il est contre nature de mélanger le calcaire et la silice. Il distinguait en fait, comme tous les savants de son époque, les pierres (le calcaire) et les cailloux (la silice). Ces deux éléments étaient censés être situés aux extrémités de la chaîne minérale. On en déduisait donc qu'ils étaient par nature impossibles à mélanger. Voici une petite leçon d'humilité qui doit nous guider dans cette séance aujourd'hui.

## Aspects scientifiques et de recherche

Robert COPE

Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB)

Le projet européen PICADA avait pour objectif la mise au point d'un revêtement de façade pour les bâtiments présentant des propriétés d'autonettoyage et de dépollution de l'air ; il a pris la suite d'un premier projet, au niveau national, sur le même thème, mais d'ampleur moindre (seule la propriété « autonettoyage » était visée). Il a permis d'apprécier la faisabilité d'un tel produit ( mélange ciment/dioxyde de titane). Le projet PICADA rassemblait quatre partenaires industriels/entreprises, deux centres techniques (en charge de l'évaluation des performances techniques des produits réalisés) et deux laboratoires universitaires (en charge de la modélisation des approches expérimentales). L'approche expérimentale et sa modélisation à différentes échelles devait ensuite nous permettre de nous projeter à l'échelle 1, c'est-à-dire celle du quartier.

Ce projet s'inscrit dans le cadre du cinquième PCRD (fin des années 90), à un moment où la question des risques sanitaires pour ce type de matériau n'était pas encore abordée de manière explicite. Dans le montage de notre dossier, notre souci premier a été d'évaluer les performances techniques et environnementales, afin que les revêtements (enduits et peintures) mis au point répondent aux cahiers des charges traditionnels et aux référentiels en vigueur dans le bâtiment. Le TiO<sub>2</sub> anatase introduit dans différents traitements de surface présente sous rayonnement des propriétés d'autonettoyage. Un système comparable est utilisé aujourd'hui à grande échelle dans le domaine des vitrages. A titre d'exemple, le *Bioclean* de Saint-Gobain s'est taillé une part de marché non négligeable.

Les revêtements de façade (construction neuve, réhabilitation et restauration) représentent un marché annuel de l'ordre de 250 millions d'euros. Il s'agit donc là d'un secteur important pour les industriels. Le coût pour les usagers est donc conséquent, d'autant que la durée de vie de certains de ces revêtements s'avère courte. Par conséquent, il devient nécessaire de renouveler les programmes de rénovations de façade tous les dix ans environ en milieu urbain pollué. Ce cycle peut être encore plus court dans le cas des revêtements organiques de type peintures. Ce problème économique se double d'une préoccupation environnementale, la qualité de l'air dans les villes.

Si la propriété d'auto-nettoyage permettant tout à la fois d'améliorer l'aspect de ces ouvrages et d'espacer dans le temps les réhabilitations avait été montrée, la dimension liée à la dépollution restait à démontrer.

. Son intérêt en termes environnementaux s'en trouvait ainsi considérablement accru. Mitsubishi avait déjà expérimenté ce système sur des ouvrages de génie civil (pavés, écrans anti-bruit...). Les polluants visés sont ceux qui se retrouvent en grande quantité dans le milieu urbain, particulièrement dans les sites dits « rue canyon », à savoir des rues étroites, entourées d'immeubles hauts et, par conséquent, fort peu ventilées, ou à proximité de voies à grande circulation.

Si l'impact sur le CO<sub>2</sub> est nul, en revanche, ces ciments modifiés peuvent réduire les taux de composés organiques volatils (COV) et de NO<sub>x</sub>.

Ces deux objectifs ont suffi à convaincre l'Europe de l'intérêt de ce projet financé à hauteur d'environ 3 millions d'euros. Ce projet était modeste si l'on se réfère aux financements des projets retenus dans le cadre du sixième et du septième PCRD.

Les travaux en laboratoire ont permis de confirmer et de quantifier les performances en matière d'auto-nettoyage et de dépollution. Ces propriétés ne sont effectives que sous l'effet du rayonnement solaire, et en particulier, si le matériau n'était pas auto-nettoyant, il ne serait pas davantage dépolluant. Après cette première approche en laboratoire, des tests ont été effectués à l'échelle « méso », c'est-à-dire dans une rue canyon de dimensions moyennes. Les extrapolations réalisées à partir de ces essais et de leur modélisation ont laissé augurer de résultats significatifs à l'échelle du quartier. Cependant, faute de temps et de moyens, il n'a pas été possible de la mesurer directement à cette échelle. Une telle expérimentation était pourtant prévue dans un quartier de la cité olympique d'Athènes.

Enfin je tiens à souligner que la dimension des risques sanitaires n'a pas été abordée.

La société GTM était leader sur ce projet. Le CSTB était impliqué au titre de partenaire technique. J'ai moi-même joué un rôle important dans le montage et le portage de ce dossier.

William DAB

Nous allons maintenant pouvoir échanger avec vous tous.

André DARCHEN, UMR CNRS équipe MICDR, laboratoire d'électrochimie de l'ENSCR

Quelle était la dimension nanométrique dans le projet initial ?

Robert COPE

Elle est liée à la dimension des particules de  $\text{TiO}_2$ . Deux préoccupations doivent être prises en compte à ce sujet. D'une part, nous souhaitons maximiser la surface spécifique de ces particules, afin d'obtenir une réaction de photocatalyse la plus efficace possible. D'autre part, nous devons à tout prix réduire les coûts. Il fallait pour cela diminuer autant que possible le taux de  $\text{TiO}_2$  dans le ciment. C'est pourquoi le diamètre des particules de  $\text{TiO}_2$  n'excède pas, pour les plus petites, quelques dizaines de nanomètres.

William DAB

Quand le projet a-t-il été initié ?

Robert COPE

Il a débuté en 2000 pour prendre fin en 2004.

William DAB

Le  $\text{TiO}_2$  n'est pas complètement inconnu des toxicologues. Francelyne Marano va maintenant nous présenter l'état des connaissances dans ce domaine. Son exposé pourra être complété par les

commentaires des toxicologues italiens présents ce soir. Ils ont effectué un travail de veille pour la société Italcementi.

## Etat des connaissances toxicologiques sur le TiO<sub>2</sub>

Francelyne MARANO  
Université Denis-Diderot Paris VII

Mon exposé se concentrera essentiellement sur les points qui provoquent un débat actuellement au sujet du TiO<sub>2</sub>, plus particulièrement au sein de la Direction Générale de la Santé et de la Protection des Consommateurs ( DG SANCO) à Bruxelles. Cette dernière s'apprête à demander une réévaluation de la sécurité de la forme nanométrique du dioxyde de titane et notamment pour ses applications dans le domaine de la cosmétologie, en prenant en considération les données nouvelles publiées récemment.

Les oxydes de titane micrométriques, en particulier les microparticules cristallines, sont considérés comme inertes sur la base de données expérimentales et épidémiologiques. Le *Scientific committee on consumers products* de la Direction Générale de la Santé des Consommateurs avait rendu un avis en ce sens en 1998. Dès lors, l'utilisation de ces particules sous forme micrométrique (de diamètre aérodynamique supérieur à 200 nm) s'est rapidement répandue dans l'alimentation, sous forme de colorants, ainsi qu'en cosmétologie.

Cependant, ainsi que nous le savons depuis longtemps, les deux formes du TiO<sub>2</sub>, l'anatase et le rutile, sont des semi-conducteurs. Elles possèdent toutes deux des propriétés photocatalytiques. Des expériences en milieu abiotique ont permis de démontrer qu'elles libéraient des radicaux libres en milieu aqueux.

Depuis quelques temps, les oxydes de titane sont utilisés sous forme nanométrique (diamètre inférieur à 100 nm). Le diamètre de certaines de ces particules n'excède pas quelques dizaines de nanomètres. Ces formes présentent en réalité l'avantage d'être plus réactives. Les produits solaires qui utilisent ces oxydes de titane sous forme nanométrique (20 nm) absorbent mieux les UV. Le « *coating* » de surface (alumine de silice ou oxyde d'alumine) permet une meilleure dispersion. Après évaluation de la sécurité de ces nouveaux produits, la Direction Générale de la Santé et de la Protection des Consommateurs avait conclu à l'absence de réaction allergique à ces produits. De plus, les expériences sur la pénétration cutanée avaient écarté la possibilité de passage de la barrière.

Aujourd'hui, il paraît utile de réviser ces positions, sur la base d'éléments nouveaux. En effets, des études récentes viennent mettre en doute le caractère inerte des oxydes de titane, même sous forme micrométrique. Au cours des dix dernières années, les recherches sur les particules ultrafines atmosphériques( PUF) et les nanoparticules de carbone ont mis en évidence une possibilité de franchissement de barrière, plus particulièrement de la barrière respiratoire dans les expositions par inhalation. C'est ainsi qu'a émergé un véritable questionnement sur le danger que représentent les nanoparticules en général. Dans les années 2000, les études sur les nanoparticules atmosphériques, de carbone, de silice et les nanoparticules manufacturées se sont multipliées. Les recherches portent actuellement essentiellement sur le franchissement de barrières (alvéolaire, endothéliale, hémato-encéphalique, placentaire notamment), et sur une éventuelle accumulation à l'intérieur d'organes, tels que le foie, le rein ou le cerveau, et sur d'éventuels effets à long terme.

Toutes ces questions restent en suspens, mais les chercheurs accumulent les données. Plusieurs études ont été publiées sur le franchissement de la barrière respiratoire après inhalation chez l'animal. Il paraît désormais extrêmement probable que certaines nanoparticules peuvent entrer dans le corps humain par ce biais, particulièrement au niveau alvéolaire. La possibilité de franchissement de la barrière des voies aériennes n'est pas exclue. Nous ne savons cependant pas si toutes les nanoparticules en sont capables.

Il est nécessaire en outre de tenir compte du facteur solubilité. Le comportement des nanoparticules solubles risque d'être différent de celui des nanoparticules non solubles. Les nanoparticules de dioxyde de titane entrent dans cette deuxième catégorie. Au-delà de la question du franchissement de la barrière alvéolaire, se posent celles du transport par le sang, de l'accumulation dans certains organes et du passage d'autres barrières (hémato-encéphalique ou placentaire).

Un projet européen réalisé dans le cadre du 6<sup>ème</sup> PCRD avait conclu à l'absence de risques de passage à travers la peau saine. Cependant, la peau lésée peut constituer une porte d'entrée pour les nanoparticules. Par ailleurs, il a été démontré récemment que ces dernières pouvaient pénétrer dans le derme à travers le follicule pileux. De même, des questions se posent autour d'un éventuel franchissement de la barrière intestinale. Certaines nanoparticules se retrouvent en effet dans les aliments.

Les recherches se concentrent également sur le dépôt des particules par inhalation. Jusqu'à présent, on considérait que les plus grosses particules restaient bloquées dans les voies aériennes supérieures, tandis que les plus petites (de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ ) pouvaient parvenir jusqu'aux alvéoles. Or ce schéma ne se vérifie pas pour les nanoparticules. En réalité, elles se déposent en nombre au niveau nasal et dans les voies supérieures, tout en étant capables de s'accumuler également dans les alvéoles. Ces découvertes qui ont été publiées par un chercheur américain, le Professeur Oberdörster considéré comme le père de la « nanotoxicologie » viennent bouleverser les connaissances plus anciennes.

Ces nanoparticules sont-elles éliminables ? Plusieurs études utilisant des particules radioactives ont tenté de répondre à cette question. Elles démontrent que l'élimination n'est en fait que partielle. Une part non négligeable demeure à l'intérieur du corps, notamment dans le poumon. Deux types d'élimination peuvent être distingués. La clairance rapide caractérise essentiellement les voies aériennes supérieures et inférieures. La clairance lente est observée au niveau des alvéoles. Ce deuxième processus est inhibé partiellement par les nanoparticules. Ce fait pose à nouveau le problème de l'accumulation.

Des expériences menées sur des nanoparticules de polystyrène ont mis en évidence une rétention dans l'appareil respiratoire. Au travers des mesures effectuées après lavage, il est apparu que les grosses particules (0,5 à 10 micromètres) se retrouvent essentiellement dans les macrophages chargés d'éliminer les corps étrangers. En revanche, ces macrophages contiennent peu de nanoparticules (entre 15 nm et 80 nm). Ces dernières se retrouvent en nombre dans les cellules épithéliales environnantes et les interstitiums. Les chercheurs ont été particulièrement interpellés par cette différence de comportement entre nanoparticules et particules de taille micrométrique, alors que leur composition est rigoureusement identique.

Les particules d'oxydes de titane ont elles aussi fait l'objet de plusieurs études. Une expérience d'inhalation menée sur des rats a mis en évidence des franchissements de barrière. Ces particules se retrouvent dans les vaisseaux, dans les cellules épithéliales ou encore dans les globules rouges. Les

études sur des cultures cellulaires montrent également la possibilité d'une accumulation importante de nanoparticules de dioxyde de titane dans des vésicules ou dans le cytoplasme cellulaire.

Ces nanoparticules sont-elles dangereuses pour l'organisme ? Nous pourrions en effet imaginer une élimination totale par les reins et, par conséquent, une incidence faible pour l'organisme. Cependant, nous nous sommes aperçus que ces nanoparticules possédaient des propriétés spécifiques associées à leur taille et à leur réactivité de surface. Nous notons une relation inverse entre la masse et le nombre de particules d'une part et la surface des particules d'autre part. Pour une même masse, le nombre de particules augmente ainsi de manière « exponentielle » en fonction de la taille. La surface augmente par la même occasion. A l'échelle nanométrique, le nombre de molécules à la surface est nettement plus important qu'à l'échelle micrométrique.

Ces propriétés de surface particulières ont été mises en évidence, par exemple, dans le cadre d'une étude chez le rat. Les rats se voyaient injecter par voie intra-trachéale une surcharge de particules de titane. Par le biais de lavages bronchoalvéolaires, il a été possible de mesurer une nette différence dans la réaction inflammatoire, en fonction de la taille des particules (20 nm ou 250 nm), en dénombrant les globules blancs neutrophiles et de démontrer que cette différence était associée à l'augmentation de surface. Ces expériences démontrent l'importance de la taille et de la réactivité de surface dans les réponses biologiques.

Des études *in vitro* sont actuellement réalisées en laboratoire afin de développer des tests capables de discriminer les différents types de particules, en fonction notamment de la réactivité de surface et la taille. Les études sur les nanoparticules de titane (15 nm et 50 nm) ont été réalisées sur des cellules bronchiques en culture. Il a ainsi été vérifié que la réaction inflammatoire était plus importante dans le cas des particules de 15 nm.

Les chercheurs considèrent actuellement que cette réaction inflammatoire est liée à la capacité des nanoparticules à générer un stress oxydant, c'est-à-dire à produire des radicaux libres à l'extérieur ou à l'intérieur des cellules, ce qui conduit à une réponse spécifique de défense cellulaire. L'expérience menée sur les cellules bronchiques humaines a permis ainsi de prouver que les particules d'oxydes de titane de 15 nm et 50 nm étaient en mesure de produire un tel stress oxydant. Plus la nanoparticule est fine et plus le stress oxydant est important dans le cytoplasme cellulaire. Il en va d'ailleurs de même pour le noir de carbone. Cette réaction produit l'expression d'un certain nombre de gènes. Par le biais de cette réactivité de surface, les nanoparticules, au contraire des particules de taille micrométrique, sont donc en mesure de générer un stress oxydant.

Le titane est-il génotoxique ? Il a longtemps été considéré comme inerte. Le doute est désormais permis. Les tests de génotoxicité *in vitro* ont permis de montrer que le titane pouvait provoquer des lésions de l'ADN et des micronoyaux. L'ampleur de la réaction dépend tout à la fois de la taille et de la forme des particules. Par ailleurs, la nature du revêtement de surface (hydrophile ou hydrophobe) induit une certaine variabilité dans la réaction. D'autres études de cancérogenèse chez l'animal ont tenté de mesurer la toxicité du titane nanométrique, pour des niveaux inférieurs au seuil de surcharge. A l'issue de ces tests, le titane a été classé en 2006 (par le CIRC/IARC) en catégorie 2B, c'est-à-dire potentiellement cancérogène pour l'homme.

Tous ces éléments conduisent donc les experts à recommander une réévaluation de la toxicité du dioxyde de titane. Un rapport commandé par la Direction générale de la santé et de la protection des consommateurs fait le point sur les connaissances issues des études expérimentales sur les oxydes



de titane. Ce rapport, actuellement en consultation publique, se prononce en faveur d'une telle réévaluation.

William DAB

Je vous rappelle que tous les éléments présentés aujourd'hui seront accessibles sur le site du CNAM et sur celui du Journal de l'Environnement.

Laurent PITOUN (Journal de l'Environnement)

La semaine prochaine, sur le [www.journaldelenvironnement.net](http://www.journaldelenvironnement.net), sera créée une rubrique dédiée au Nanoforum. Elle vous permettra d'accéder au programme du Nanoforum et de lire les comptes-rendus des séances précédentes et les présentations projetées par les intervenants. Nous pensons ouvrir cette rubrique aux internautes, afin qu'elle se transforme en véritable espace d'échanges.

Luc BLANCHARD, Président de l'association Val-de-Seine vert

Notre association de défense de l'environnement regroupe plusieurs communes du centre des Hauts-de-Seine. L'une d'entre elles, Vanves, est sur le point d'expérimenter les ciments à base d'oxyde de titane sur la chaussée de la rue Jean Bleuzen. L'exposé de Francelyne Marano est assez effrayant. De toute évidence, nous voyons se profiler un véritable risque, même s'il reste encore mal évalué. Dans cette affaire, les habitants de Vanves servent en quelque sorte de cobayes.

William DAB

Cette réflexion est au cœur de la problématique de ce forum. D'un côté, nous voyons se développer des technologies nouvelles. De l'autre, des chercheurs tentent de rassembler progressivement des connaissances sur ces sujets. A l'heure actuelle, ces connaissances sont encore insuffisantes. Les administrations qui seraient susceptibles d'avoir recours à ces technologies se demandent dès lors fort justement s'il est nécessaire de prendre des précautions dans l'utilisation de ces nouvelles technologies.

Luc BLANCHARD

Il semble cependant que ni la ville de Vanves, qui a autorisé cette expérimentation, ni le Conseil général qui la finance, ne se soient posés de questions. En tout cas, les habitants n'ont pas été mis au courant.

William DAB

Le principe de précaution nous apprend aujourd'hui à nous interroger plus tôt qu'autrefois.

Francelyne MARANO

Toutes les expériences que j'ai rapportées concernent les particules sous leur forme en aérosol. Souvent, ces particules s'agglomèrent entre elles. Elles atteignent alors parfois des diamètres micrométriques. Le problème de l'évaluation n'en est donc que plus complexe. Dans le cas particulier du ciment, ces particules se trouvent emprisonnées dans un liant, qui les rend stables. Il

est peu probable qu'elles se retrouvent sous forme de poudre dans l'atmosphère. Toutefois, même intégrées à un revêtement de sol, ces nanoparticules pourraient éventuellement être libérées dans l'air sous l'effet de l'usure.

A mon sens, le problème principal concerne leur production en milieu professionnel. Ceux qui travaillent avec ces nanomatériaux doivent bénéficier d'une protection suffisante les mettant à l'abri des risques d'inhalation. Cependant, pour l'heure, nous ne disposons d'aucune étude épidémiologique sur les nanoparticules de titane ou de carbone. Nous ne pouvons nous appuyer que sur des données expérimentales.

Dominique PROY, France Nature Environnement

Les expériences présentées portent sur les particules hydrosolubles. D'autres expériences ont-elles été menées sur les particules liposolubles ? Par ailleurs, ne serait-il pas intéressant de récupérer les eaux de ruissellement provenant de ces infrastructures pour y mesurer la présence éventuelle de nanoparticules de titane ? Cette question rejoint d'ailleurs la première. En effet, sur les routes, certains liquides, tels que les huiles minérales pourraient concentrer ces nanoparticules différemment de l'eau.

Francelyne MARANO

Les charges peuvent être effectivement différentes sur les particules. *A priori*, les particules de titane sont insolubles.

Dominique PROY

Parfois, la concentration de certaines substances s'avère plus importante dans les lipides que dans l'eau. Les particules abrasées par le frottement pourraient peut-être se concentrer plus aisément dans les huiles de moteur que dans les eaux de ruissellement.

Francelyne MARANO

Les propriétés de la particule diffèrent en fonction de la charge. Des études sont menées en Allemagne sur des particules plus ou moins hydrosolubles. Nous n'avons pas pris en compte dans nos expériences ce paramètre. Cependant, vous avez raison. Cette question pourrait s'avérer importante.

Françoise ROURE, Présidente de la Section Juridique et Economique au Conseil Général des Technologies de l'Information

Je parle en tant que conseillère communautaire de la communauté d'agglomération qui a voté les budgets relatifs à l'aménagement de voirie auquel Monsieur Blanchard a fait référence. Vous avez soulevé un point fondamental. Ce sont les élus qui votent les budgets des marchés de voirie. Ils ne disposent pas des moyens d'évaluer les impacts des matériaux utilisés pour ces réalisations. Les collectivités locales sont à ce sujet démunies. Elles ne peuvent se prévaloir de l'appui d'un comité scientifique. Il serait d'ailleurs impensable de créer un tel organisme au sein de chaque collectivité. Ceci pose un problème de responsabilité formelle. Il nous faut travailler sur la cascade de responsabilités dans le cadre des marchés publics. Cet exemple devrait nous convaincre de l'importance d'une communication large et précise sur les avancées scientifiques.

William DAB

Tel est bien l'objectif du Nanoforum.

Alain LOMBARD, Toxicologue

Je m'interroge sur les deux formes du  $\text{TiO}_2$ . Il semblerait que les propriétés de l'anatase soient plus développées que celles du rutile. Quelle est la différence fondamentale entre ces deux formes ?

Les expériences qui ont été présentées se fondent sur des résultats collectés pour des concentrations très fortes. A  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , nous sommes très proches du seuil de saturation des cellules. Il n'est dès lors pas très étonnant de constater des réactions fortes. Serait-il possible de vérifier expérimentalement, avec des concentrations plus basses, l'impact d'autres paramètres que le poids et la surface ? Je pense tout particulièrement à la charge électrique.

Ces études s'attellent à mesurer le danger. J'aimerais que nous nous penchions plutôt sur la notion de risque. Dans quelle mesure les ciments à base de  $\text{TiO}_2$  peuvent-ils libérer dans l'air des nanoparticules d'oxydes de titane ? Les concentrations libérées sont-elles comparables à celles utilisées dans les expériences ? Si nous ne répondons pas à ces questions, nous nous faisons en fait peur pour rien.

Francelyne MARANO

En toxicologie, nous avons tendance à travailler sur des concentrations supérieures à celles constatées dans l'environnement. afin de pouvoir étudier les réponses biologiques sur des périodes brèves compatibles avec la démarche expérimentale. Il est très difficile de mimer les effets des faibles doses sur le long terme Néanmoins, le phénomène de franchissement de barrière devrait nous préoccuper. Ces nanoparticules insolubles peuvent ainsi persister sur des longues durées dans l'organisme. En ce qui concerne par exemple l'amiante, nous avons longtemps considéré qu'à des concentrations faibles, ce matériau ne posait pas de problème pour la santé. Nous sommes depuis revenus sur cet avis.

Le rôle des toxicologues est de donner l'alerte. C'est en ce sens qu'ils ont poussé la Direction Générale de la Santé et de la Protection des Consommateurs à réévaluer les oxydes de titane sur la base de données nouvelles, concernant le franchissement de barrière et la toxicité.

William DAB

Nous nous retrouvons face à une situation assez paradoxale. Une technologie se développe en raison de son impact positif espéré sur l'environnement (dépollution et auto-nettoyage). Dans le même temps, plusieurs signaux sur le plan de la sécurité sanitaire devraient nous alerter. Un industriel leader sur cette technologie a accepté de participer à cette séance ce soir. Je l'en remercie. Vous ne venez pas ici en position d'accusé de quoi que ce soit. Les décideurs et le public ont besoin de comprendre comment des industriels raisonnent sur ces sujets. Je salue votre esprit d'ouverture et vous donne la parole.

## Développement industriel des ciments à base de TiO<sub>2</sub>

**Claude HAEHNEL**  
**Responsable LMA, CTG Italcementi Group**

Notre société fournit des bétons déjà mélangés sous forme compacte. Nous ne fournissons ni ciment sous forme de particules, ni oxydes de titane. Les particules de TiO<sub>2</sub> sont donc ainsi déjà emprisonnées à l'intérieur du matériau et ne peuvent s'en échapper.

Les propriétés de photocatalyse ne se vérifient que pour les oxydes de titane sous forme anatase et non sous forme rutil. Les produits photocatalytiques que nous vendons contiennent donc une faible part d'oxydes de titane sous forme anatase. Ces matériaux utilisent l'énergie lumineuse pour participer à la formation de substances très oxydantes capables de décomposer les substances toxiques organiques et inorganiques présentes dans l'atmosphère. En réalité, la photocatalyse ne fait qu'accélérer le processus lent d'oxydation qui permet la décomposition des dépolluants. Ces faits ont été vérifiés par le Pr Cassar, maître d'œuvre de ce projet depuis une dizaine d'années.

Le TiO<sub>2</sub> est en réalité un catalyseur. A ce titre, il n'est pas consommé pendant la réaction. Il reste actif sur une très longue durée. Nous savons expérimentalement que cette durée d'activité dépasse les 10 ans.

Un an après le lancement du projet en 1994, nous avons démontré que le dioxyde de titane sous forme anatase permettait de décomposer des colorants organiques ou inorganiques provenant de cendres de cigarettes ou de résidus de bougie ainsi que des molécules organiques telles que la phénantroquinone ou le chlorophénol. En 1996, nous avons vérifié expérimentalement l'abattement des NOX. Cette même année et l'année suivante, nous avons déposé les premiers brevets sur les ciments photocatalytiques. Nous avons alors commencé les premières applications en site réel sur des habitations privées à Bergame en Italie. En 1997, ces technologies ont fait l'objet d'une présentation scientifique devant la Fédération des associations scientifiques et techniques à Milan.

Trois ans plus tard, nous nous lançons dans une première application structurelle en France (Chambéry), puis en Italie en 2002 (Eglise du Jubilé à Rome). Parallèlement, nous réalisons une première étude d'abattement des NOX. Nous avons à cette même date fait notre entrée au sein du projet PICADA, qui avait pour but de valider les propriétés de ce matériau par le biais d'un test en chambre et de définir le modèle. Entre 2002 et 2004, nous avons déposé plusieurs brevets sur les mélanges d'oxyde de titane ainsi que sur les pavés et les peintures. En 2006, nous avons procédé au lancement commercial de nos produits. Aujourd'hui, Italcementi commercialise deux types de ciments photocatalytiques. Le premier est réservé à des fins de dépollution, tandis que le second est utilisé pour son caractère auto-nettoyant. Enfin, lors du congrès RILEM qui s'est tenu à Florence récemment, il a beaucoup été question de la photocatalyse.

Sur le plan technique, afin de maximiser les résultats, il est nécessaire d'assurer une distribution homogène de l'oxyde de titane sous forme anatase dans le mélange de ciment. Dans nos produits, la teneur en TiO<sub>2</sub> varie entre 0,3 % et 3 % en poids. Parallèlement, il faut préserver un certain niveau de porosité de la matrice. Plus la surface spécifique de nos produits finis est élevée, plus les polluants (NO<sub>2</sub> notamment) sont absorbés. Ce n'est qu'après l'absorption que la photocatalyse a

lieu. Lorsque la porosité est faible, les résultats sont minimes, même si la matrice est fortement chargée en oxydes de titane. C'est pourquoi ce facteur revêt un caractère primordial.

De même, la surface spécifique du catalyseur se doit d'être importante. Expérimentalement, nous avons vérifié que la vitesse de photominéralisation de l'éthylbenzène augmente en effet avec la surface spécifique. Cela vaut d'ailleurs pour l'éthylbenzène comme pour les autres polluants organiques visés.

Dans nos produits, les oxydes de titane que nous utilisons présentent une taille moyenne de l'ordre du micromètre. Ce fait est confirmé par les observations au microscope électronique à balayage. Les images nous permettent de constater qu'en réalité, les oxydes de titane se retrouvent incorporés dans la matrice sous forme d'agglomérats de particules. Leur diamètre moyen atteint 1 micromètre. Nous avons pu nous assurer que ces particules conservaient cette forme agglomérée aussi bien dans l'eau que dans l'air.

Enfin, la microporosité de l'oxyde de titane doit elle aussi être maximale. Les oxydes de titane nanométriques sont peu poreux, alors que les catalyseurs de diamètre supérieur s'avèrent plus intéressants sur ce plan. Ils se montrent donc plus efficaces. Tous ces éléments ont été vérifiés récemment. Des articles à ce sujet devraient paraître dans les prochains mois.

Nous avons à notre actif de nombreuses réalisations utilisant les ciments à base de  $\text{TiO}_2$ . En Italie, nous suivons la qualité du béton sur l'Eglise du Jubilé depuis son édification en 2002. Nous mesurons ainsi l'usure qui pourrait se traduire par d'éventuelles déperditions dans l'air d'oxydes de titane. Or les analyses démontrent que la teneur en oxydes de titane n'a pas varié entre 2002 et 2007. Cela signifie que l'oxyde de titane ne s'est pas échappé dans l'environnement.

En France, nous avons participé à la construction d'un ensemble de bâtiments à Maisons-Laffitte fabriqués avec notre ciment auto-nettoyant. A Bordeaux, l'Hôtel de police utilise cette même technologie. Nous suivons également de manière très régulière le bâtiment de la Cité de la musique et des beaux-arts. Les mesures de colorimétrie nous permettent de vérifier si l'effet auto-nettoyant conserve sa performance à travers le temps. Ce suivi nous a permis de vérifier que la luminance du bâtiment n'avait pas véritablement varié depuis sa construction. Nous en concluons donc que la pollution ne vient pas altérer l'aspect de ce bâtiment.

En Italie, des tests grandeur nature ont été réalisés à Segrate, au nord de l'Italie, à Bergame, dans la rue Borgo Palazzo, où se trouve le siège d'Italcementi, ainsi qu'à Calusco, qui est le site de l'une de nos usines non loin de Milan. Nous avons mesuré la pollution dans la rue Borgo Palazzo, à la fois sur la partie qui est recouverte d'un revêtement classique et sur celle qui est recouverte de pavés photocatalytiques. Avant de les installer, nous avons pris soin de vérifier que le niveau de pollution était identique dans les deux parties de cette rue. Nous avons mesuré pendant plusieurs heures les taux de polluants atmosphériques. L'abattement moyen de NO atteint entre 41 % et 49 %. Ces mesures réalisées par les services de la ville de Bergame démontrent en fait l'efficacité de nos produits.

Nous commercialisons différents types de produits, notamment des carreaux, des systèmes de carrelage, des panneaux de toiture ou encore des peintures pour l'intérieur et pour l'extérieur. A ce sujet, nous menons actuellement des expériences sur l'efficacité en matière de dépollution de nos peintures dans un tunnel à Rome. Pour une efficacité maximale, nous avons besoin d'un éclairage

particulier à l'intérieur du tunnel, afin que la réaction de photocatalyse se mette en place. Ceci dit, les résultats sont très encourageants. D'autres applications pourront être développées à l'avenir.

Les ciments photocatalytiques permettent à un bâtiment de conserver son aspect esthétique. Ce système s'avère par ailleurs efficace pour réduire la pollution. Ces faits ont été vérifiés aussi bien en laboratoire qu'à l'extérieur. Cette technologie constitue une voie intéressante pour réduire les concentrations de polluants.

Léon-Christophe ETILE, Familles de France

Vous avez présenté les mesures d'abattement pour les NOX. Qu'en est-il des COV ? Le revêtement agit à hauteur du sol. Toutefois, mesure-t-on un impact à hauteur d'homme ? Je souhaiterais savoir par ailleurs en quoi sont transformés les COV et les NOX une fois traités par photocatalyse. Je suis de plus quelque peu sceptique quant à vos résultats sur l'abrasion. Vous affirmez en effet que la concentration en oxydes de titane ne varie pas. Ce fait suffit-il à affirmer qu'il n'y a pas eu de déperdition d'oxydes de titane ?

De même, les mesures de colorimétrie suffisent-elles à démontrer le pouvoir auto-nettoyant de vos matériaux ? La propreté se résume-t-elle au seul critère de colorimétrie ? Enfin, je sais que les cimentiers ont pratiqué un intense lobbying autour du projet REACH. Les ciments à base de  $TiO_2$  sont-ils visés par les évaluations exigées par cette directive ? Si non, vous engagez-vous à mener des études complémentaires pour mesurer les impacts sur l'environnement et la santé humaine ?

Claude HAEHNEL

Le ciment entre bien dans le champ des applications visées par REACH. Les procédures sont en cours sur ce plan. Concernant la colorimétrie, la luminance de la façade constitue en effet l'aspect primordial à préserver à travers le temps. Je n'en vois pas d'autre pertinent. C'est cet aspect qui nous permet d'évaluer la dégradation d'un édifice. Chacun souhaite que les bâtiments conservent leur couleur initiale aussi longtemps que possible et ne soient pas recouverts d'une pellicule grisâtre ou verte. Nos mesures ont permis de déterminer que la luminance n'avait pas varié au cours des dernières années sur la Cité de la musique et des beaux-arts de Chambéry.

Sous l'effet de la photocatalyse, les NOX se transforment en nitrates de calcium puisque il se compose aussi de  $CaOH_2$ , comme tous les bétons.

A Rome, nous avons mesuré la concentration en oxydes de titane à l'intérieur du béton mais aussi dans l'air ambiant, par le biais d'un aspirateur portable. Nous n'avons constaté aucune augmentation. Par ailleurs, à Bergame, nous avons mesuré un abattement de NOX proche de 45 % à 2 mètres de hauteur. Ce chiffre peut paraître considérable

Francelyne MARANO

Je m'interroge au sujet des agglomérats de particules de titane que vous avez mentionnés. Ces particules sont-elles produites dans un premier temps de manière isolée ?

Claude HAEHNEL

Non, le produit que nous achetons se présente sous forme d'agglomérats.

Francelyne MARANO

Quelles sont les précautions que vous prenez au moment de la manipulation de ces oxydes de titane ?

Claude HAEHNEL

Nous utilisons des systèmes particuliers au moment du mélange. Toutes les poussières sont ainsi captées par des aspirateurs. Nous avons abandonné les nanoparticules dans la fabrication de nos produits, car nous avons trouvé des particules micrométriques de titane présentant les mêmes propriétés en matière de microporosité et de surface spécifique.

Francelyne MARANO

Ce sont ces propriétés de réactivité de surface qui sont à l'origine des perturbations physiologiques que nous observons, particulièrement au niveau respiratoire. Dès lors, je ne suis pas certaine que les nouvelles particules que vous vous apprêtez à utiliser seront moins dangereuses, dans la mesure où elles conservent la même réactivité de surface.

Vous affirmez avoir pratiqué des mesures d'usure pour les revêtements de surface. Qu'en est-il des matériaux que vous utilisez pour les sols et pour les routes ?

Claude HAEHNEL

A vrai dire, il est difficile d'entreprendre de telles mesures du fait que le béton s'use bien moins que les pneus. Notre ciment se trouve ainsi pollué par des résidus de pneus. Pour que le matériau que nous proposons conserve ses propriétés, il est nécessaire de nettoyer de temps à autre les chaussées.

Jorge BOCZKOWSKI, Unité INSERM 700

Nous travaillons actuellement sur les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Nous observons que, même sous forme agglomérée, les particules conservent une surface nanostructurée. Les effets biologiques restent donc inchangés.

Claude HAEHNEL

Les nanoparticules sont susceptibles de franchir plus aisément les barrières que les agglomérats. Nous savons que, même dans l'air, les particules restent agglomérées les unes aux autres.

Jorge BOCZKOWSKI

Cela n'enlève rien à leurs propriétés.

Francelyne MARANO

Nous savons depuis longtemps que les particules nanométriques parviennent jusque dans les alvéoles.

Vincent NEDELLEC, VNC Santé

La photocatalyse peut trouver de nombreuses autres applications, telles que la dépollution de l'air intérieur. Des expérimentations ont été menées en incorporant ces matériaux à l'intérieur des systèmes de ventilation et de circulation d'air. Le *Massachusetts institute of technology* a publié le mois dernier une étude sur la photocatalyse par  $\text{TiO}_2$ . L'efficacité varie en fait grandement en fonction de l'état chimique. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur les alcools. En revanche, des résultats médiocres ont été observés sur les composés aromatiques polycycliques. L'abattement dans ce dernier cas ne dépasse pas 5 % pour un passage unique. Cette étude est inquiétante car elle pointe le fait que la photocatalyse crée des composés parfois indésirables. Par exemple, la dégradation de l'alcool produit des formaldéhydes. Cela peut poser problème pour l'air intérieur, à moins de disposer d'un second système capable de dégrader ces formaldéhydes.

En milieu extérieur, la question se pose également. Les aldéhydes constituent des précurseurs de la formation de l'ozone. La formation de cette dernière dépend d'ailleurs partiellement de la concentration en oxyde d'azote. Or les ciments photocatalytiques réduisent considérablement la teneur en oxyde d'azote. La formation d'ozone risque de s'en trouver favorisée. Par ailleurs, le monoxyde d'azote est tellement réactif qu'il ne reste pas longtemps présent dans l'air. Il est donc difficile de mesurer ses effets concrets sur la santé. Nous savons cependant que le dioxyde d'azote ne pose que peu de problèmes. En revanche, pour les nitrates, les problèmes sanitaires ont été bien identifiés.

En ce qui concerne les nanoparticules, il semble essentiel de développer de nouveaux outils permettant de déterminer notamment le nombre de particules et leur surface spécifique. Quoiqu'il en soit, de nombreuses questions se posent quant au bénéfice réel que leur utilisation pourrait induire.

Claude HAEHNEL

Nous menons actuellement des recherches qui nous permettront d'évaluer les produits de la dégradation. Cette question nous intéresse tout particulièrement.

Stéphane LE POCHAT, ADEME, Département Eco-conception et consommation durable

Il est nécessaire de développer une approche tenant compte du cycle de vie des nanoparticules. En l'espèce, elles semblent ne pas poser de véritable problème durant la phase d'utilisation du produit fini. En revanche, qu'en est-il au moment de leur fabrication et en fin de vie ? Sur ce dernier point, il faut être conscient que les matériaux risquent d'être broyés ou réduits en poussière. Il est possible à ce moment-là que les nanoparticules soient libérées dans l'air. En ce qui concerne la fabrication, cette question met en jeu la responsabilité des producteurs.

Claire WEILL, Chargée de programme Institut du développement durable et des relations internationales

Vous avez souligné que, pour obtenir de bons résultats en matière d'auto-nettoyance comme en matière de dépollution, les facteurs de porosité de la matrice et du  $\text{TiO}_2$  jouaient un rôle important.



Claude HAEHNEL

C'est en réalité la porosité de la surface plutôt que de la matrice qui nous importe en l'occurrence.

Claire WEILL

Pourquoi dès lors les effets de volume sont-ils si importants, alors que vous mettez en avant des effets de surface ?

Claude HAEHNEL

En réalité, la réaction se produit en surface sur plusieurs micromètres d'épaisseur. Les oxydes de titane se répartissent donc sur cette faible épaisseur pour une efficacité maximale. Ceci reflète l'importance de la porosité de la matrice. Si elle était complètement fermée, seuls les oxydes de titane situés à la surface même seraient susceptibles d'agir. De fait, la réaction se trouverait considérablement limitée. La quantité de  $\text{TiO}_2$  active en surface serait alors négligeable.

Claire WEILL

En fait, le volume que vous évoquez n'est autre qu'une fine épaisseur.

Claude HAEHNEL

C'est exact. La réaction photocatalytique ne se produit qu'au contact direct de la lumière. Dès lors, aucune réaction n'est possible en profondeur.

Dominique PROY

Je faisais partie du groupe 3 « Santé et environnement » du Grenelle de l'environnement qui a traité à la fois les problèmes liés aux nanotechnologies et les pollutions des milieux de toutes origines. Ce qui m'amène à poser la question suivante : supposons que le dioxyde de titane reste en place à l'intérieur de la matrice, sans relargage. Je m'interroge tout de même au sujet des produits de la réaction et sur leur interaction avec les eaux de ruissellement. Les NOX sont dégradés en nitrates de calcium. Pour les COV, les produits sont différents. Comptez-vous mettre en place une surveillance des taux de produits provenant de la dégradation dans les eaux de ruissellement ?

Claude HAEHNEL

Nous avons déjà effectué de telles mesures. Les résultats sont rassurants et les concentrations restent faibles. Toutefois, je ne suis pas en mesure de vous communiquer maintenant des chiffres précis. Le relargage de nitrate de calcium reste très faible.

Dominique PROY

Ces mesures sont effectuées pour une portion de rue. Cependant, qu'en sera-t-il lorsque une ville entière sera équipée de matériaux de ce type ? Ne risque-t-on pas de retrouver des concentrations plus importantes dans les eaux de ruissellement ?

Claude HAEHNEL

Si cela venait à poser problème, il serait important de mettre en place un système de traitement de ces eaux.

Léon-Christophe ETILE

Seule la surface du matériau réagit. Dès lors, pourquoi mélanger le  $\text{TiO}_2$  de façon homogène dans le ciment, alors que la majeure partie restera inactive ? Sur un pavé de 10 cm d'épaisseur, ce dioxyde de titane sera inutile sur plus de 9 cm. Pourquoi ne pas plutôt utiliser une peinture de surface au  $\text{TiO}_2$  ?

Claude HAEHNEL

Les peintures photocatalytiques existent déjà. Cependant, le béton est plus pérenne. Nous utilisons aujourd'hui des techniques qui nous permettent de ne concentrer le produit photocatalytique en surface, car il est vrai qu'il ne sert à rien d'intégrer un produit qui ne réagira pas sur toute l'épaisseur d'un pavé.

Léon-Christophe ETILE

J'imagine que le  $\text{TiO}_2$  est onéreux.

Claude HAEHNEL

Vous avez raison.

William DAB

Voici des éclairages importants pour la compréhension de tous. Je vais maintenant donner la parole au Pr FOA qui a apporté son expertise toxicologique à la société Italcementi.

## Evaluation des propriétés toxicologiques du dioxyde de titane

Vito FOA

Président du SCOEL (*Scientific committee for occupational exposure limits*)

Le TiO<sub>2</sub> est employé comme additif du ciment de construction, en raison de ses propriétés photocatalytiques. De plus, il s'est révélé efficace pour réduire les taux de polluants présents dans l'air ou en milieu professionnel comme les oxydes d'azote, les hydrocarbures aromatiques, les aldéhydes et l'ammoniac. Les *process* en vigueur sont conçus pour limiter autant que possible l'exposition des travailleurs chargés du mélange. En réalité, le TiO<sub>2</sub> est ajouté au ciment pendant la phase d'ensachage. Ce composé, ensilé dans un dépôt réservé à cet effet, est mélangé au ciment pour la préparation des produits destinés à la commercialisation. Il est à noter que la granulométrie du TiO<sub>2</sub> utilisé pour cette production est de l'ordre de 1 µm à 2 µm.

Par le passé, le titane était largement utilisé lors des études sur les propriétés de la silice. En effet, ce dernier était considéré comme inerte sur le point de vue toxicologique, au contraire de la silice, qui peut être à l'origine de surdoses pulmonaires. Nous savons aujourd'hui qu'en fait, le titane peut lui aussi être à l'origine de phénomènes de saturation (« *overloading* ») pulmonaire, par le biais d'une inhalation répétée. Ces phénomènes sont une conséquence classique d'une exposition à des concentrations élevées. Ils sont liés à une rétention pulmonaire accrue associée à une diminution de la clairance et peuvent se traduire par une réaction inflammatoire, la production de formes activées de l'oxygène, une certaine cytotoxicité, une prolifération cellulaire ou encore une fibrose, jusqu'à l'effet néoplasique.

Plusieurs études expérimentales ont tenté de mesurer les effets cancérigènes du dioxyde de titane. En 1985, au terme de deux années de recherche, Lee, Trachimowicz et Reinhardt ont publié une étude sur les effets de l'inhalation de TiO<sub>2</sub> par un groupe de 200 rats (100 mâles et 100 femelles). Ils ont été exposés pendant plusieurs heures par jour à différentes concentrations de poussières de dioxyde de titane. La plupart des particules étaient de taille « respirable ». Ainsi, pour le groupe exposé à la dose la plus forte, le diamètre moyen atteignait 1,5 µm.

Chez les femelles, on a constaté une augmentation de l'incidence des altérations classées dans la catégorie carcinome kystique kératinisant à cellule squameuses. 13 d'entre elles étaient touchées par ces altérations. Des lésions similaires ont été observées suite à une exposition chronique à concentration élevée à d'autres types de particules, organiques ou inorganiques, telles que les oxydes de chrome ou encore les fibres para-aramidiques.

Par la suite, une analyse critique de ces données, conduite par des experts internationaux, a conclu au fait que ces altérations kystiques kératinisantes ne pouvaient être considérées comme des tumeurs. Sur ces treize cas de lésions kystiques observées chez les femelles exposées à la dose maximale, dans un seul cas, il a été possible de confirmer le diagnostic de carcinome à cellules squameuses peu kératinisant. Le phénomène d'*overloading* n'a donc entraîné l'apparition d'un cancer que chez une seule femelle parmi les 100 exposées. Cette dernière appartenait au groupe exposé à la concentration la plus forte (250 mg/m<sup>3</sup>).

L'effet cancérigène décrit dans cette étude démontre une spécificité liée à l'espèce ou au sexe et peut être imputé aux conditions expérimentales. En l'occurrence, il a été conclu que cette réaction ne permet pas d'extrapoler ces résultats pour l'évaluation du risque cancérigène pour l'homme. De même, les résultats des études épidémiologiques réalisées en Amérique du Nord comme en Europe dans les usines de production ne permettent pas de conclure à la capacité du  $\text{TiO}_2$  d'engendrer des tumeurs du poumon chez l'homme.

L'IARC (*NDLR* : ou CIRC Centre international de recherche sur le cancer) avait conclu qu'il existait des preuves suffisantes de cancérogénicité du  $\text{TiO}_2$  chez l'animal.<sup>1</sup> Cet avis semble discutable. En effet, plusieurs études ont été réalisées et une seule a conclu en ce sens, dans le cas uniquement des femelles de rat. L'IARC a estimé cependant que la capacité du  $\text{TiO}_2$  à provoquer des tumeurs du poumon chez l'homme n'était pas prouvée.

Le  $\text{TiO}_2$ , tel qu'il est utilisé mélangé au ciment reste classé, de par sa granulométrie, dans la fraction respirable. Il peut ainsi parvenir jusque dans les alvéoles pulmonaires. Cependant, le *process* industriel d'incorporation du  $\text{TiO}_2$  dans le ciment (réalisé de manière automatique) rend le risque négligeable pour les travailleurs préposés au mélange. Par ailleurs, le dioxyde de titane ne s'est révélé cancérigène que pour les femelles de rats exposées à des concentrations très élevées. De telles concentrations sont tout simplement inimaginables en milieu professionnel dans les usines de production. Si l'on fait abstraction de l'étiquetage du  $\text{TiO}_2$  par l'IARC, nous pouvons raisonnablement conclure que les mécanismes cancérigènes et les conditions de l'exposition, liées au cycle industriel, nous permettent d'écarter un risque additionnel de cancer pulmonaire pour le personnel préposé à la production et, à plus forte raison, pour le reste de la population.

William DAB

Merci. Il est intéressant de constater qu'un même jeu de données laisse place à des interprétations multiples, ce qui renforce la nécessité d'une expertise collective de ces questions complexes. C'est Eric GAFFET qui a la difficile tâche de rassembler les principaux éléments de ce dossier pour nous en fournir une vision de sécurité sanitaire. Eric est un pionnier des travaux scientifiques sur les nanotechnologies et il nous a beaucoup aidé pour préparer cette séance. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

---

<sup>1</sup> *NDLR* : IARC ou CIRC Classement 2006 en catégorie 2B (voir aussi page 9)

## Enjeux de sécurité sanitaire

Eric GAFFET  
CNRS

Le marché des nanomatériaux est en pleine expansion. Les perspectives semblent particulièrement bonnes dans ce domaine. Leurs applications sont nombreuses (cuisine, écrans plats, revêtements, matériaux composites, pour l'automobile notamment, les cellules photovoltaïques, le domaine thérapeutique...).

Le  $\text{TiO}_2$  se présente sous deux formes cristallines majeures, à savoir le rutile (lipophile) et l'anatase (hydrophile). L'anatase représente la phase la plus active pour la photocatalyse. Pour une efficacité maximale, cependant, il est nécessaire de mélanger les deux formes, du fait des échanges électroniques. Un liant de surface est souvent ajouté pour disperser au mieux ces particules. C'est le cas généralement pour les peintures. Dans les études, il n'est jamais précisé sous quelle forme cristalline se présente le  $\text{TiO}_2$  utilisé pour l'expérimentation.

Deux grands procédés permettent de fabriquer industriellement les particules de  $\text{TiO}_2$ . Le plus ancien utilise l'acide sulfurique. Le second est une voie chlorée. La toxicité du  $\text{TiO}_2$  ne dépend pas uniquement de la phase, mais aussi des impuretés présentes dans le matériau, à l'intérieur même de la particule ou en surface. Ces impuretés sont directement liées au processus de production. Dès lors, il serait également intéressant de préciser dans les études la manière dont le dioxyde de titane a été produit.

A l'échelle mondiale, on produit chaque année 5 millions de tonnes d'oxydes de titane. Pour l'essentiel, ils servent à la fabrication de peintures. Pour cette application, la taille des particules est habituellement comprise entre 200 nm et 250 nm. Depuis quelques années, la production de nanoparticules a fait son apparition sur le plan industriel. Les particules de type P25 d'oxyde de titane sont assez courantes. Ce sont elles qui ont été utilisées dans le cadre du projet PICADA. C'est maintenant une société du Nord de l'Europe qui détient le brevet. Cette forme se compose de 75 % d'anatase et de 25 % de rutile. Le diamètre cristallin atteint en moyenne 30 nm. 90 % des particules ont un diamètre compris entre 9 nm et 38 nm.

Ces particules ont tendance à s'agglomérer au sein de particules plus grandes, de diamètre compris entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ . Nous ne connaissons pas avec précision la stabilité de ces agglomérats. Elle dépend du processus de fabrication. Par exemple, nous ne savons pas si l'utilisation d'une perceuse sur un mur en béton à base d'oxyde de titane peut ou non fragmenter les agglomérats de  $\text{TiO}_2$ .

Une unité française (à Thann, Alsace) produit chaque année jusqu'à 10 000 tonnes de nanoparticules d'oxyde de titane, spécifiées « Ultrafine  $\text{TiO}_2$  ». Cette unité produit pour partie des particules de 15 nm à 20 nm. Elle produit aussi des particules, utilisées pour l'essentiel dans l'industrie de la construction pour ses propriétés photocatalytiques, caractérisées par un diamètre proche de 6 nm. Une dernière catégorie est constituée de particules encore plus fines au diamètre inférieur à 6 nm. Par la suite, des agglomérats peuvent être constitués à partir de ces entités de base.

L'utilisation de  $\text{TiO}_2$  P25 a fait l'objet de différents brevets au niveau européen, dont l'un est détenu par Italcementi. Un autre brevet a été déposé pour les particules de diamètre compris entre

5 nm et 100 nm. Il est à noter que les propriétés photocatalytiques se vérifient uniquement pour une dimension inférieure à 100 nm.

Les bénéfices de cette technologie ont été clairement identifiés. Elle permet de dépolluer l'air, avec un abattement allant jusqu'à 70 % pour les NOX. Elle peut ainsi aider à combattre les pics de surpollution, mais elle présente aussi un caractère anti-salissures et antibactérien. Par ailleurs, un vernis contenant des particules de dioxyde de titane peut faire disparaître progressivement la mousse qui s'installe sur les murs.

Peu d'études se sont penchées sur la résistance au temps, l'abrasion ou l'usure des matériaux contenant des microparticules de TiO<sub>2</sub>. Je n'en ai trouvé qu'une seule concernant un vernis déposé sur différents revêtements (tuiles, bois et polymère). Elle a permis de démontrer que l'usure du vernis variait en fonction du substrat.

Il est nécessaire de porter une attention toute particulière aux produits de la dégradation par photocatalyse. Nous pouvons citer, entre autres, le nitrate de calcium et le carbonate de calcium. Un relargage de CO<sub>2</sub> peut également être observé. Dans certains cas bien particuliers, le CO<sub>2</sub> peut se transformer en CH<sub>4</sub>. Reste à savoir si ces produits finaux sont préférables aux polluants initiaux, en termes d'effet de serre notamment. Il serait important de dresser un bilan détaillé sur ce point.

En matière de toxicologie, nous avons connu un véritable progrès à partir de 2000. Avant cette date, les connaissances étaient assez minces. A l'heure actuelle, il est difficile de répondre à toutes les questions, du fait de l'hétérogénéité des situations. Le dioxyde de titane se présente en effet sous deux phases, essentiellement. Il peut aussi se présenter sous forme de mélange. De plus, deux grands modes de synthèse coexistent. Dès lors, quatre paramètres différents doivent être considérés. La nature du revêtement dans lequel sont intégrées les nanoparticules constitue un paramètre supplémentaire. Il n'existe en fait aucune nanoparticule de référence à partir de laquelle tous les chercheurs pourraient travailler. Trop de variables entrent en jeu. Il est donc plus intéressant de comprendre les mécanismes, tels que celui du franchissement de barrière. La recherche devrait parallèlement s'intéresser à des cas concrets, en travaillant par exemple sur des particules libérées par l'usure d'un revêtement en béton à base de dioxyde de titane.

La littérature reste cependant mince. L'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats Unis ne dénombre qu'une vingtaine de publications sur les nanoparticules de dioxyde de titane. Un seul véritable test de toxicité mené sur ce type de nanoparticules a été publié. Malgré ce manque de données, des recommandations ont été émises, sur la base des connaissances disponibles. La NIOSH avait ouvert un large débat sur la question, mais il n'a pas abouti à la publication de recommandations ; un seuil de TiO<sub>2</sub> de 1,5 mg/m<sup>3</sup> avait été proposé pour des particules microniques. Le NIOSH a proposé de diviser par 15 ce seuil dans le cas de nanoparticules. Le National Research Council prévoyait par ailleurs un seuil maximum de 2 mg/m<sup>3</sup>. Cependant, il n'est pas toujours simple de mesurer la concentration en nanoparticules.

Une attention toute particulière doit être accordée à la protection individuelle. A l'heure actuelle, le filtre le plus efficace est capable de récupérer 99,97 % des particules en suspension. Or, au niveau industriel, il est possible d'atteindre des concentrations proches de 200 000 particules/cm<sup>3</sup>. Un tel filtre permet donc d'abaisser ainsi la concentration à un niveau proche de 60 particules/cm<sup>3</sup>. Cependant, nous ne savons pas si ce seuil est dangereux. Pour mémoire, le seuil pour l'amiante est fixé à 0.1 fibre par cm<sup>3</sup>. Par ailleurs, les gants s'avèrent plus ou moins protecteurs, en fonction de la

fibre utilisée et de la forme de la particule. Nous voyons ainsi que de nombreuses questions restent ouvertes.

Robert COPE

En termes de toxicité, peut-on aujourd'hui différencier le  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile du  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase ?

Jorge BOCZKOWSKI

Une étude a été réalisée sur ce sujet. Elle mesure la perméabilité de la membrane cellulaire face aux formes anatase et rutile. Pour des concentrations très élevées, les effets semblent plus importants pour l'anatase que pour le rutile.

Pierre PICHAT, Directeur de recherche au CNRS

J'ai été associé au projet PICADA, en tant qu'expert en photocatalyse. Je ne possède pas de connaissances en matière de toxicologie.

Tout d'abord, je souhaiterais corriger une erreur concernant la photocatalyse. La vitesse des réactions photocatalytiques dépend de très nombreux facteurs. Il est donc inexact de dire que le  $\text{TiO}_2$  sous sa forme rutile n'est pas actif photocatalytiquement.

S'agissant de la toxicité des matériaux de construction contenant du  $\text{TiO}_2$ , je voudrais faire deux remarques qui peuvent paraître contradictoires. Premièrement, compte tenu des incertitudes, il me semble que nous ne pourrions pas nous passer bien plus longtemps d'études sur l'abrasion et l'usure de ces matériaux. Il ne sera cependant pas simple de déterminer la quantité, la taille, la nature et la composition chimique exacte des particules, issues d'un mélange de  $\text{TiO}_2$  avec la matrice, qui se retrouveront ainsi libérées. Il sera aussi important de se pencher sur la question du devenir de ces particules dans l'atmosphère.

Deuxièmement, nous ne pouvons oublier que l'essentiel des particules en suspension dans l'air proviennent de la pollution automobile. Ne nous inquiétons-nous pas outre mesure des risques supposés des particules contenant du  $\text{TiO}_2$  et insuffisamment des risques liés aux particules émises par les véhicules Diesel ? Je me félicite des recherches toxicologiques entreprises autour des matériaux de construction à base de  $\text{TiO}_2$ , mais il faut savoir raison garder. Que devons-nous également penser des très nombreux médicaments qui contiennent du dioxyde de titane ?

Francelyne MARANO

Les particules issues des moteurs diesel sont aussi, pour une large part, des nanoparticules. C'est d'ailleurs les études sur la pollution atmosphérique qui nous ont amenés à étudier les nanoparticules dans leur ensemble et le dioxyde de titane en particulier. J'ai participé en tant qu'expert au groupe de travail de la Commission Européenne sur les nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxydes de zinc, entre autres. Ce questionnement provient de données scientifiques nouvelles. Nous ne réclamons pas un moratoire, mais nous devons éviter à tout prix des situations du type de celle que nous avons connue dans le cas de l'amiante. Il vaut mieux agir en amont plutôt qu'après

l'apparition de graves problèmes de santé publique. Il est du rôle des toxicologues d'alerter les pouvoirs publics sur ce type de questions.

Léon-Christophe ETILE

Vous avez évoqué le projet PICADA. Je souhaitais savoir si ce projet était encore en phase d'expérimentation à l'échelle 1 ou si les produits en question étaient déjà commercialisés librement sur le marché ?

Par ailleurs, je souhaitais connaître la hauteur de l'effort réalisé par Italcementi pour évaluer les impacts sanitaires et environnementaux. Quelle part du chiffre d'affaires du groupe est consacrée à ces recherches ?

**Claude HAEHNEL**

En ce qui concerne les aspects sanitaires, les études sont réalisées par les autorités sanitaires. Nous restons en contact avec elles. Nous ne menons pas nous-mêmes les études toxicologiques concernant les nanoparticules de dioxyde de titane. **En ce qui concerne la première question, nous** en sommes au stade industriel. Nos produits sont déjà commercialisés.

Léon-Christophe ETILE

Le producteur des nanoparticules qui vous fournit investit-il sur ces sujets ?

**Claude HAEHNEL**

Le problème est en réalité assez récent. Des études sont en cours. Nous travaillons activement en partenariat avec les laboratoires, notamment sur la question de la dangerosité des produits issus de la photocatalyse. Une thèse est en cours à Lyon sur ce sujet.

Nous avons déjà dépassé le stade de l'expérimentation. Nous sommes déjà au stade de la diffusion de nos produits.

Léon-Christophe ETILE

Avez-vous contracté une assurance en cas de problèmes sanitaires majeurs en liaison avec les produits que vous développez ?

**Claude HAEHNEL**

Je ne saurais vous répondre. Je doute qu'il soit nécessaire de souscrire une assurance pour cela.

William DAB

Je ne connais pas ce dossier précisément, mais je sais que pour être assurable, un risque doit être mesurable. En l'occurrence, ce risque ne me semble donc pas assurable.



Léon-Christophe ETILE

Le produit est pourtant déjà diffusé à grande échelle, alors que les risques n'ont pas encore été précisément évalués.

Claire WEILL

Je souhaitais obtenir de plus amples informations sur l'agrégation et la force de la liaison qui existe entre les particules au sein d'un agrégat de  $\text{TiO}_2$ .

Pierre PICHAT

Je ne suis pas en mesure de vous communiquer des chiffres sur le sujet. Les particules de  $\text{TiO}_2$  ont tendance à se regrouper pour former des agrégats, de taille plus ou moins importante en fonction des circonstances. Sous l'influence de différents facteurs, il est possible d'imaginer une érosion du ciment à base de  $\text{TiO}_2$ , aboutissant à un fractionnement. Ce risque n'est pas négligeable.

William DAB

Nous sommes ici au cœur de notre problématique. Des dégâts d'un type nouveau pourraient surgir du fait de ces nouvelles technologies. Que convient-il de mettre en place pour s'en prémunir ? Nous n'avons pas la réponse. Peut être se construira t-elle au fil de nos échanges. Nous avons été un peu long, merci de votre patience. La mise à disposition de l'ensemble du matériel de cette soirée permettra à chacun d'analyser les enjeux. Je vous remercie tous pour votre participation et à nouveau, je salue pour terminer nos orateurs et intervenants. J'espère que ce nanoforum leur aura permis de mieux cerner les questions que posent ces nouvelles technologies.

Document rédigé par la société Ubiquis – Tél. 01.44.14.15.16 – <http://www.ubiquis.fr> – [infofrance@ubiquis.com](mailto:infofrance@ubiquis.com)