

Nanoadditifs : quels sont les avantages recherchés, prouvés ? Pour qui ?

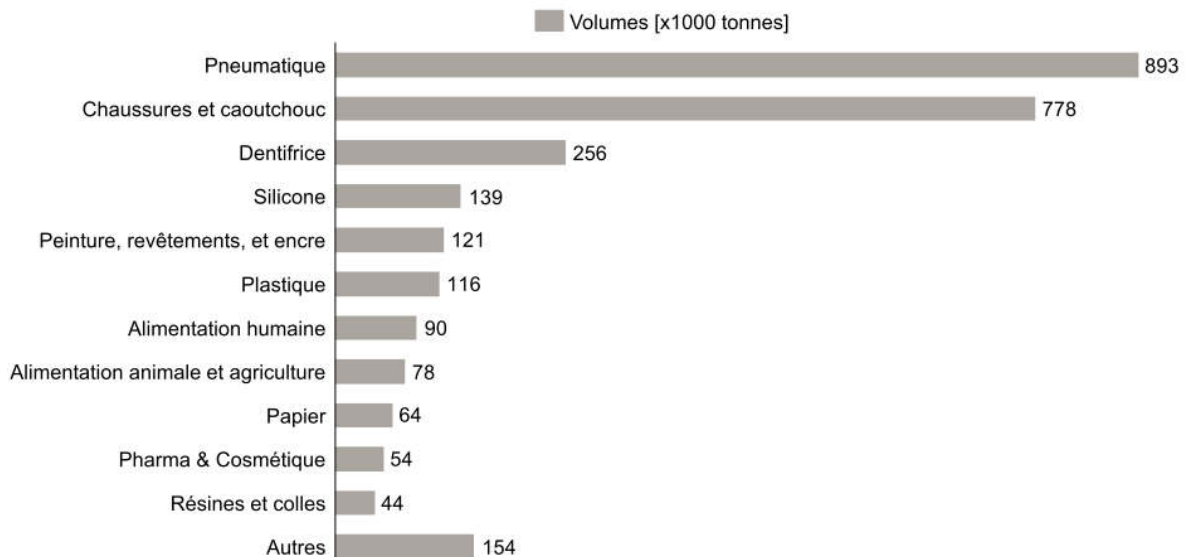
Compte rendu de la séance du 4 octobre 2017

De nombreux nanoadditifs sont ajoutés aux produits de grande consommation : nanosilices dans les pneus, les cosmétiques, les dentifrices, les épices, le lait en poudre ou les soupes... ; nanotitane dans les peintures, les crèmes solaires ou les confiseries, etc. On évoque souvent les risques associés à l'exposition à ces nanomatériaux, mais rarement leurs avantages ou bénéfices. Il est sous-entendu qu'étant mis sur le marché, ces « additifs » – le terme est pratique mais discutable car leur proportion peut varier énormément d'un produit à l'autre – ont forcément des intérêts. Mais de quels types d'avantages parle-t-on : avantages techniques de fabrication, bénéfices économiques, critères de choix pour les consommateurs (texture, apparence, durabilité, prix...) ?

La problématique a été abordée à partir de l'exemple de la silice, ou plutôt des silices, comme l'a rappelé d'emblée **Jean-Louis Philippe**, directeur marketing de la silice de spécialité en santé et nutrition chez Evonik, à Hanau (Allemagne). Cette société est le premier producteur mondial de silice, avec les marques AEROSIL®, SIPERNAT®, ULTRASIL® notamment. « *Chimiquement, toutes les silices sont du dioxyde de silicium (SiO₂) mais il existe deux grandes familles, a précisé J.-L. Philippe : les silices cristallines (essentiellement du quartz, autrement dit du sable, ainsi que la cristobalite et la tridymite), dont les atomes sont agencés en cristaux, et les silices amorphes, qui n'ont pas de structure ordonnée.* » Evonik produit uniquement des silices amorphes synthétiques (SAS) via deux procédés de production : la voie pyrogénée, où l'on brûle à 1 000 °C du tétrachlorure de silicium (SiCl₄) ; et la voie précipitée dans laquelle une solution de silicate de sodium (Na₂SiO₃) est soumise à l'action de l'acide sulfurique.

A quoi servent-elles, ces silices amorphes ? Avec un marché mondial annuel d'environ 2,8 millions de tonnes, elles ont des propriétés physiques qui les rendent précieuses pour des dizaines d'applications. Intégrées à l'élastomère des pneus de véhicules, elles réduisent la résistance au roulement et, ainsi, la consommation de carburant. Dans les dentifrices, elles jouent un rôle abrasif qui contribue à combattre la plaque dentaire. En pharmacie et en agriculture, elles optimisent le dosage des principes actifs des médicaments et des pesticides. Elles remplacent les microplastiques dans les crèmes cosmétiques pour contribuer à leur texture. Dans l'agro-alimentaire, la silice empêche l'agglomération des ingrédients en poudre (mélanges d'épices, lait,...) et permet le dosage précis de vitamines et d'autres nutriments (avis aux amateurs, elle intervient aussi comme agent filtrant dans la purification de la bière). Elle empêche les coulures des peintures et accroît leur résistance aux éraflures.

On l'utilise aussi dans certains isolants thermiques et pour augmenter la résistance au feu des matériaux de construction. Bref, un matériau polyvalent et multi-usages (les rapports annuels R-Nano en donnent aussi une bonne idée¹).



Principales applications de la silice amorphe synthétique (SAS)

Source : Notch Consulting et Strategic Alliance of Green Silicon Industry (SAGSI)

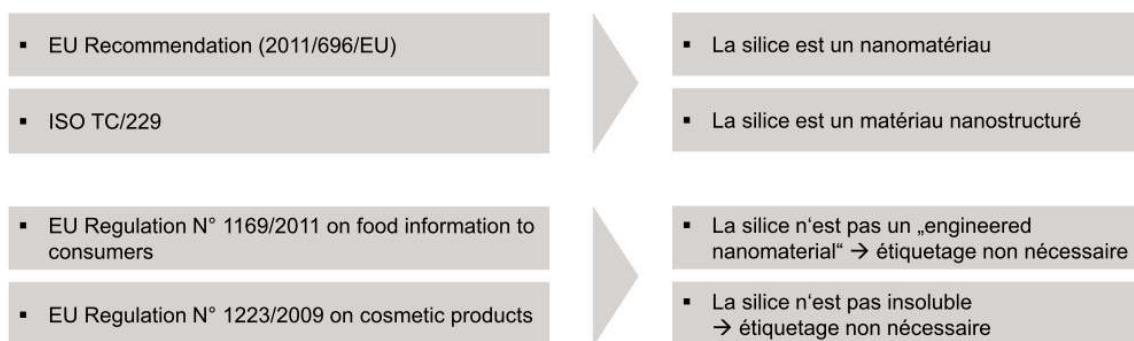
Comment tous ces effets sont-ils obtenus ? Evonik, comme les autres fabricants de silice (Solvay, PPG...), adapte ses procédés de fabrication aux filières de ses clients pour obtenir des structures de tailles de particules différentes d'une silice à l'autre, mais selon le même principe : les particules primaires de quelques nanomètres de diamètre formées par la voie pyrogénée ou la voie précipitée fusionnent en quelques millisecondes pour former des agrégats très robustes, lesquels s'assemblent pour constituer des agglomérats plus gros mais moins stables, de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de diamètre.

Pour l'effet antiagglomérant par exemple, les agrégats de silice ne doivent pas être trop petits pour jouer leur rôle d'« espaceur » des particules alimentaires mais pas trop grands non plus sans quoi ils ne peuvent s'introduire entre ces dernières. L'existence prédominante d'agrégats et non de nanoparticules isolées de silice amorphe fait dire à Evonik que son produit ne correspond pas forcément à toutes les définitions d'un nanomatériau et qu'une définition claire et harmonisée des nanomatériaux est nécessaire (*voir le tableau ci-dessous*). Selon Esther Kalonji, directrice du pôle alimentation et santé de l'Association nationale

¹ www.r-nano.fr

des industries agroalimentaires (ANIA) (propos recueillis le 13 septembre 2017) :
« *Les problématiques sont très spécifiques dès lors que l'on est dans l'agro-alimentaire. Le terme "nanoadditifs", on ne sait pas ce que c'est. A l'ANIA, notre référence c'est "ingrédients nanométriques". Les diverses définitions actuelles rendent impossible la production d'éléments de comparaison. Nous attendons le document du Joint Research Center (JRC) qui précisera la définition des nanos.* »

La silice est-elle un nanomatériau ? Une situation complexe due à différentes définitions et interprétations



Source : J.-L. Philippe, Evonik

Mais pour J.-L. Philippe, l'essentiel est ailleurs : alors que ses procédés de fabrication n'ont pas changé – ce qui garantirait que sa structure physique est restée la même (identique d'ailleurs à celle de la silice amorphe naturelle existant chez certaines plantes) –, la silice amorphe a fait la preuve de son intérêt dans de multiples applications et de son innocuité. « *Cette dernière a été montrée par l'ensemble des études toxicologiques sérieuses menées durant les décennies d'utilisation de la silice dans l'alimentation* », précise J.L. Philippe. En outre la SAS présente une solubilité partielle dans l'eau qui l'empêcherait d'être biopersistante et de s'accumuler dans les organismes. Enfin, des études épidémiologiques effectuées pendant plusieurs décennies sur cinq sites de production en Allemagne n'auraient pas montré d'impact de la silice amorphe sur la santé du personnel².

Cependant, les arguments de la solubilité partielle et de l'ancienneté d'utilisation de la SAS sont contestables si l'on veut estimer leurs risques, a fait observer **Georges Favre**, du LNE. « *La silice n'est utile comme antiagglomérant que parce qu'elle a une surface spécifique très grande qui est directement due à la*

² P. Morfeld *et al.*, Cross-sectional study on respiratory morbidity in workers after exposure to synthetic amorphous silica at five German production plants: exposure assessment and exposure estimates, *J. Occup. Environ. Med.* 2014 Jan;56(1):72-8.

très petite taille des particules. Dans la définition donnée dans le règlement Novel Food de 2015, même des agglomérats ou agrégats de taille supérieure à 100 nm mais qui conservent des propriétés typiques de la nanoéchelle entrent dans la définition d'un nanomatériau et donc sont à étiqueter selon le règlement INCO de 2011 relatif à l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires. Pour le cas de la définition donnée dans le règlement de 2009 sur les cosmétiques, la justification est différente mais le problème similaire. On ne peut pas dire que la silice est soluble et donc quelle n'est pas à étiqueter. Il y a plusieurs types de silice, dont certaines qui sont solubles, d'autres non et d'autres partiellement. Si la solubilité est partielle, c'est bien que la substance n'est pas soluble ! »

Ces remarques reconfigurent notre sujet : il est difficile de parler des avantages de nanomatériaux sans évoquer leurs risques et donc le fameux rapport bénéfices/risques. N'est-ce pas le sens des demandes des acteurs de l'agro-alimentaire ?

Peut-on tout de même mieux caractériser les avantages annoncés ? **Anne-Marie Gibon**, responsable des normes et règlements relatifs aux matériaux chez Michelin, a détaillé le cas de l'utilisation de silice amorphe dans les pneumatiques. « *Depuis plus de cent ans le défi est d'améliorer toutes les performances du pneu, y compris de réduire son impact environnemental* », a-t-elle affirmé en préambule. Les performances, ce sont aussi bien la sécurité des véhicules, qui va de pair avec la résistance et la longévité des pneus, que le confort et le plaisir de la conduite, qui dépendent de leur conception et de leur structure. L'économie de carburant et les moindres rejets de gaz à effet de serre découlent eux d'une diminution du poids des pneus et de leur moindre résistance au roulement sur la route, sachant que 20 % de la consommation est en moyenne due à ce roulement. La silice fait partie des « charges renforçantes » du caoutchouc (élastomère) qui, depuis les années 1990, ont pris le relais du noir de carbone, introduit lui-même dans les années 1910 pour remplacer l'oxyde de zinc. Notons au passage qu'en constituant 40 % de la masse de la bande de roulement, la silice est plus qu'un simple additif. La caractérisation scientifique de cet effet renforçant est claire : les nanoparticules de silice amorphe créent des liaisons avec les molécules de caoutchouc. Plus la particule est petite, plus sa surface spécifique est grande et plus ces liaisons sont nombreuses, ce qui renforce la tenue de l'élastomère et réduit sa résistance au roulement.

Cet usage, qui semble positif, n'introduit-il pas pour autant un risque « nano » ? Selon A.-M. Gibon, il n'en est rien : dans les usines de fabrication, un travail continu sur les procédés et les mesures de protections a permis d'obtenir la maîtrise du risque (le suivi épidémiologique n'a mis en évidence aucun excès de risque), tandis que la mise en place du « *control banding* » (les « bandes de danger »), fondé sur le principe de précaution, dans les ateliers de R&D a permis

de mettre en place des mesures de protections adaptées et ainsi de maîtriser le risque pour les travailleurs. Concernant les rejets dans l'environnement et des expositions à des nanoparticules inhalables, les études ont montré que les particules émises par l'usure des pneus sont de taille micrométrique et constituées d'un mélange de matériaux issus à la fois de la route et de l'élastomère³. La question reste posée toutefois pour les nouveaux nanomatériaux tels que le graphène que certains fabricants asiatiques envisageraient d'utiliser à court terme. L'OCDE a engagé les fabricants à produire plus de connaissances sur le devenir des nanomatériaux des pneus au cours de leur utilisation et de leur destruction. En particulier, l'utilisation des pneus comme combustibles de cimenteries demanderait plus d'études d'impacts, selon **Armand Masion**, chercheur du Cerege.

Un autre exemple de caractérisation des avantages de la silice a été apporté par **Caroline Madelaine** et **Amandine Darsy**, respectivement ingénieur R&D et chef de produits chez Merck. Ce groupe de chimie allemand a une division matériaux qui produit de la silice colloïdale, c'est-à-dire des nanoparticules de silice amorphe sphériques ou allongées de 12 à 130 nanomètres environ en suspension dans de l'eau. Son produit phare est le Klebosol®, dont les principales propriétés sont une grande surface spécifique et la stabilité, obtenue par la répulsion des charges électriques à la surface des nanoparticules de silice. Du point de vue des manipulations, l'emploi de suspensions évite l'inhalation de poussières de nanoparticules lors de la fabrication du produit et de son utilisation par les consommateurs.

La principale application du Klebosol est le polissage mécano-chimique ou CMP (*Chemical Mechanical Planarization*), pratiqué dans l'industrie des semi-conducteurs pour la fabrication de circuits intégrés. Ici, ce sont les vertus abrasives de la silice qui sont exploitées. Une deuxième application de la silice colloïdale est la peinture. Son temps de séchage est réduit par l'addition de silice dans des proportions de 5 à 10 %, du fait de la formation d'un réseau poreux stable de silice à l'interface avec le substrat. L'additif préviendrait en outre le cloquage et l'écaillage de la peinture, dus à la remontée de vapeur d'eau du substrat à travers la couche de peinture. Il améliorerait l'adhérence de la peinture au substrat car la silice se lie au substrat par liaisons moléculaires, contrairement aux liants organiques classiques de peintures qui tiennent par microcapillarité (ces liants sont sensibles aux variations de température et au rayonnement ultraviolet).

L'intérêt de l'ajout de silice colloïdale a également été bien caractérisé dans le cas des polymères superabsorbants (*Super Absorbent Polymers, SAP*), grosses

³ Voir Forum NanoRESP, « Nanomatériaux dans l'automobile : quels avantages, quelles promesses, quelles incertitudes ? », 30 mai 2016, http://www.nanoresp.fr/wp-content/uploads/2016/06/NanoRESP_CR-30mai2016_Automobile_FIN.pdf

molécules capables d'absorber jusqu'à 500 fois leur poids de liquide et qui sont utilisées notamment dans les couches pour bébés. La silice ralentit l'absorption de l'urine par le SAP, ce qui maximise son efficacité, d'où la possibilité d'alléger la couche, tandis qu'en absence de silice le liquide tend à former autour des molécules de polymère une couche de gel qui réduit la capacité d'absorption de la couche.

Ces différents exemples montrent de façon plus ou moins précise et chiffrée les avantages de la nanosilice amorphe et dans une certaine mesure comment on les caractérise. Il faut toutefois se poser la question de la stabilité des propriétés introduites qui peuvent changer selon les conditions d'usage. Nous ne disposons pas d'information sur ces variations de propriétés au long de la chaîne d'utilisation d'un matériau.

Les bénéfices ici explicités sont forcément à mettre en balance avec les risques que peuvent engendrer le recours à ces additifs. Le sujet a été peu creusé sauf avec l'intervention de **Nicole Proust**, vice-présidente de l'association Toxicologie Chimie (ATC). Celle-ci, en collaboration avec **André Picot**, a bien documenté la toxicologie de la silice amorphe, en complément des données fournies par J.-L. Philippe, à partir de deux publications récentes disponibles en ligne⁴. Elle a d'abord rappelé que la silice amorphe a été très utilisée par opposition à la silice cristalline, en cause dans les silicoses et d'autres maladies : on a pensé qu'étant amorphe elle ne serait pas toxique en cas d'exposition humaine. Cependant, les recherches n'en ont pas fait la démonstration absolue, a-t-elle affirmé. Les nanoparticules ont une grande surface d'échange avec le milieu extérieur, d'où une réactivité très différente du matériau macroscopique. *In vitro*, la silice amorphe induit des effets biologiques variables selon la taille des particules et la technique de leur préparation (humide ou thermique) mais qui peuvent se rapprocher de ceux que provoque la silice cristalline : stress oxydant et perturbations des membranes cellulaires. Cependant, chez l'animal, aucun signe de toxicité n'a été mis en évidence en cas d'exposition chronique par inhalation ou par voie orale, sauf pour des doses élevées sans rapport avec les expositions potentielles.

⁴ S. Murugadoss *et al.*, Toxicology of silica nanoparticles: an update, *Arch Toxicol.* 2017 Jun 1.
H.C. Winkler *et al.*, Critical review of the safety assessment of nano-structured silica additives in food, *J. Nanobiotechnology.* 2016 Jun 10;14(1):44.

Domaine d'utilisation	Avantages fabricant	Avantages consommateur	Inconvénients fabricant	Inconvénients consommateur
Cosmétiques	Produits plus homogènes. Plus faciles à préparer. Plus vendables. Voir détails site web cosmétiques	Produits homogènes. Plus agréables à utiliser... Mais pas dans tous les produits.	Risque toxique? Voies respiratoire? dermique. Expositions opérateurs. Protection à mettre en place. Installations adaptées.	Risque toxique? Voie dermique. Si peau saine et non lésée : pas de risque. Follicule pileux? Etudes dermatologie. Réservoir de nanos pour traitements peau. Orale : dentifrice.
Pneus	Plus résistants. Economie de carburant.	Durabilité pneus Economie de carburant.	Risque toxique Voies respiratoire, dermique? Expositions opérateurs Protection à mettre en place. Installations adaptées.	Usure => rejets SiNPs dans l'environnement. Contribution locale à la charge environnementale. Inhalation.

Agriculture	Engrais plus homogènes plus facile à conditionner. Moins de poids de silice utilisé si NPs.	Plus facile à épandre. Conso. optimisée.	Risque toxique? Voies respiratoire, dermique. Exposition opérateurs Protection Installations adaptées	Risque toxique? Voies respiratoire, dermique à l'épandage?
Agro-alimentaire	Procédé poudres plus facile, moins d'arrêt machines. Plus de fluidité. Plus facile à manipuler. Epaississant. Transporteur d'aromes. Clarifiant boissons. Moins de poids de silice utilisé si NPs. Législation : 1% max en poids dans produit alimentaire en poudre sec.	Produits fluides Plus agréables à utiliser, à consommer.	Risque toxique? Voies respiratoire, dermique. Expositions opérateurs Protection à mettre en place. Installations adaptées	Risque toxique chronique par voie orale? Immunotoxicité et inflammation intestinales. Exposition E551 conso. répétée tous les jours importante. Conso EU : 9,4 mg/kg de poids corporel/jour soit si 70 kg = ~ 660 mg/jour. Consommation devrait être réduite à NOAEL de 5 mg/kg/jour.

Avantages et inconvénients de la silice amorphe. Pour qui ?

Source : Nicole Proust, André Picot, ATC

Sylvie Chevillard, du CEA de Fontenay-aux Roses, a souligné que la mise au point de tests à haut débit devrait permettre de mieux caractériser la toxicité des différentes formes de silice une fois qu'on les aura confrontés aux tests réglementaires actuels⁵. Pour N. Proust, compte tenu des incertitudes, il est utile

⁵ Voir le CR du Forum NanoRESP consacré à la toxicologie, le 13 octobre 2016
<http://www.nanoresp.fr/wp-content/uploads/2016/11/CR-NanoRESP-13oct16-FIN.pdf>

de comparer les inconvénients identifiés ou potentiels de la silice amorphe à ses avantages tels qu'ils sont annoncés par ses fabricants et tels qu'ils apparaissent pour les consommateurs (*voir les tableaux ci-dessus*).

Finalement, comme l'a bien posé **Véronique Discours-Buhot**, directrice de l'initiative sur la sécurité alimentaire du Consumer Goods Forum, une association de 400 grands groupes de production agroalimentaire et de la grande distribution⁶, les nanoadditifs posent des questions centrales à notre société : devons-nous nous passer de ce type de matériau tant que la preuve de leurs dangers n'est pas faite ? Pouvons-nous nous en passer et en avons-nous les moyens ? Existe-t-il des substituts suffisamment efficaces et sûrs pour les remplacer dans leurs divers usages ?

En conclusion

Les nanosilices sont utilisées dans les pneumatiques, les résines, les colles, l'agro-alimentaire, la pharmacie... elles sont vendues sous forme de poudre ou en solution aqueuse. Celles qui sont utilisées en agro-alimentaire répondent à un cahier des charges spécifiques. Il apparaît qu'une discrimination est à mener entre les divers additifs et les situations d'usages.

La séance a éclairé cinq niveaux de questions :

- les avantages apportés par l'ajout des nanosilices sont l'effet anti-agglomérant, la fluidité dans les textures, l'optimisation du dosage des principes actifs, l'effet abrasif dans les dentifrices, la résistance des matériaux...

- Les nanosilices amorphes (E551) ne semblent pas poser les problèmes de bioaccumulations connus avec les nanotitanes (E171). D'autre part, elles n'ont pas été mises en cause comme le TiO_2 dans des effets inflammatoires, prémisses d'un effet cancérigène.

- Du côté des substituts, les produits qui sont candidats (TCP ou triphosphates de calcium) sont souvent aussi nanométriques.

- La complexité des interactions nous oblige à considérer et hiérarchiser les situations à risque. La législation d'ailleurs en tient compte car elle exige des règles spécifiques dans les cosmétiques ou l'alimentation.

- Tous les usages qui conduisent à une ingestion du produit sont à surveiller particulièrement. Il serait ainsi utile, par exemple, de pouvoir explorer ce qui peut se passer chez des enfants dans les dentifrices contiennent autant de nanosilices que les dentifrices pour adultes.

⁶ <http://www.theconsumergoodsforum.com/>

Comme pour d'autres champs de l'actualité, notamment ceux des perturbateurs endocriniens et des pesticides, on constate le manque d'outils et de processus de concertation susceptibles de rendre accessibles les données scientifiques et les points de vue, et de faciliter des décisions éclairées, raisonnées et soutenables.