

## Produire « *nanofree* », est-ce bien raisonnable ?

Le 7 juin 2017, le Forum NanoRESP abordait la question de la demande « *nanofree* », c'est-à-dire de produits dépourvus ou privés intentionnellement de nanomatériaux manufacturés. Dans un contexte d'incertitudes sur les dangers de certaines nanoparticules (*voir l'encadré*), ce sujet est monté dans l'actualité avec les démarches des Amis de la Terre en Australie, puis d'Agir pour l'environnement en France. Ces ONG ont fait rechercher, dans des produits alimentaires commercialisés, la présence de nanoparticules de silice (SiO<sub>2</sub>) et de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) provenant de l'utilisation des additifs respectivement E551 et E171. Leurs révélations sur la présence de nanoparticules manufacturées en proportions élevées dans plusieurs dizaines de produits alimentaires ont conduit des fabricants à retirer ces additifs de certains de leurs produits. Des distributeurs se sont également engagés dans la commercialisation de produits « *nanofree* » ou font en sorte qu'ils le soient sans le revendiquer.

### Contexte réglementaire et situations contradictoires

La réglementation européenne oblige à étiqueter la présence de nanomatériaux dans les articles biocides, cosmétiques et alimentaires, mais pas dans les autres produits. Or beaucoup de fabricants ne savent pas si leurs denrées contiennent des nanomatériaux, témoignait le 7 juin **Nicolas Feltin**, chercheur au LNE, le laboratoire qui a effectué les analyses à la demande d'Agir pour l'environnement. Récemment, un fabricant de crème solaire « bio » pour enfants affichant une mention « sans nano » s'est aperçu, sur la base d'une analyse réalisée au LNE, que son produit contenait plus de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> que les crèmes concurrentes « non bio » ! De même, **Simone Sitbon**, de l'Union nationale des associations familiales (UNAF), signalait que des fabricants d'emballages affirmaient tous, en réponse à une enquête, qu'ils n'utilisaient pas de nanomatériaux alors que l'ANSES et la DGCCRF ont confirmé l'usage de nanomatériaux de type nanoargent dans les emballages alimentaires.

#### Les risques du TiO<sub>2</sub>

Des travaux menés par l'équipe d'**Eric Houdeau**, de l'Inra de Toulouse, (intervenu dans la séance NanoRESP du 14 octobre 2015) ont mis en évidence chez l'animal une activité inflammatoire du TiO<sub>2</sub> nanométrique au niveau intestinal, potentiellement cancérigène. Alors que l'Agence européenne de sécurité alimentaire (Efsa) a conclu, dans sa dernière réévaluation parue en 2016 sur la base des études scientifiques publiées, à l'absence de toxicité du E171, l'Agence française de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a

entamé une évaluation du travail de l'Inra. Parallèlement, le comité d'évaluation des risques de l'Agence européenne des substances chimiques (ECHA) a conclu que le dioxyde de titane doit être classé parmi les substances suspectées d'être cancérogènes pour l'homme (catégorie 2 de la classification harmonisée européenne), mais pour les expositions par inhalation, non par ingestion.

### Quelles motivations au « nanofree » ?

Existe-il une demande sociale de produits nanofree ? Pour **Franck Aubry**, responsable qualité et développement durable chez Agromousquetaires – le pôle de production agroalimentaire du groupement Les Mousquetaires, à côté d'enseignes de distribution telles que Intermarché –, les consommateurs veulent qu'on lève les doutes sur les éventuels dangers, si doutes il y a, pas forcément que l'on supprime les nanomatériaux des produits. Les questions directes des consommateurs sur la présence de « nanos » sont rares, ce qu'a aussi relevé de son côté **Steve Abella**, responsable de la sécurité chimique chez Décathlon, qui a constaté qu'elles restent focalisées sur l'alimentaire et les cosmétiques, et exceptionnelles pour les autres types de produits, y compris les vêtements. Les questions proviennent essentiellement des ONG et de journalistes. Indirectement, des entreprises peuvent demander à leurs fournisseurs du « sans nano » pour pouvoir bénéficier d'un label environnemental, a précisé **Caroline Petigny**, de BASF.

Cependant, les risques émergents sont devenus de sujets médiatisés à la télévision et sur les réseaux sociaux, avec une réactivité énorme, remarquait **F. Aubry**. Quelques produits distribués par Intermarché ont été listés par Agir pour l'environnement. Les distributeurs, directement pris à partie par les ONG – on l'a vu dans le cas des Mousquetaires à propos de la pêche en eaux profondes – sont désireux de rassurer les consommateurs. Or force est de constater que le dioxyde de titane, s'il est utilisé depuis 30 ans comme colorant blanc dans l'alimentation et la pharmacie et s'il est l'un des additifs le plus surveillés historiquement, est regardé d'un autre œil depuis quelque temps, d'autant que ses modes de fabrication ont évolué, remarquait **F. Aubry**.

Problème : les distributeurs ne savent pas comment étiqueter le TiO<sub>2</sub> sur leurs produits. Pour le caractériser comme [nano], il faudrait être sûr que l'additif contient des nanoparticules. La tâche est complexe. « *Un distributeur comme Intermarché a l'obligation de demander à son fournisseur de déclarer l'utilisation d'additif E171 pour l'étiqueter nano, expliquait F. Aubry. Or si le fournisseur ne répond pas, le distributeur sera taxé de non-transparence alors qu'il n'a tout simplement pas la réponse à la question.* ».

Si une substance chimique se retrouve dans un produit de façon non intentionnelle – ce peut être le cas de nanoparticules formées par dissociation d'agglomérats – il est impossible de qualifier sa présence *a priori*. Si elle y est mise intentionnellement, le fournisseur doit être capable de déterminer si la dose acceptable ou légale est respectée à l'aide d'un arsenal de contrôle économiquement supportable.

Parfois, complète **S. Abella**, la fiabilité de l'information transmise n'est pas au rendez-vous malgré la bonne foi des fournisseurs ou des fabricants. En résumé, a plaidé F. Aubry, les consommateurs et les ONG doivent accepter que la filière agroalimentaire prenne le temps de qualifier correctement la présence éventuelle de nanoparticules, de mettre en place des « plans de maîtrise ».

### **Prendre en compte les agglomérats ?**

L'idée d'une prise en charge du problème par les filières, plutôt que par des entreprises laissées seules face à leurs responsabilités, sonne juste. Mais qu'en est-il pour la silice amorphe, l'autre additif incriminé récemment ? **Elisabeth Daufresne**, responsable business chez Evonik, un des leaders mondiaux de la fabrication de silice, a expliqué que les additifs E551 sont constitués non de nanoparticules mais d'agglomérats et que leurs procédés de fabrication n'ont pas changé depuis des décennies. Des publications précisent par ailleurs que les agglomérats de silice sont les garants de l'efficacité anti-mottante de l'additif. Ils sont eux-mêmes formés d'agrégats, des assemblages de particules dépassant les 100 nanomètres et qui ne peuvent être désolidarisés en particules plus petites. Ils ne constitueraient donc pas des nanomatériaux. Cet argument est toutefois contesté car la réglementation européenne sur les nanomatériaux intègre les formes agglomérées.

Clarifions un peu : la recommandation de la Commission européenne de 2011, la plus souvent utilisée comme définition, indique qu'« *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 100 nm* ». Elle ajoute : « *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 %.* » Toute la question est donc de savoir quels sont ces cas spécifiques. La silice semble moins concernée que le dioxyde de titane. Cependant, le règlement INCO de 2011 (information des consommateurs sur les denrées

alimentaires) a édicté que peuvent être considérées comme nanomatériaux « *des structures, des agglomérats ou des agrégats qui peuvent avoir une taille supérieure à 100 nm mais qui conservent des propriétés typiques de la nanoéchelle* ». Une considération reprise dans le règlement « *Novel Food* », qui s'appliquera au 1<sup>er</sup> janvier 2018. Ces « propriétés typiques » intègrent-elles d'éventuels effets de la silice qui seraient observés au niveau digestif ? Dans l'ignorance, on devrait considérer les agglomérats utilisés dans l'alimentation comme des nanomatériaux et les étiqueter comme tels, estimait **N. Feltin**.

### **S'interroger sur l'utilité**

Pour **Vincent Perrot**, de la CLCV, la demande d'information du consommateur sur la composition des produits ne relève pas seulement de préoccupations de santé, mais aussi d'arguments plus politiques comme on l'a vu dans le cas des OGM. **Ambroise Pascal**, polytechnicien, posait également la question du besoin des additifs du point de vue des consommateurs, ce qui renvoie à la conception même des produits. « *Pourquoi déploie-t-on des trésors d'intelligence et d'argent pour ajouter des choses qui finalement peuvent être retirées du jour au lendemain ?* » On se rend compte que l'on questionne ici les standards de qualité (avoir des produits bien blancs, un sel fin qui ne forme pas de mottes, par exemple) dont la nécessité peut être perçue différemment le long de la chaîne de fabrication et de distribution. A quoi répond le recours aux additifs, sachant qu'ils représentent un coût financier pour le fabricant et peut-être un coût sanitaire voire environnemental ? A une « qualité produit » indispensable aux consommateurs ? Ou servent-ils parfois d'arguments marketing ? Inversement, si l'on décide de se passer d'un ingrédient nano, par quoi peut-on le remplacer sans risque et sans surcoût ? Et comment être sûr que toute trace de nanoparticules a disparu ? La question évoque les travaux des années 1990 sur le « sans OGM » qui ont montré que l'objectif est impossible à tenir par suite des contaminations entre champs voisins.

### **Peut-on garantir le « sans nano » ?**

Pour être « avec nano », un produit doit incorporer un nanomatériau. Celui est synthétisé selon la forme souhaitée, puis intégré dans le produit fabriqué. Il faut alors s'assurer de la conservation de ses propriétés dans l'article commercialisé. Comment s'y prend-on ?

**Jean François Hochepped**, chimiste et enseignant-chercheur à MinesParisTech a décrit les grandes voies de synthèse de particules et de matériaux nanostructurés par précipitation de substances chimiques en solution ou des techniques de « *spray drying* ». Ces méthodes sont assez peu coûteuses

et faciles à adapter à une production industrielle. Elles permettent de contrôler relativement la taille et la morphologie des particules dans une gamme de plusieurs échelles (particules dites multi-échelles) avec des applications variées, dans le domaine de l'énergie par exemple (batteries, piles à combustibles). Pour cela, diverses stratégies font varier les paramètres physico-chimiques (nature des réactifs et solvants, pH, additifs, température...) qui vont jouer sur la précipitation des substances en nanoparticules et finalement sur leurs propriétés d'usage. La silice est ainsi produite soit par précipitation de silicates en solution aqueuse, qui donne des petites nanoparticules de formes irrégulières, soit par le procédé Ströber dans l'alcool, à l'origine de particules parfaitement sphériques de tailles contrôlables (de 50 nm à plusieurs microns).

Dans les grandes lignes, l'étape suivante consiste à produire les nanoparticules ou les matériaux nanostructurés selon une formulation commerciale adéquate, une poudre par exemple dans le cas des additifs – formée plus ou moins d'agglomérats du fait des interactions des nanoparticules entre elles –, qui permettra au fabricant de les intégrer dans ses produits. Puis, en principe, il faudra vérifier que les propriétés d'usage du nanomatériau sont conservées dans le produit prêt à être commercialisé. A ce niveau, les propriétés de surface peuvent varier selon les formes du nanomatériau. Ainsi, a rappelé **N. Feltin**, il existe non pas un dioxyde de titane alimentaire (E171) mais une bonne vingtaine avec des propriétés de surface très différentes. De ce fait, les comportements des particules peuvent varier dans l'organisme si elles se retrouvent désolidarisées de leur matrice d'origine, par exemple sous l'action de la digestion.

En pratique, pour caractériser la présence ou l'absence de nanoparticules dans un produit, on doit extraire de la matrice constituant le produit les particules de toutes tailles qui y sont intégrées pour les mettre en suspension dans un liquide et les recueillir par centrifugation sous forme d'un échantillon analysable. Les chercheurs ont mis au point des méthodes d'extraction adaptées aux différents types de produits, y compris à des formes élastiques telles que le chewing gum. Pour l'observation en microscopie électronique il faut ensuite sécher l'échantillon sous vide.

Les méthodes de mesure des particules présentes dans l'échantillon appartiennent à deux grandes familles : les mesures directes et indirectes. La microscopie électronique à balayage ou à transmission combinée à la microscopie à force atomique permettent, une fois étalonnées, de mesurer directement les tailles des particules en trois dimensions. Inconvénient : l'observation laisse de côté une bonne partie de l'échantillon, ce qui rend la quantification globale imprécise (ce que l'on appelle la distribution des tailles de l'échantillon). Les méthodes indirectes de type spectrométrie de masse sont moins coûteuses mais

moins adaptées à l'analyse de matrices complexes. Elles profitent de principes physiques comme la diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour en revenir progressivement aux caractéristiques de taille des particules. Avantage : la mesure est représentative de l'ensemble de l'échantillon ; inconvénient : la taille des particules n'est pas observée dans ses trois dimensions. Il faut enfin rappeler que cette caractérisation dimensionnelle n'est en principe que la première étape d'une caractérisation plus complète des particules qui vise à identifier également leur morphologie, le type de structure cristalline (deux principales par exemple pour le dioxyde de titane), leur surface spécifique, leur chimie de surface ou encore leur capacité à se disperser, entre autres paramètres.

### Les stratégies des entreprises

Malgré le perfectionnement de ces méthodes de mesure, il est actuellement impossible de garantir, à partir de l'analyse d'échantillons, qu'un produit ne contient pas de nanoparticules manufacturées, ont affirmé **J.-F. Hochepped** et **N. Feltin**. Si le sans nano est une volonté de l'industriel il doit être organisé par une surveillance constante de la chaîne d'approvisionnement et de de la chaîne de production.

C'est d'ailleurs ce que **S. Abella** a détaillé à propos de Décathlon. L'entreprise, qui conçoit ses propres produits et distribue aussi des marques internationales, a fait le choix du « sans nano » sans le revendiquer ouvertement. Ainsi les produits textiles auxquels on greffe du nanoargent comme anti-bactérien (anti-odeurs) **n'ont pas été retenus pour les futurs développements**: compte tenu du surcoût de 20 centimes par paire de chaussettes, répercuté sur le prix, et de la batterie de tests qui ont montré que 95% du traitement était éliminé au premier lavage, le choix de commercialiser ce type de textiles lui est apparu aberrant **car il n'apporte aucun bénéfice net à l'utilisateur**, expliquait **S. Abella**. Même choix pour les articles de sport comme les vélos ou les raquettes de tennis pour lesquels Décathlon n'utilise pas de nanotubes de carbone, bien trop chers **pour être accessibles au plus grand nombre**..

Plus généralement, Décathlon refuse l'usage intentionnel de nanoparticules, que ce soit pour ses cosmétiques et produits solaires, pour ses ballons de foot ou de basket fabriqués en Asie ou pour ses textiles (**pour l'ensemble de ses produits, fabriqués à travers le monde**).. Pour cela, l'entreprise a mis en place un réseau de bureaux locaux qui travaillent de près et « en confiance » avec les fournisseurs dans vingt-trois pays. Cela dit, les vérifications ne sont pas possibles à 100 %, **du fait d'un manque de fiabilité dans l'information fournie par les fournisseurs, et du manque de formation sur le sujet des nano des fournisseurs**. D'où l'importance de ne pas revendiquer un « sans nano » qui ne peut être absolu. **La maîtrise de la supply chain, sa montée en**

compétence, la confiance entre les partenaires industriels, la fiabilité et la transparence de l'information semblent des points incontournables pour manager sereinement ce sujet.

De son côté, explique **F. Aubry**, Agromousquetaires s'efforce d'anticiper la réglementation en se démarquant par des choix limitant les expositions potentielles à des substances chimiques, au besoin en substituant certaines substances par d'autres. On comprend qu'il s'agit toujours de résoudre des dilemmes entre contraintes de fabrication, qualité des produits, attractivité des prix et maîtrise des risques pour la santé et l'environnement. Mais le consommateur y voit-il plus clair ? Pour les produits solaires, étant donné que certains filtres organiques sont des perturbateurs endocriniens, éviter le nanotitane en le remplaçant par de tels filtres revient à transférer la responsabilité du choix sur le consommateur : s'il est bien informé, il évitera les filtres néfastes, s'il ne l'est pas, il risque d'être exposé à ces perturbateurs. Le choix peut être aussi transféré sur l'aspect esthétique du produit. **Caroline Legay**, de Léa Nature, précise que le  $TiO_2$  est interdit dans les produits bio sous forme nanométrique, de même que les filtres perturbateurs endocriniens. « *Il faut éviter et la peste et le choléra, estime-t-elle, mais l'élimination du  $TiO_2$  nanométrique conduit à des produits moins stables et blanchâtres.* »

### Quels critères de durabilité ?

Finalement, s'il faut intégrer les exigences qui concernent la santé, l'environnement, la dimension locale des produits, l'économie et les emplois à préserver, il importe aussi de faire la part des choses : la demande plus ou moins formulée de « sans nano » dans la société rappelle en miroir la demande du « avec nano », qui s'appuie sur des propriétés bien réelles et socialement utiles de certains nanomatériaux, dans les domaines de l'énergie et de la santé notamment. Comment trouver le juste équilibre ?

Sans doute pas en affrontant seul ces questions, mais vraisemblablement en travaillant en mode collégial, avec des parties prenantes diverses. Car il s'agit souvent de s'entendre sur l'intérêt des propriétés apportées par les additifs. Un travail constructif serait de coopérer afin d'identifier les situations où l'ajout de nano est pertinente et vaut la peine.

On questionne souvent la notion d'intentionnalité... Au final il s'agit de savoir qui est gagnant quand des nanoparticules sont ajoutées ? Et de vérifier qu'il n'y a pas des perdants c'est à dire des consommateurs ou intermédiaires qui récolteraient des effets négatifs de ces ajouts nanométriques.