

Détecter, Identifier et Caractériser vos nanoparticules

Si certaines nanoparticules ont toujours existé à l'état naturel (air marin, nuage de cendres, fumée...), les manufacturées quant à elles constituent aujourd'hui une source d'innovation extraordinaire dont l'application finale concerne une multitude de secteurs industriels (Aéronautique, Automobile, Santé, Energie, Transport, Environnement...).

En effet, 50 000 fois plus petits que l'épaisseur d'un cheveu humain, leur taille infiniment petite leur confère des propriétés inédites (conductivité électrique, réactivité chimique, résistance mécanique...) et des potentialités de développement et d'emplois considérables.

C'est dans ce monde de l'infiniment petit où « grands espoirs » conjuguent avec « potentiels risques » que se positionne SDTech Nano en mettant à disposition de ses partenaires et clients toute son expertise notamment dans la détection, identification et caractérisation des nanoparticules dans vos matières premières ou produits finis.

Une multitude de définitions

La Commission Européenne a publié en 2011 une recommandation relative à la définition de nanomatériau¹. Le « nanomatériau » y est défini comme suit :

- 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 entre 1 à 100 nm**
- les **fullerènes**, les flocons de **graphène** et les **nanotubes de carbone** à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions externes inférieures à 1 nm sont à considérer comme des nanomatériaux
- tout matériau est à considérer comme nanomatériau dès lors qu'il présente une **surface spécifique en volume** supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Il n'existe pas à ce jour de **consensus** sur la définition d'un nanomatériau. Notamment les définitions retenues par les règlements européens spécifiques aux produits **cosmétiques** et aux **denrées alimentaires** diffèrent de cette recommandation puisqu'ils ne font pas mention d'un taux minimum de particules dans la gamme 1 - 100 nm : « un matériau est considéré comme nanomatériau dès lors qu'il se caractérise par une ou plusieurs dimensions (externes ou en structure interne) sur une échelle de 1 à 100 nm et qu'il est fabriqué intentionnellement ». Pour les denrées alimentaires, la définition ajoute la notion de propriétés typiques de la nano-échelle.

Vers un cadre réglementaire plus clair

La présence de nanomatériaux est soumise à une **obligation de marquage** pour les produits cosmétiques (depuis Juillet 2013)ⁱⁱ, les produits biocides (depuis Septembre 2013)ⁱⁱⁱ et les denrées alimentaires (depuis Décembre 2014)^{iv}. Tous les ingrédients qui se présentent sous forme de nanomatériaux manufacturés doivent être indiqués clairement dans la liste des ingrédients, le nom de l'ingrédient étant suivi de l'indication [nano].

La commission européenne a adopté le 3 Décembre 2018 la **révision^v du règlement REACH** qui fixe désormais des exigences d'enregistrement pour les nanomatériaux. A partir de Janvier 2020, les nanoformes d'une substance devront être évaluées (propriétés physico-chimiques, toxicologie et éco-toxicologie) et documentées séparément afin de pouvoir évaluer et contrôler leurs risques éventuels.

La caractérisation des nanomatériaux à SDTech

SDTech Nano accompagne ses partenaires et clients notamment dans la caractérisation de leurs nanomatériaux. A ce titre, nous proposons une **methodologie croisée et échelonnée** mettant en œuvre **plusieurs techniques d'analyses**.

1. Distribution de taille par Diffraction Laser

L'analyse granulométrique par diffraction laser permet d'accéder à la **vue globale de la distribution des tailles des particules présentes** dans un échantillon de poudre. Cette technique enregistre la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse l'échantillon (cf. Figure 1). Une **très large plage de mesure** de quelques **dizaines de nanomètres à quelques millimètres**, une grande précision et une représentativité de la méthode permettent de détecter rapidement **plusieurs populations** de tailles dans des **échantillons hétérogènes**.

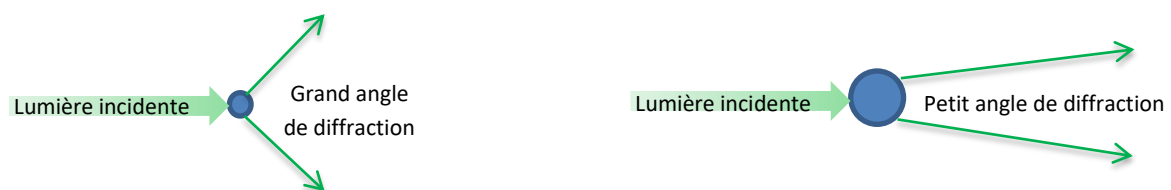


Fig. 1 : Principe de la diffraction laser

SDTech dispose de plusieurs granulomètres de la marque Malvern (Mastersizer 2000 et 3000) pour réaliser des mesures par diffraction laser. Les appareils MS3000 faisant partie de la dernière génération des instruments de granulométrie, combinent séquentiellement des mesures en lumière rouge puis bleue pour englober toute la large gamme de taille des particules (10 nm à 3500 μm ^{vi}). La mesure de grosses particules est assurée par un détecteur situé au plan focal et la **sensibilité aux particules inférieures à 100 nm**, diffusant la lumière aux grands angles, est assurée par des détecteurs spécifiques et une puissante source de lumière bleue (cf. Figure 2).

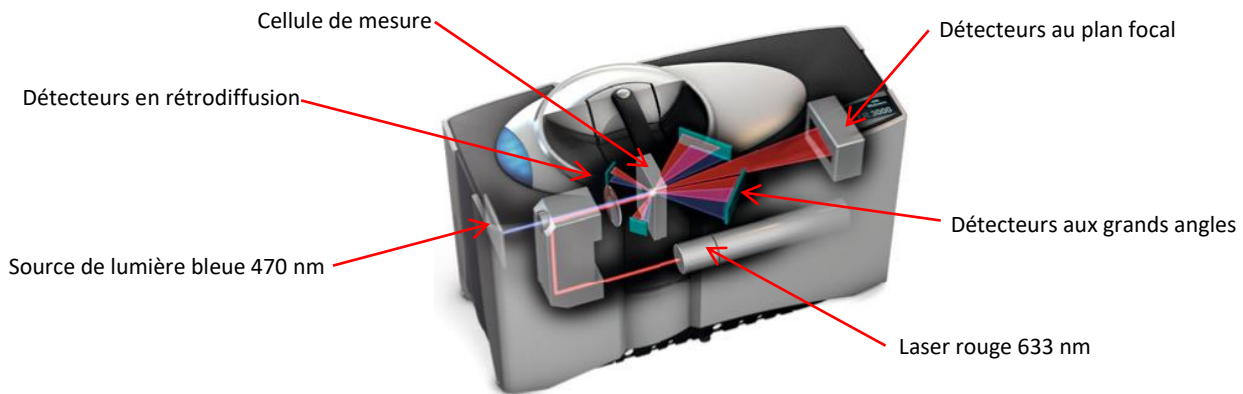


Fig. 2 : Schéma du granulomètre MS3000

La méthode granulométrique par diffraction laser utilise la **théorie de diffusion de la lumière de Mie** pour calculer la distribution granulométrique des particules sur la base d'un **modèle sphérique équivalent en volume**.

La théorie de Mie suppose que les **propriétés optiques de l'échantillon** mesuré (indices de réfraction et d'absorption) soient connues. Dans le cas contraire, ces indices peuvent être estimés à partir d'une approche itérative basée sur le degré d'ajustement entre les données modélisées et les données réelles, notamment en utilisant le logiciel d'optimisation de propriétés optiques de Mastersizer 3000.

Il est indispensable de savoir si l'échantillon contient différentes populations de tailles et quels sont les taux de ces populations avant de compléter cette mesure par des informations sur la distribution des nanoparticules en réalisant une analyse par Diffusion Dynamique de la Lumière.

2. Distribution de taille par Diffusion Dynamique de la Lumière

L'analyse par DLS (Dynamic Light Scattering ou Diffusion Dynamique de la Lumière) est adaptée à la **mesure granulométrique des particules fines à nanométriques**.

En effet, la mesure est basée sur le mouvement aléatoire des particules dans un milieu liquide sous l'effet de l'agitation thermique du liquide. Ce mouvement appelé « **mouvement brownien** » devient négligeable pour les gros objets. De plus, la mesure se réalisant dans une cellule statique, les grosses particules sédimentent et ne sont pas prises en compte pour la mesure. La plage de mesure s'étend donc de 0,3 nm à 10 µm pour l'appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern dont SDTech dispose. L'analyse granulométrique par DLS nous permet ainsi de **cibler l'échelle nanométrique**.

L'appareil analyse les **fluctuations d'intensité** de la lumière laser diffusée. Ces fluctuations sont directement liées au mouvement brownien des particules. La distance moyenne parcourue par une particule dépend de plusieurs paramètres dont la **température**, la **viscosité du milieu** et la **taille des particules** (diamètre hydrodynamique). Plus les particules sont petites, plus elles se déplacent et plus les fluctuations d'intensité enregistrées sont rapides. Cela nous permet ainsi d'obtenir une **distribution de taille en intensité** (cf. Figure 3).

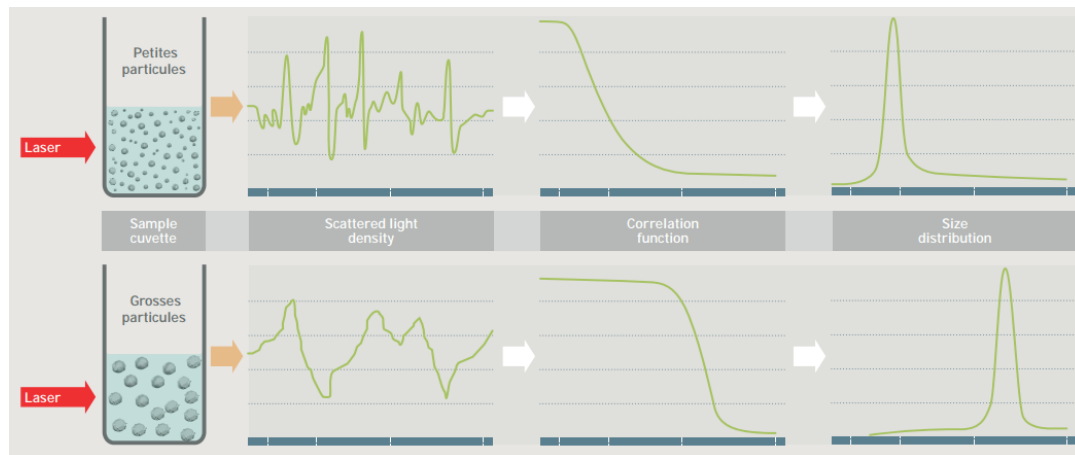


Fig. 3 : Principe de la mesure en DLS^{vii}

Cette distribution ne nécessite pas la connaissance des indices optiques du matériau et du milieu, ce qui permet de valider les résultats obtenus par diffraction laser. Les distributions en **volume** puis en **nombre** sont cependant calculées à partir des indices optiques.

Plusieurs algorithmes permettent de traiter les données. Pour les échantillons monomodaux, la méthode standardisée des **Cumulants** donne un diamètre hydrodynamique moyen nommé « z-average » et un indice de polydispersité « Pdl ». Pour les échantillons plus complexes et **polydisperses**, la méthode des **moindres carrés** (NNLS ou non negative least square) permet d'obtenir la distribution de taille, ce qui est important si l'on veut savoir quel **pourcentage en nombre de particules** a un **diamètre inférieur à 100 nm**.

3. Morphologie et distribution de taille par microscopie

La microscopie est indispensable pour **compléter visuellement** les données récoltées par les granulométries par diffraction laser et par diffusion de la lumière et pour statuer sur la présence et la quantité de nanoparticules dans l'échantillon.

Le **microscope électronique à balayage** (MEB) permet de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. Ces images sont caractéristiques par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

L'image MEB est une image reconstituée suite au balayage d'un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. L'échantillon réémet d'autres électrons et des rayons X pouvant être collectés par des détecteurs. L'analyse des électrons secondaires permet de déduire la topographie de l'échantillon, l'analyse des électrons rétrodiffusés fournit un contraste chimique tandis que l'analyse des rayons X permet de déterminer la composition chimique.

Le **microscope électronique en transmission** (MET) pousse la limite encore plus loin. L'image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre est obtenue à l'aide d'un faisceau d'électrons qui est transmis à travers un échantillon très mince.

Les deux techniques microscopiques donnent des informations précieuses sur la **morphologie des particules**. En effet, la définition du nanomatériau englobe la notion de toutes les dimensions de la particule. Ainsi, des fibres ou des aiguilles avec des largeurs de l'ordre de nanomètre font partie des nanomatériaux.

La microscopie permet également de détecter des **entités primaires** de tailles nanométriques, rassemblées dans des structures très stables, constituées d'**agrégats** ou d'**agglomérats**, difficiles à disperser en utilisant des ultra-sons.

La définition de nanomatériau fait en effet intervenir les termes de "particules", "agglomérat" et "agrégat" qu'il s'agit de bien définir (cf. Figure 4) :

- une particule est un minuscule fragment de matière possédant des contours physiques bien définis ;
- un agglomérat est un amas friable de particules ou d'agrégats dont la surface externe globale correspond à la somme des surfaces de ses constituants individuels ;
- un agrégat est une particule constituée de particules soudées ou fusionnées.

Il est donc important de mesurer la taille des particules pouvant être les constituants d'agglomérats ou d'agrégats.

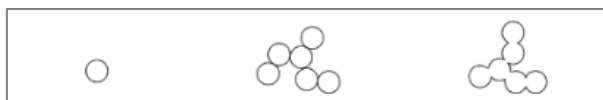


Fig. 4 : Dessin schématisant une particule (à gauche), un agglomérat (au centre), un agrégat (à droite)

Pour les deux techniques microscopiques, la prise de photos peut être suivie de l'**analyse d'images**. Cette dernière, en combinaison avec les techniques granulométriques, permet d'accéder au **taux de nanoparticules** présentes par rapport à la globalité de l'échantillon.

4. Surface spécifique par méthode B.E.T.

Les nanomatériaux se caractérisent par une surface spécifique élevée qui explique leur grande réactivité. Mesurer la surface spécifique d'un matériau permet de savoir s'il relève de la **définition de nanomatériau** selon la recommandation de la commission européenne.

Si sa **surface spécifique volumique**, c'est-à-dire sa **surface spécifique** en m^2/g multipliée par sa **masse volumique** en g/cm^3 , est supérieure à $60 m^2/cm^3$, alors il s'agit d'un nanomatériau. Dans le cas contraire, il faudra se référer à la distribution en nombre pour conclure si le matériau est un nanomatériau ou non.

La surface spécifique représente la **surface totale par unité de masse du produit accessible** aux atomes et aux molécules. Il s'agit de toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

La méthode de mesure utilisée chez SDTech se base sur l'**adsorption physique d'un gaz** sur un solide et a été décrite par Brunauer, Emmett et Teller donnant ainsi leur nom à la méthode B.E.T. À partir du volume de gaz inerte formant une couche mono-moléculaire à la surface des particules, il est possible de calculer la surface spécifique d'un échantillon.

Cette analyse a l'avantage de ne pas modifier la structure et la géométrie de l'échantillon, d'être très reproductible et précise.

SDTech possède l'équipement de physisorption Micromeritics 3 FLEX, permettant également d'avoir accès à la distribution de taille de pores.

Pour conclure

Chaque technique d'analyse possède ses propres limites et est basée sur des principes et des mesurands différents. La microscopie électronique (MEB ou MET) est une technique d'**analyse directe** : elle donne en effet un accès direct à la mesure de taille. La Diffraction laser, la DLS, la méthode BET sont quant à elles des **analyses indirectes** puisqu'elles nécessitent un calcul à partir de la mesure d'une autre grandeur physique. Elles ont cependant l'avantage d'être des **techniques d'ensemble** basées sur l'analyse d'un grand nombre de particules. Elles sont donc moins sensibles à l'échantillonnage.

Il est ainsi nécessaire de se baser sur le croisement de résultats provenant d'analyses complémentaires.

Avant d'engager toute **démarche analytique**, il est essentiel de se poser un certain nombre de questions : quel est le contexte réglementaire ? A quelle définition de nanomatériau dois-je me référer ? Mon échantillon est-il très polydisperse ?... SDTech Nano vous accompagne ainsi dans votre démarche et vous propose des méthodes analytiques pour répondre au mieux à votre problématique.

Conscient que la **nanométrie** est en constante évolution, SDTech Nano participe notamment au groupe de travail Santé & Environnement du Club nanoMétrologie concernant la caractérisation physico-chimiques des nanomatériaux.

Mots clés : nanomatériaux, nanoforme, taille, granulométrie, forme, surface spécifique, diffraction laser, diffusion dynamique de la lumière, microscopie, MEB, MET, physisorption, BET, caractérisation physique

Keywords : nanomaterial, nanoform, size, granulometry, specific area, laser diffraction, dynamic light scattering, microscopy, SEM, TEM, physisorption, BET, physical characterization

ⁱ Recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition de nanomatériaux (2011/696/UE)

ⁱⁱ Règlement 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques

ⁱⁱⁱ Règlement 528/2012 du Parlement européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise sur le marché et l'utilisation de produits biocides

^{iv} Règlement 1169/2011 du Parlement européen et du Conseil du 25 octobre 2011 concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires (dit *INCO*) et règlement 2015/2283 du Parlement européen et du Conseil du 25 novembre 2015 relatif aux nouveaux aliments, (dit *Novel Food*)

^v Règlement 2018/1881 du 3/12/2018 modifiant les annexes I, III, VI, VII, IX, X, XI, et XII de REACH

^{vi} Selon le site du constructeur (Malvern Panalytical). Cette gamme dépend de l'échantillon et de sa préparation

^{vii} Malvern Instruments Limited, brochure Série Zetasizer Nano