

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NANOTECHNOLOGIES, ALIMENTATION ET COSMÉTIQUES : LE CAS DU
DIOXYDE DE TITANE ET DU DIOXYDE DE TITANE NANOMÉTRIQUE ET
LA PART DU QUÉBEC DANS CETTE INDUSTRIE.

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

ALECK GUÈS BERGERON

DÉCEMBRE 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

AVANT PROPOS ET REMERCIEMENTS

Le présent mémoire et le chemin y ayant mené n'auraient été possibles sans l'appui précieux de nombreuses personnes. Le travail de recherche et de rédaction n'étant pas confiné simplement à un lieu de travail, mais ayant plutôt tendance à s'immiscer dans tous les aspects d'une vie, la liste de mes remerciements déborde largement l'enceinte universitaire. Au terme de ce qui s'est avéré un monumental travail de mise à niveau, de synthèse, d'adaptation, d'apprentissage, d'accueils et de réussites, la liste des gens qui m'ont épaulée dans cette aventure est longue.

En tout premier lieu, je dois remercier Louise Vandelac qui m'a introduite au domaine des nanotechnologies dans le cadre du projet de recherche Ne3LS Québec¹. Elle a généreusement partagé ses connaissances, des pistes de réflexion, des commentaires et une grande rigueur intellectuelle en l'absence desquels ce mémoire aurait gravement souffert. Je remercie aussi chaleureusement Claude Emond, spécialiste en santé publique et en toxicologie environnementale, et Karim Maghni, Professeur sous octroi agrégé au Département de médecine de l'Université de Montréal d'avoir gracieusement accepté de faire partie du comité d'évaluation de ce mémoire.

Je tiens à remercier Patrick Juliani. Sans son appui, sa patience et son humour, la longue rédaction de ce travail aurait été difficilement envisageable. Il m'est impossible de rédiger ces remerciements sans penser à mes enfants Leonardo et Milo. Leur existence même a catapulté mes préoccupations pour la santé et l'environnement vers le domaine plus large de mes préoccupations de vie et de carrière. Je leur dois une grande partie de ma motivation. Je remercie Anne Bergeron, ma mère et mon pilier dans la houle, pour son encouragement et son appui inconditionnel malgré mon parcours universitaire parfois atypique.

Une sincère gratitude est vouée à tous ces gens d'amour qui ont bien voulu m'épauler à travers la kyrielle d'états d'âme plus ou moins difficiles à supporter, qui ont eu des

¹ VANDELAC, L. et PAPILLOU, C. 2013-2011. *Nanoagro et nanofood : enjeux et modalités de gouvernance Europe et Amérique du Nord*, Réseau de connaissances Ne3LS sur les aspects Éthiques, Environnementaux, Économiques, Légaux et Sociaux du développement des Nanotechnologies et les Fonds du Québec. Ayant bénéficié de brefs contrats de recherche, que ces fonds en soient remerciés.

mots d'encouragement ou encore, pris de leur temps précieux pour lire et commenter mes propos. À tous ces amis d'horizons variés qui ont bien voulu me poser des questions concernant mon projet d'études, à ces discussions interminablement stimulantes autour de copieux repas et à tous ceux qui ont partagé avec moi des points de vue, des idées et des conseils ayant aidé à ce travail, je dois également des remerciements.

TABLE DES MATIÈRES

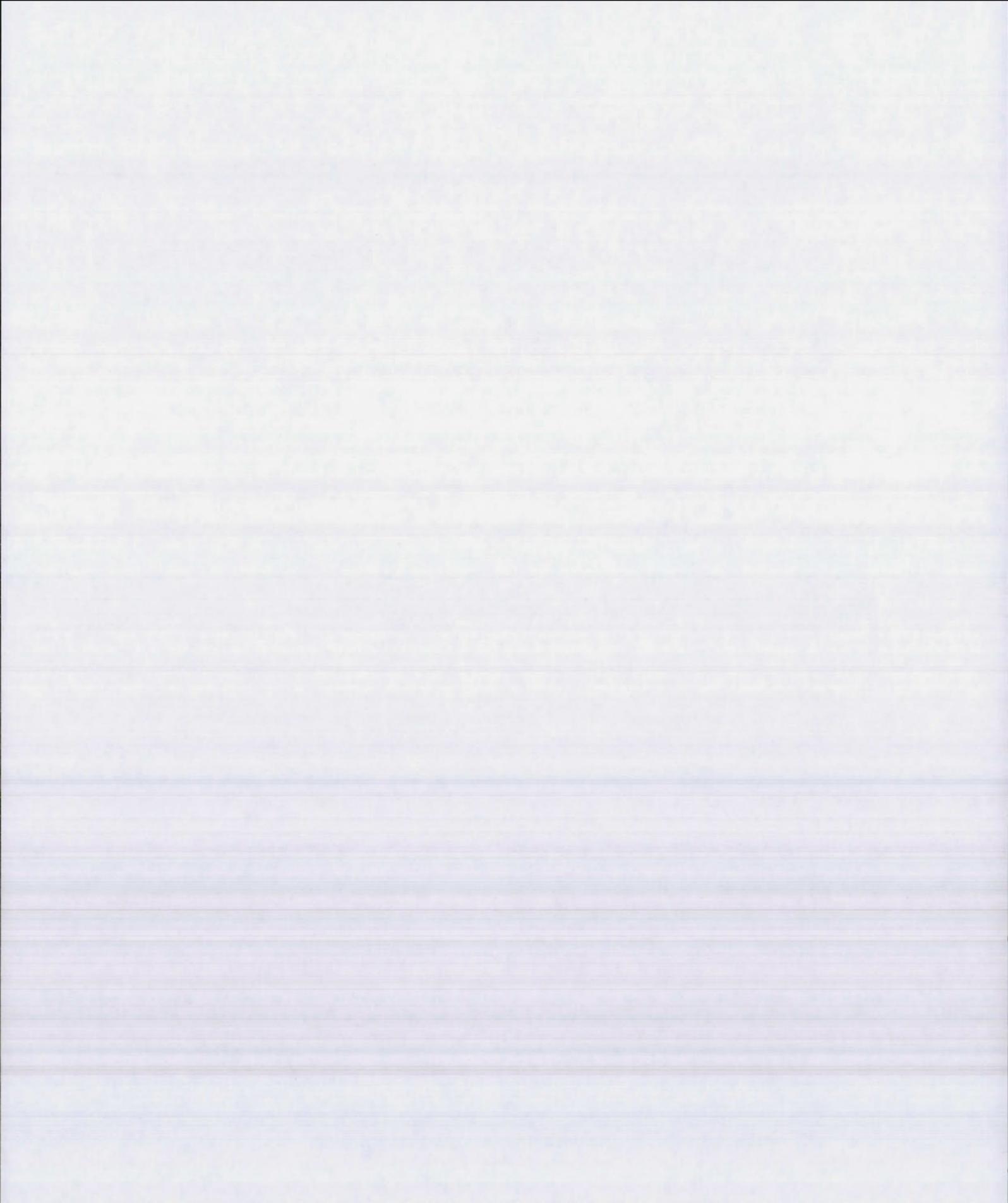
| | |
|--|------|
| AVANT PROPOS ET REMERCIEMENTS | III |
| LISTE DES FIGURES..... | IX |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XI |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS..... | XIII |
| RÉSUMÉ | XV |
| CHAPITRE I | |
| PROBLÉMATIQUE, STRUCTURE ET MÉTHODOLOGIE..... | 17 |
| 1.1 Problématique | 17 |
| 1.2 Structure du mémoire | 23 |
| 1.2.1 Pourquoi les nanotechnologies et pourquoi le nanodioxyde de titane? ... | 24 |
| 1.3 Méthodologie..... | 26 |
| CHAPITRE II | |
| LES NANOTECHNOLOGIES..... | 31 |
| 2.1 Éléments de définition | 33 |
| 2.2 Usages dans les produits de consommation courants | 33 |
| 2.3 Contexte économique, juridique et réglementaire | 37 |
| 2.4 Survol des impacts potentiels sur la santé et l'environnement | 38 |
| CHAPITRE III | |
| LE DIOXYDE DE TITANE..... | 43 |
| 3.1 Nature, caractéristiques, origines et méthodes de production | 46 |
| 3.2 L'industrie au Québec, les répercussions économiques d'un des grands producteurs mondiaux de matière première du TiO ₂ | 48 |
| 3.2.1 Les données de production de TiO ₂ au Canada et les projections quant à la capacité de production future | 52 |
| 3.2.2 Les impacts de la production minière de l'ilménite et de l'industrie du dioxyde de titane sur l'environnement | 54 |

| | | |
|---|--|-----|
| 3.3 | Les caractéristiques prisées par l'industrie des technologies de pointe, des usages diversifiés | 56 |
| 3.3.1 | TiO ₂ alimentaire, usages et réglementation | 60 |
| 3.3.2 | TiO ₂ cosmétique, usages et réglementation..... | 64 |
| CHAPITRE IV | | |
| LE NANODIOXYDE DE TITANE..... | | 67 |
| 4.1 | Dioxyde et nanodioxyde de titane : dans quels produits et sous quelle forme?. | 68 |
| 4.2 | Production et industrie : le nanodioxyde de titane, une promesse technologique difficile à ignorer..... | 71 |
| 4.2.1 | Usages du nanodioxyde de titane, un allié sanitaire insoupçonné..... | 73 |
| 4.2.2 | Recherche et développement | 75 |
| 4.2.3 | Utilisation du nanoTiO ₂ dans les cosmétiques | 78 |
| 4.2.4 | Utilisation du nanoTiO ₂ dans l'alimentation | 82 |
| 4.3 | Impacts sur la santé et l'environnement..... | 86 |
| 4.3.1 | Données d'exposition au TiO ₂ et au nanodioxyde de titane..... | 86 |
| 4.3.2 | Les impacts du nanodioxyde de titane sur la santé humaine | 90 |
| 4.3.3 | Les répercussions environnementales de l'utilisation du nanoTiO ₂ dans l'alimentation et les cosmétiques..... | 96 |
| CONCLUSION | | 103 |
| APPENDICE A | | |
| TABLEAU ISSU DE LA BASE DE DONNÉES DU COMMERCE INTERNATIONAL DES MARCHANDISES (CICM)..... | | 109 |
| APPENDICE B | | |
| TABLEAU PRÉLIMINAIRE DE PRODUCTION MINÉRALE CANADIENNE, MINISTÈRE DES RESSOURCES NATURELLES DU CANADA | | 111 |
| APPENDICE C | | |
| LISTE NON EXHAUSTIVE DES NOMS DE FORMULATIONS INDUSTRIELLES DU DIOXYDE DE TITANE ET DU NANODIOXYDE DE TITANE..... | | 115 |
| APPENDICE D | | |
| TABLEAU 3 DU RÈGLEMENT SUR LES ALIMENTS ET DROGUES DU CANADA | | 121 |
| APPENDICE E | | |

| | |
|--|-----|
| LISTE DES PRODUCTEURS DE TIO ₂ ISSUS DE LA BASE DE DONNÉES <i>RÉSEAU DES ENTREPRISES CANADIENNES (SCIAN) D'INDUSTRIE CANADA</i> | 129 |
| APPENDICE F | |
| TABLEAU DES ADDITIFS ALIMENTAIRES PERMIS DE LA FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA) AUX ÉTATS-UNIS | 133 |
| APPENDICE G | |
| TABLEAU III DE LA NORME GÉNÉRALE POUR LES ADDITIFS ALIMENTAIRES (NGAA) CODEX ALIMENTARIUS | 143 |
| BIBLIOGRAPHIE | |
| LISTE DES RÉFÉRENCES | 147 |

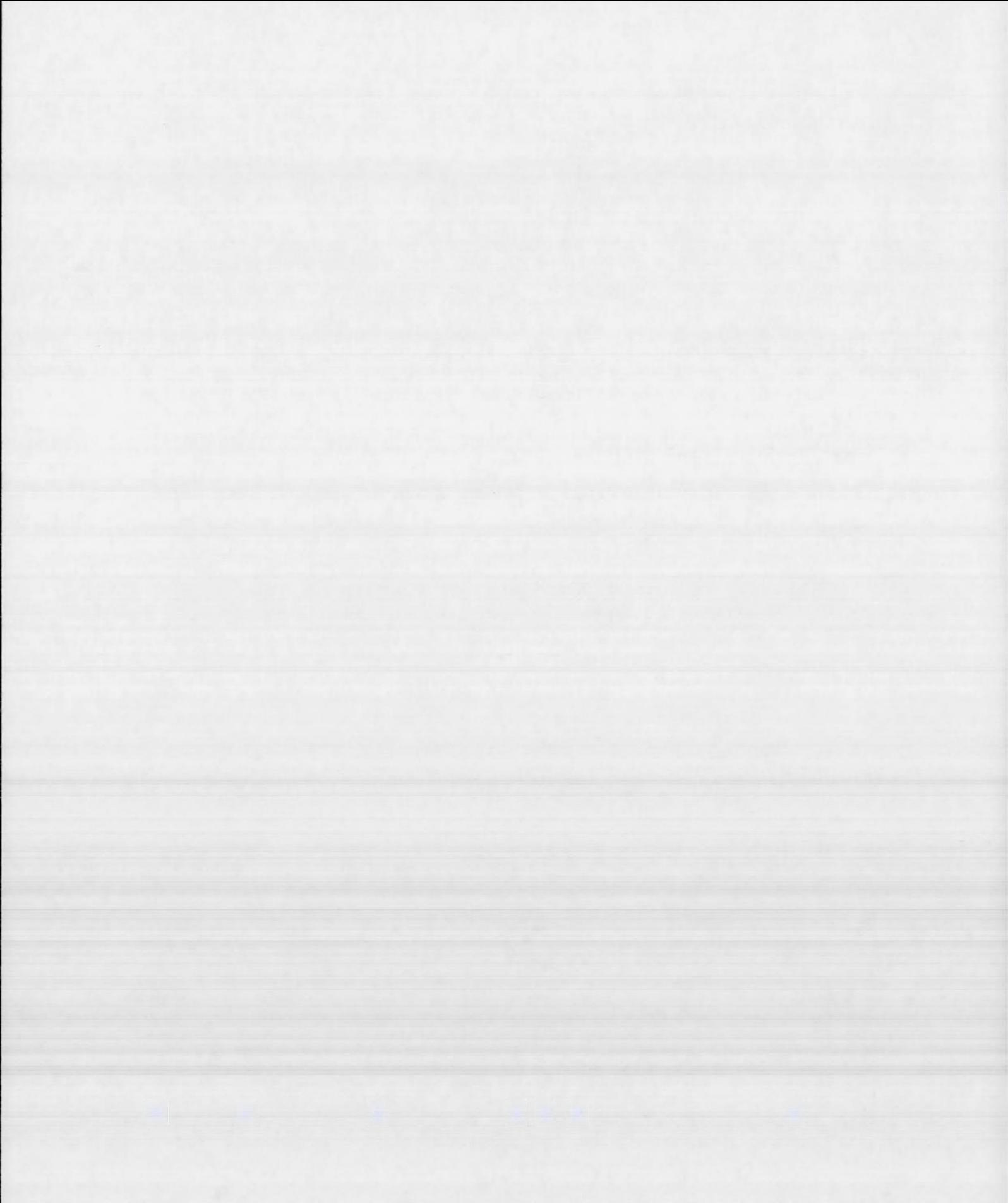
LISTE DES FIGURES

| Figure | Page |
|---|------|
| Figure 2.1 Réactivité des nanoparticules, ratio poids/surface | 34 |
| Figure 2.2 Répartition par catégorie des produits de consommation contenant des nanotechnologies | 36 |
| Figure 2.3 Progression du nombre d'articles scientifiques publiés en nanotoxicologie, 1990 à 2008 | 39 |
| Figure 3.1 Les trois structures cristallines du TiO ₂ | 47 |



LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Page |
|--|------|
| Tableau 3.1 Production des mines d'ilménite appartenant au groupe Rio Tinto | 49 |
| Tableau 3.2 Tableau du JECFA et de la FAO sur les types d'impuretés admissibles dans le TiO ₂ alimentaire | 63 |
| Tableau 3.3 Proportions de dioxyde de titane admissibles dans les crèmes solaires au Canada..... | 65 |
| Tableau 4.1 Classification sommaire des propriétés du TiO ₂ et du nanoTiO ₂ | 69 |
| Tableau 4.2 Traitement des déchets industriels issus de la production du nanodioxyde de titane | 99 |



LISTE DES ABRÉVIATIONS

- Al₂O₃ – Oxyde d'aluminium
ANSES – Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (France)
Ar – Argon
COV – Composés organiques volatils
CCHST – Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail
CDC – *Center for Disease Control* (États-Unis)
CICM – Commerce international canadien de marchandises
CIRC – Centre international de recherche sur le cancer
Cl₂ – Chlore
CO₂ – Gaz carbonique
CRDI – Centre de recherche pour le développement international
DEOC – Diversification de l'économie de l'Ouest Canada
DJA – Dose journalière acceptable
DRO – Dérivés réactifs de l'oxygène
E 171 – Dioxyde de titane; TiO₂ (colorant alimentaire blanc)
E 555 – Silicate alumino-potassique
EFSA – Autorité européenne de sécurité des aliments
EPA – *Environmental Protection Agency* (États-Unis)
FAO – Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
FDA – *Food and Drug Administration* (États-Unis)
FeCl₃ – Trichlorure de fer
FeTiO₃ – Ferrotitane
H₂O – Eau
HCL – Hydrochlorure
IFST – *Institute of Food Science and Technology*
JECFA – *Joint Expert Committee on Food Additives* (Comité d'experts FAO/OMS sur les additifs alimentaires)
LCD – Écran à cristaux liquides
Mg – Magnésium
Na – Sodium
NGAA – Norme générale pour les additifs alimentaires (Codex Alimentarius)
NHP – *Natural Health Product*
nm – Nanomètre
NMSP — *Nanoscale Materials Stewardship Program*

NNI – *National Nanotechnology Initiative*
NO – Oxyde de nitrogène
OGM – Organisme génétiquement modifié
OH – Hydroxyle (radical libre)
OMS – Organisation mondiale de la santé
ONG – Organisation non gouvernementale
OSH – Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail
NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health* (États-Unis)
PEN – *Project on Emerging Nanotechnologies*
PDMS – Polydimethylsiloxane; Diméthicone; E900
PSN – Produit de santé naturel
RTFT – Rio Tinto, Fer et Titane
SHDCM – Système harmonisé de désignation et de codification des marchandises (code SH)
SiO₂ – Dioxyde de silice
Ti – Titane
TiCl₄ – Tétrachlorure de titane
TiO₂ – Dioxyde de titane; CAS no. 13463-67-7
TiO₃ – Peroxyde de titane
TiO₄ – Quadrioxyle de titane
USGS – *United States Geological Survey*
ZnO – Oxyde de zinc
ZrO₂ – Dioxyde de zirconium

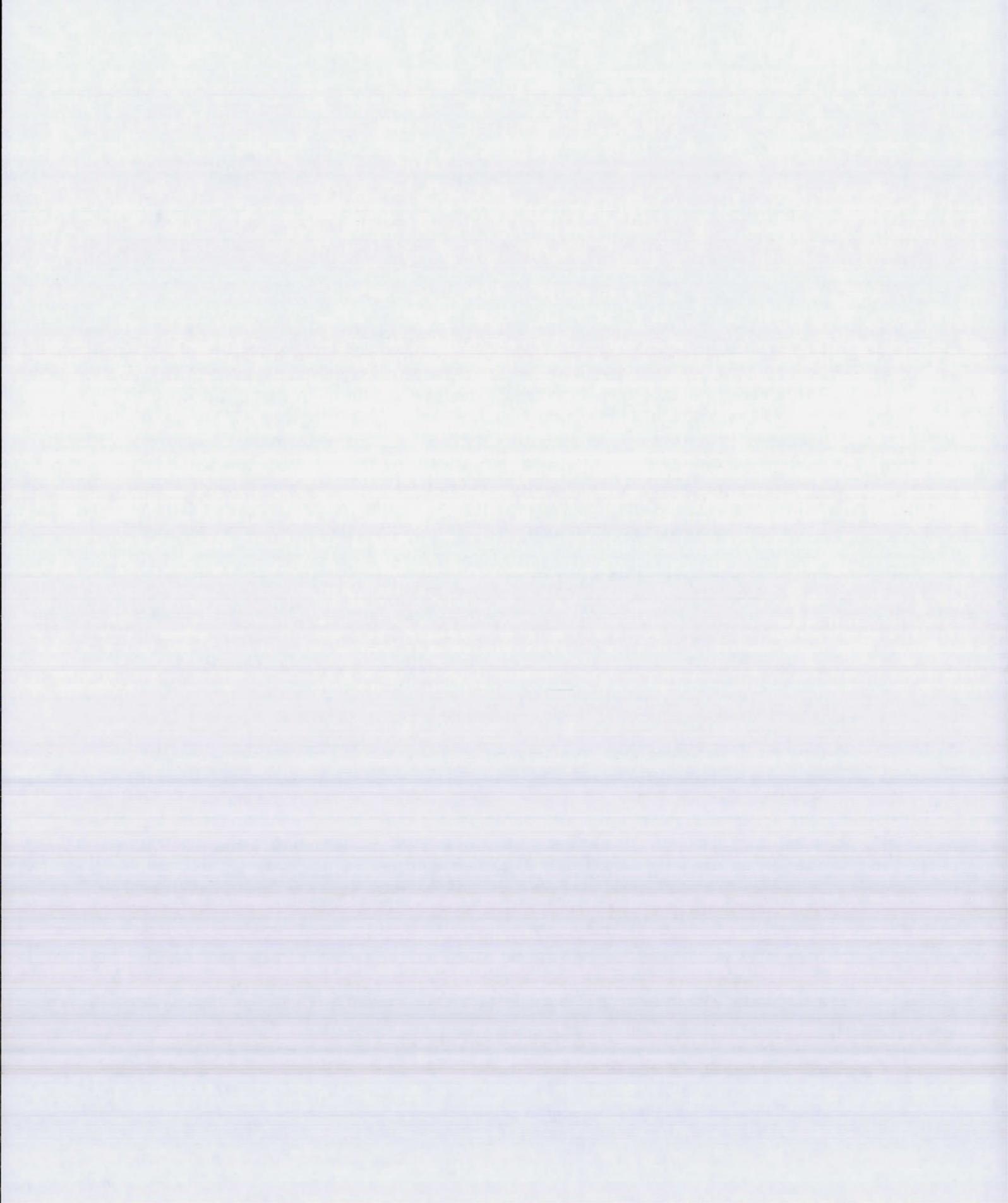
RÉSUMÉ

Le dioxyde de titane (TiO_2), parfois qualifié de « blanc des blancs », est très largement utilisé comme pigment dans les peintures, les revêtements de sol, les papiers, cartons et plastiques d'un très grand nombre d'objets du quotidien (CIRC, 2010). Compte tenu de ses propriétés pigmentaires, on retrouve également du dioxyde de titane, sous forme de colorant dans certains dentifrices et confiseries, tout comme on peut parfois en retrouver dans certains laits écrémés, certaines confitures de fruits, dans du pain ou des viandes préparées (Gouvernement du Canada, 2012). Les propriétés d'écran UV du TiO_2 expliquent qu'il soit également intégré dans certaines crèmes solaires et cosmétiques (EPA water and sunscreen, 2010). Les propriétés photoréactives du dioxyde incitent à l'intégrer à des surfaces autonettoyantes, alors que certains types de cellules photovoltaïques ont mis à profit son potentiel photocatalytique.

À l'échelle nanométrique, les propriétés photoréactives et catalytiques du dioxyde de titane sont intensifiées. Il perd alors sa coloration blanche, tout en demeurant un écran solaire efficace. Le nanodioxyde de titane (nanoTiO_2) est également utilisé comme purificateur d'eau et d'air et comme nettoyeur de surface et est ajouté à certains emballages de plastique, crèmes solaires et aliments.

Dans un tel contexte, nous pouvons nous interroger sur la faiblesse des dispositifs législatifs et réglementaires dans le domaine des nanotechnologies, notamment à l'égard du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane, tous deux largement utilisés dans les produits d'usage courant, particulièrement dans l'alimentation et les cosmétiques. Et comme le Québec est le troisième producteur mondial de la matière première servant à la production du dioxyde et du nanodioxyde de titane. De ce fait, ce dossier devrait d'autant plus nous préoccuper. Près de Havre-Saint-Pierre, aux abords du lac Tio (pourvoirie du lac Allard, MRC de la Minganie) QIT-Rio Tinto, Fer et Titane exploite depuis 1947, une mine à ciel ouvert qui a fourni jusqu'à maintenant environ 70 millions de tonnes d'ilménite brute. Cette production comble ainsi près de 30 pourcent de la demande annuelle en scories titanifères, qui est la matière première nécessaire à la production de dioxyde de titane et de nanoTiO_2 .

Ce mémoire qui s'appuie sur une revue de littérature approfondie, vise à brosser le portrait de la production, de la diffusion, de l'encadrement et des risques sanitaires et environnementaux liés à l'utilisation du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane dans l'alimentation et les cosmétiques.



CHAPITRE I

PROBLÉMATIQUE, STRUCTURE ET MÉTHODOLOGIE

1.1 Problématique

En 1959, lors d'une conférence intitulée *There's Plenty of Room at The Bottom* le célèbre physicien Richard Feynman lançait l'idée du nano :

What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale. As soon as I mention this, people tell me about miniaturization, and how far it has progressed today... a device on the market, they tell me, by which you can write the Lord's Prayer on the head of a pin. But that's nothing; that's the most primitive, halting step in the direction I intend to discuss. It is a staggeringly small world that is below... it would be interesting in surgery if you could swallow the surgeon. You put the mechanical surgeon inside the blood vessel and it goes into the heart and "looks" around. It finds out which valve is the faulty one and takes a little knife and slices it out. Other small machines might be permanently incorporated in the body to assist some inadequately functioning organ. (Feynman, 1959)

Entre la conférence du Dr Feynman et la première manipulation atomique en laboratoire, en 1989, où deux chercheurs d'IBM arrivèrent à déplacer des atomes de xénon pour écrire le logo de leur compagnie mère (Eigler et Schweizer, 1990), 30 ans se seront écoulés. La quasi-totalité des hypothèses formulées dès 1959 est aujourd'hui en grande partie vérifiée : la manipulation de la matière, un atome à la fois, est désormais presque de l'ordre de la routine; la médecine fait appel aux

nanotechnologies sur une base régulière; et si elles ne sont pas actuellement en mesure de s'autoassembler, des nanomachines programmables et mobiles existent. Toutes ces avancées présentent une infinité d'applications possibles allant de l'architecture atomique à la nanorobotisation, où des nanorobots, petites constructions moléculaires, peuvent « marcher » le long d'autres molécules. Pour plusieurs, les nanotechnologies ouvrent d'ailleurs les portes d'une nouvelle révolution scientifique et alimentent les rêves quant au vaste potentiel économique des nanotechnologies. Cela explique l'engouement face à l'utilisation massive de certaines applications comme le nanoargent, un antimicrobien et antibactérien qui est désormais inclus dans des centaines de produits allant des emballages aux vêtements, en passant par les réfrigérateurs jusqu'aux ustensiles de cuisine (Berge, 2013).

Considérées à leurs débuts comme de la science-fiction, les nanotechnologies ont donné un nouveau souffle aux promesses d'avancées technoscientifiques susceptibles de régler certains problèmes industriels, environnementaux, de santé ou d'énergie. C'est d'ailleurs en grande partie grâce à ces promesses et aux discours sur la compétitivité internationale qu'elles se sont frayé un chemin vers une niche grassement financée par les pouvoirs publics. Comme nous le verrons dans les chapitres qui suivent, depuis les années 1990, plusieurs dizaines de milliards de dollars américains ont été investis – dont environ la moitié par les gouvernements – dans la recherche et le développement (R&D) de ces nanotechnologies, contribuant ainsi largement à leur mise en marché. À l'instar de plusieurs autres applications technoscientifiques, dont les organismes génétiquement modifiés, les enjeux économiques ont rapidement prévalu sur les préoccupations relatives à la santé et à l'environnement. En effet, les dispositifs d'évaluation scientifique et sociale ne disposent que de budgets de recherche extrêmement limités, et les cadres législatifs et réglementaires en sont encore à leurs balbutiements (Beaudoin, Vandelac et Papilloud, 2013). Les réflexions et les inquiétudes formulées par la communauté scientifique concernant les risques des nanotechnologies pour les écosystèmes et la

santé humaine n'ont pas eu les échos suffisants pour assurer un véritable débat démocratique quant aux orientations à privilégier, aux responsabilités des promoteurs et à l'importance des répercussions potentielles. Comme nous le verrons ultérieurement, ces enjeux exigent des modalités d'examen et d'encadrement beaucoup plus rigoureuses que celles qui prévalent actuellement (Maniet, 2010).

En moins de 25 ans, les nanotechnologies se sont inscrites dans le quotidien d'une large partie de la population mondiale, mais comme elles ne sont ni déclarées ni étiquetées, elles se sont imposées à l'insu des populations. En effet des nanoparticules sont retrouvées dans le matériel de construction, les automobiles, l'électronique, les aliments, la médecine, l'aérospatiale et nombre d'autres objets ou produits d'usage quotidien. Les nanoparticules de carbone, d'argent et de dioxyde de titane sont actuellement les plus abondantes sur le marché des produits de consommation (PEN, 2011).

Dans le domaine des produits de consommation, on retrouve du nanocarbone principalement sous forme de nanotubes dans nombre d'applications, notamment pour assurer plus de solidité et de légèreté à certains articles de sport, dans les domaines de l'aérospatiale et de l'automobile, dans des filtres, ou sous forme de nanopoudre ajoutée au caoutchouc des pneus. Le nanoargent, pour sa part, est utilisé principalement pour ses propriétés bactéricides dans plusieurs domaines allant des purificateurs d'air et purificateurs d'eau aux produits nettoyants, notamment les traitements antibactériens de surface.

The antibacterial ceramic tile coated with photocatalytic TiO_2 containing Cu and/or Ag started full-scale manufacturing by TOTO Ltd. in 1995, and its technology was exported to Western countries widely. (Hashimoto, Irie et Fujishima, 2005)

Malgré l'utilisation massive de ces deux composés, et en dépit de l'intérêt de recherche certain qu'ils comportent, nous avons privilégié l'examen du dioxyde de titane.

L'utilisation massive du dioxyde de titane macrométrique à l'échelle mondiale, notamment comme pigment dans l'alimentation humaine et les cosmétiques est sans doute l'une des premières raisons qui ont guidé le choix du sujet de ce mémoire. Cela s'explique par les propriétés endogènes spectaculaires du TiO_2 , qui sont potentialisées au niveau nanométrique, ce qui laisse croire à un usage potentiel plus massif encore. En outre, le Québec figure parmi les principaux producteurs de la ressource première ce qui a sans doute ajouté à notre intérêt pour ce dossier.

Après presque 100 ans d'utilisation, le TiO_2 macrométrique a pris un tel essor qu'il compte aujourd'hui pour quelque 70 pour cent de la consommation mondiale de pigment (Hayes et Liu, 2011). Ses propriétés endogènes, telles sa réflectivité et son opacité, son indice UV et sa photoréactivité, en font une substance fort utile dans une variété de domaines aussi vaste que surprenante. Chacune de ces propriétés sera abordée plus en détail au chapitre II. La réflectivité du TiO_2 est l'élément qui lui confère cette blancheur immaculée tant prisée, auquel s'ajoute un indice UV non négligeable (CIRC, 2010). Son opacité est bien connue, car elle permet un blanc impeccable qui offre un bon support pigmentaire pour d'autres couleurs. Cependant, dans la mesure où on estime que jusqu'à 30 pour cent du dioxyde de titane contiendrait du nanodioxyde de titane (Weir *et al.*, 2012, p.15), il faut donc aborder les deux formes de TiO_2 , pour brosser un portrait global de cette substance.

Précisons d'entrée de jeu qu'il convient de distinguer le dioxyde de titane du nanodioxyde de titane qui se caractérise généralement par sa taille inférieure à 100 nanomètres (nm), ce qui correspond à une convention officieuse, mais habituelle dans

le domaine des nanos². Il est tout aussi important de distinguer les principales formes cristallines que prend le dioxyde de titane à l'état pur, soit le rutile, l'anatase et la brookite. Chacune de ces structures cristallines possède des particularités chimiques distinctes et son propre potentiel technologique. Parmi ces trois structures cristallines du TiO₂, seul le minerai rutile est extrait de façon industrielle à grande échelle.

La source principale de TiO₂ est l'ilménite, un sable minéral lourd dont la formule est le FeTiO₃, qui peut être transformé en scories titanifères. Celles-ci peuvent être par la suite transformées en rutile synthétique (méthode au chlore et méthode au sulfate) et en anatase synthétique (méthode sol-gel). Le Québec est le troisième producteur mondial d'ilménite, dont la transformation en scories titanifères est effectuée dans la région de Sorel-Tracy. L'essentiel de cette production de scories est exporté par la multinationale Rio Tinto, Fer et Titane qui exploite la seule mine d'ilménite au Canada. À elle seule, cette mine a fourni environ 70 millions de tonnes d'ilménite brute depuis son ouverture, satisfaisant ainsi à 19 pour cent de la demande mondiale depuis son ouverture en 1946 (RTFT, 2013) et elle répond à environ 30 pour cent de la demande actuelle en scories titanifères (Cournoyer et Objois, 2011).

Comme nous le verrons en détail dans les chapitres suivants, le TiO₂ macrométrique est présent depuis le début des années 1900 comme pigment dans presque tous les revêtements de surface : peintures, enduits et vernis, fibres, plastiques, encres et papiers de même que bon nombre de produits de consommation courants. Il est aussi utilisé en médecine et est homologué comme additif alimentaire dans une grande variété d'aliments et d'emballages alimentaires ainsi que dans un vaste éventail de produits cosmétiques.

² Il est important de noter que le débat demeure toujours vif quant à la définition et à la classification des nanos. Outre la taille, on doit aussi considérer les surfaces d'interactions potentielles, la démonstration de propriétés nouvelles ainsi que le type de réactions générées dans l'environnement. Nous avons choisi la convention de moins de 100 nanomètres, car la taille demeure un facteur clé de classification dans la littérature relative au nanoTiO₂.

Outre la pigmentation, la stabilité chimique du TiO_2 macrométrique, couplée à des propriétés photoréactives, en fait un composé très prisé pour des applications scientifiques et technologiques variées. De la cellule solaire photovoltaïque aux surfaces autonettoyantes, le TiO_2 est mis à profit dans les technologies de pointe et fait bonne figure dans la liste des composés prometteurs en recherche et développement pour des solutions d'approvisionnement énergétique.

Sous sa forme nanométrique, le TiO_2 est également intégré à une grande variété de produits d'usage quotidien, notamment dans certains cosmétiques, dans la fabrication de surfaces et d'enduits de surface autonettoyants, de purificateurs d'air, dans certains matériaux de construction, et il est intégré dans les technologies de pointe : ordinateurs, téléphones, cellules solaires, moteurs électriques et batteries (CIRC, 2010 ; EPA environnement, 2010). La liste des applications du TiO_2 nanométrique s'allonge sans cesse puisque nous l'utilisons à titre de revêtement de surface sur nos murs, fenêtres et planchers, sur nos corps et nos visages sous forme de crème solaire et de cosmétiques de toutes sortes. De plus, nous en mangeons en quantités variables à travers les confiseries, les médicaments et les suppléments diététiques. Dans la mesure où l'une des caractéristiques des nanoparticules réside dans leur capacité à franchir pratiquement toutes les barrières biologiques, il est pour le moins paradoxal que nous commençons à peine à remettre en question son innocuité et son impact potentiel à moyen et à long terme sur la santé et sur l'environnement.

En 2006, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classifié le TiO_2 macrométrique dans le groupe 2B, c'est-à-dire dans la liste des produits potentiellement cancérigènes pour l'humain. Le rapport de cet organisme souligne un manque de données sur les autres voies d'exposition et indique qu'une variance significative de toxicité existe selon la grosseur des particules à l'étude.

Étant donné son ubiquité, son fort potentiel technologique et commercial, ses répercussions économiques au Québec³, ses fonctionnalités augmentées au plan nanotechnologique et ses éventuelles répercussions sanitaires et environnementales, le dioxyde de titane présente un intérêt de recherche certain. Ce mémoire de maîtrise vise donc à offrir une première analyse globale et intégrée du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane en examinant attentivement leur nature respective, la diversité de leurs usages, leur potentiel bénéfique, mais également leur potentiel toxique, leurs éventuelles répercussions sanitaires et environnementales ainsi que le positionnement économique et les mécanismes d'évaluation et d'encadrement qui prévalent au Québec et au Canada.

1.2 Structure du mémoire

Les orientations méthodologiques seront présentées dans la section qui suit. Suite à la problématique présentée plus haut au chapitre I, le chapitre II propose un aperçu général des nanotechnologies, brosse les grands jalons de leur évolution historique, met en évidence leurs principales applications, évoque leurs risques toxicologiques potentiels et examine les grandes lignes de leur encadrement public. Le chapitre III dresse le portrait du TiO₂ macrométrique afin d'en dégager les origines. Ce chapitre ébauche également un état des lieux sur l'utilisation, les bénéfices et les risques potentiels de cette substance, et discute des implications majeures d'un secteur industriel où le Québec, comme fournisseur de la matière première et producteur de TiO₂, joue un rôle non négligeable. Le quatrième et dernier chapitre permet un survol des propriétés du nanodioxyde de titane, de sa production mondiale ainsi que les enjeux économiques qui y sont liés. Il présente en outre une esquisse des risques

³ Bien qu'il soit très difficile d'avoir accès aux données de production et aux données économiques de l'industrie de l'ilménite et des scories titanifères au Québec, un rapide survol des bases de données de Statistique Canada et de l'*UN Comtrade* permet d'estimer la valeur du marché d'exportation québécois aux alentours de 600 millions de dollars en 2012. Statistique Canada, *Base de données sur le commerce international canadien des marchandises*.

sanitaires et environnementaux susceptibles de découler de l'utilisation du nanoTiO₂ et examine la réglementation canadienne sur son utilisation. Enfin, en guise de conclusion, nous mettrons en évidence à la fois les contributions et les limites de ce mémoire pour ouvrir ensuite certaines pistes de réflexion sur les dimensions méritant d'être explorées.

1.2.1 Pourquoi les nanotechnologies et pourquoi le nanodioxyde de titane?

Le point de départ de mon intérêt pour les nanotechnologies se trouve au tout début de ma démarche dans le cadre de la maîtrise en sciences de l'environnement. J'y ai rencontré Louise Vandelac, professeure titulaire au Département de sociologie et directrice de l'Institut des sciences de l'environnement, qui m'a initiée au domaine des nanos dans le cadre du projet de recherche Ne3LS sur la nanoalimentation, qu'elle a dirigé. Ce fût d'abord l'attrait d'explorer un tel domaine de pointe, encore un peu mystérieux et à propos duquel peu d'informations se frayent un chemin jusque dans le quotidien de la population, qui m'ont incitée à m'interroger sur la nature des applications en nanotechnologies, de leurs bénéfiques potentiels et de leurs risques possibles. Suite à une longue série de lectures, de réflexions et de discussions qui m'ont permis de me familiariser avec les nanos, j'ai choisi d'en faire le sujet de mon mémoire de maîtrise. Cependant, le domaine des nanos étant très vaste, un choix s'imposait.

Ce furent d'abord les inquiétudes soulevées dans plusieurs publications scientifiques quant aux risques potentiels pour la santé du nanotitane, ou plus précisément du TiO₂ sous sa forme nanométrique (Brun, Carriere et Mabondzo, 2012 ; Chang *et al.*, 2013 ; CIRC, 2010 ; EPA environnement, 2010 ; NIOSH, 2011 ; Ze *et al.*, 2014b), – dossier mis en évidence notamment dans le cas des crèmes solaires contenant du nanotitane (EPA water and sunscreen, 2010 ; Friends of the Earth Australia, 2006 ; Santé Canada, 2013 ; Weir *et al.*, 2012), – qui m'a conduit à me centrer sur l'analyse de ce composé.

Ayant de très jeunes enfants et subissant alors cette double injonction de les protéger du soleil, en leur appliquant des crèmes protectrices dès les premiers rayons solaires, tout en devant m'assurer que ces produits ne sont pas nocifs pour la santé, j'étais donc pour le moins perplexe, voire choquée, par ces nouvelles informations. D'autant plus que ces articles scientifiques sur le nanotitane ébranlaient mes impressions, voire mes convictions – comme celles d'ailleurs de très nombreux citoyens et consommateurs –, voulant que les produits mis en marché aient nécessairement subi de nombreux tests et ne présentent aucun risque pour la santé humaine ou l'environnement. L'État n'est-il pas chargé d'assumer ses responsabilités en matière de protection de la santé et de l'environnement ? Or, mes doutes au sujet du nanotitane m'amenaient à examiner avec beaucoup plus d'attention les politiques publiques et les modalités d'évaluation et d'encadrement prévalant dans ce domaine.

J'ai alors rapidement pris conscience de l'utilisation beaucoup plus répandue non seulement du nanoTiO₂, mais aussi du TiO₂ qui contient toujours environ un tiers de particules de taille nanométrique dans l'alimentation humaine et les cosmétiques. Par ailleurs, compte tenu de la très large diffusion du TiO₂, ces risques potentiels pour la santé et l'environnement peuvent prendre, sans mauvais jeux de mots, une certaine dimension dans le domaine des nanotechnologies. Les questions d'évaluation et d'encadrement de ce secteur d'activité, et notamment du TiO₂ de dimension nanométrique, par les pouvoirs publics revêtent alors une importance significative, notamment en termes de responsabilités publiques. Ces éléments en faisaient donc un domaine d'analyse particulièrement riche. Et cela notamment pour un mémoire que je souhaitais mener selon l'approche écosanté, où les enjeux de santé et d'environnement sont appréhendés de façon globale, et intégrés aux aspects économiques, politiques, sociaux, culturels et socioanthropologiques.

C'est ainsi qu'au cours des mois, nos recherches ont permis de circonscrire davantage cet objet d'étude et de commencer à examiner les enjeux de politiques publiques,

ainsi que les enjeux économiques, liés à la production et à la commercialisation du dioxyde de titane sous ses deux formes. J'ai également étudié les modes de production du dioxyde et du nanodioxyde de titane qui a mis en évidence l'abondance de la matière première, l'ilménite, au Québec et au Canada, donnant dès lors à cette étude de cas un ancrage national particulièrement intéressant. Il allait donc de soi d'examiner l'implication du Canada dans cette production mondiale de TiO_2 ainsi que les répercussions économiques de ce domaine d'activités.

1.3 Méthodologie

Ce mémoire, comme nous le verrons en détail plus loin, s'appuie sur une vaste revue de littérature. L'hypothèse principale peut se résumer ainsi : le nanodioxyde de titane, utilisé dans les domaines de l'alimentation humaine et des cosmétiques, comporterait des risques inhérents, possiblement plus significatifs encore que son homologue macrométrique. Les instances publiques ne disposeraient ni d'un cadre réglementaire ni d'un système d'évaluation scientifique permettant d'évaluer ces risques de façon rigoureuse et indépendante. Seconde hypothèse, si le Canada troisième producteur mondial de la ressource première pour la production du TiO_2 et du nano TiO_2 , devrait assumer une certaine responsabilité dans le domaine des nanotechnologies, néanmoins derrière un discours en apparence prudent, les priorités du gouvernement canadien seraient nettement moins centrées sur la protection de la santé et de l'environnement que sur les retombées économiques du TiO_2 sous toutes ses formes.

Nous avons ciblé le Canada puisqu'il est un acteur de taille dans la chaîne de production du TiO_2 . Cependant, en tant que voisins culturels, politiques, économiques des États-Unis, premiers investisseurs au monde dans le développement des nanotechnologies, nous avons également tenu compte de la réalité états-unienne. En outre, les échanges commerciaux Canada-États-Unis sont fort importants et les deux pays ont de grandes affinités dans certains secteurs d'innovation où ils ont adopté, comme c'est le cas pour les nanotechnologies, des approches d'harmonisation

réglementaire. Nous avons également utilisé certaines données en provenance de l'Union européenne ainsi que de l'Afrique du Sud et de l'Australie, ces deux derniers pays étant respectivement les premiers et deuxièmes producteurs mondiaux d'ilménite, devant le Canada.

Les étapes nécessaires à la réalisation de ce travail ont été segmentées pour permettre de répondre de façon plus structurée aux hypothèses. En tout premier lieu, et pour bien encadrer le travail, l'historique de la production et les usages du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane ont dû être établis pour mieux évaluer la portée globale de ce marché.

- Cerner et expliciter les enjeux de santé humaine et d'environnement liés à l'utilisation du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane dans l'alimentation et les cosmétiques.
- Identifier les politiques gouvernementales au Canada et au Québec ayant trait à la réglementation des produits alimentaires et cosmétiques
- Examiner et expliciter les enjeux économiques liés à la production du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane au Québec et au Canada.

Pour répondre à nos hypothèses, nous avons fait une vaste revue de littérature visant à mieux appréhender les nombreux enjeux et impacts liés à la production et à l'utilisation du nanoTiO₂, en plus de ceux liés au TiO₂. Ainsi pour répondre 1- aux enjeux sanitaires et environnementaux, 2- aux enjeux de production et d'utilisation ainsi que 3- aux enjeux économiques et réglementaires : notre revue exhaustive de la littérature a été menée à partir des moteurs de recherche identifiés plus bas et en utilisant les mots clés suivants (anglais entre parenthèses) seuls et en combinaison :

Titane (*Titanium*), TiO₂, dioxyde de titane (*Titanium dioxide*), bioxyde de titane (*Titanium bioxide*), oxyde de titane (*Titanium oxide*), nanotitane (*nanotitanium*), nanoTiO₂, nano dioxyde de titane (*nano titanium dioxide*), nano bioxyde de titane (*nano titanium bioxide*), nano oxyde de titane (*nano titanium oxide*), ilménite (*ilmenite*), scorie (*slag*),

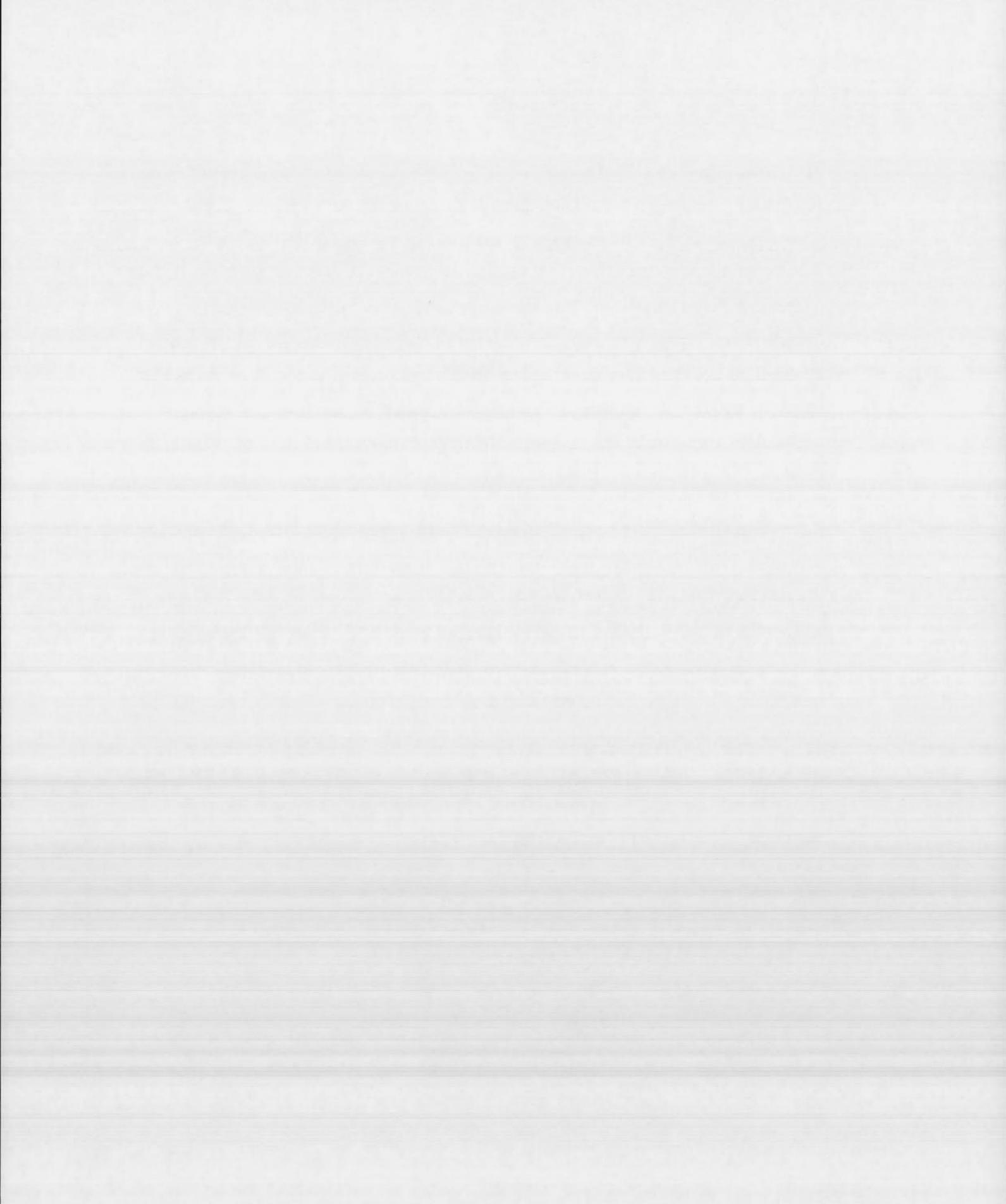
scorie de titane (*titanium slag*), scorie titanifère (*titaniferous slag*), E171, toxicologie (*toxicology*), écotoxicologie (*ecotoxicology*), crème solaire (*sun cream*), écran solaire (*sunscreen*), aliment (*food*), emballage (*wrap*), environnement (*environment*), santé (*health*), santé humaine (*human health*).

Pour établir le profil physique, chimique et toxicologique du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane, et pour cerner les enjeux sanitaires et environnementaux, nous avons fait appel aux bases de données scientifiques *The Web of Knowledge*, *Scopus* et *Science Direct* pour la période couvrant les années 2005 à 2014. Quelques références historiques datant des années 60 à 80 ont été tirées de ces mêmes bases de données pour étoffer l'argumentation. Plusieurs milliers de textes ont été recensés parmi lesquels, après un examen sommaire des résumés, environ 400 ont été retenus aux fins de l'analyse. Les critères de sélection des articles ont été les suivants : la pertinence des articles par rapport au sujet de recherche – l'alimentation, les cosmétiques, l'environnement, les politiques publiques – et la date de parution. Ces textes couvrant une période allant de 1959 à 2014 proviennent essentiellement des États-Unis, de la Chine, de l'Union européenne (France) et du Canada. Un peu plus d'une centaine de ces textes ont servi plus directement à la rédaction de ce mémoire.

Afin de brosser un portrait des enjeux de production du nanoTiO₂ et du TiO₂, les bases de données de l'*UN Comtrade* et de Statistique Canada (à l'aide du Système harmonisé de désignation et de codification des marchandises) ont été consultées ainsi que la base de données sur le *Commerce International Canadien de Marchandises* (SHDCM et CICM) et celle du *United States Geological Survey* (USGS). Ces ressources ont permis de recenser les appellations commerciales du dioxyde de titane et du nanodioxyde de titane ainsi que des données sur les importations et exportations internationales. Elles ont en outre permis d'identifier les producteurs de la matière première ainsi que les industries productrices de ces composés.

Pour tenter de cerner l'industrie utilisatrice, nous avons examiné les résultats du *Project on Emerging Nanotechnologies* du *Woodrow Wilson Center for Scholars* et nous avons analysé les données sur les additifs alimentaires de la FAO/OMS. Nous avons aussi examiné le *Codex Alimentarius* (Appendice G), ainsi que les textes de loi concernant l'encadrement des produits alimentaires et cosmétiques au Québec et au Canada. Faute de pouvoir disposer de données claires et fiables sur les produits et applications commerciales dans le domaine des nanotechnologies, nous avons fait appel au moteur de recherche Google pour tenter de recenser les produits et applications commercialisés dans lesquels on peut trouver, du moins en théorie, du dioxyde ou nanodioxyde de titane, notamment dans l'alimentation et les cosmétiques.

Pour appréhender cet objet complexe et novateur, au croisement des nanotechnologies et du sous-domaine des nanotechnologies alimentaires et cosmétiques, nous avons pris en compte ces enjeux socioéconomiques, sociopolitiques, sanitaires et environnementaux particuliers, ainsi que les modalités d'évaluation scientifique et d'encadrement public de ces nanotechnologies. Dans la mesure où il n'y a pas encore de cadre théorique constitué permettant une approche interdisciplinaire et intersectorielle globale et parfaitement articulée intégrant toutes ces dimensions relatives aux nanotechnologies, allant des analyses critiques de type socioéconomique et sociopolitique, aux études nanotoxicologiques et écotoxicologiques, nous pouvons difficilement nous référer à un cadre théorique déjà constitué.



CHAPITRE II

LES NANOTECHNOLOGIES

« Notre imagination est déployée à son comble, non, tel en fiction pour imaginer des choses qui en réalité n'y sont pas, mais simplement pour comprendre les choses qui y sont. »

R. Feynman, 1959

En moins de 25 ans, le domaine des nanotechnologies s'est développé de façon fulgurante. Rappelons qu'en 1985 Harold Kroto, physicien de l'Université Sussex en Angleterre, découvrait une nouvelle forme de carbone générée par vaporisation qu'il baptisa *Buckminster-Fullerene* (Kroto *et al.*, 1985). Quelques années plus tard, en 1989, deux chercheurs d'IBM arrivèrent à déplacer des atomes de xénon pour écrire le logo de leur compagnie mère (Eigler et Schweizer, 1990). Il est devenu possible d'isoler des atomes et des molécules afin de créer de nouveaux assemblages et objets nanométriques, et de contrôler la matière à une échelle sans précédent. De ces découvertes et avancées technologiques ont découlé une panoplie d'applications possibles, mais également de dangers potentiels.

Certains y voient les solutions aux défis qui sont devant nous, aussi bien en matière d'énergie, de communication, ou de santé... Les plus fascinés parlent déjà de convergence des technologies, de « biologie synthétique », de « transhumanité ». D'autres s'inquiètent : n'en ira-t-il pas des « nanos » comme des OGM? Ne prépare-t-on pas de nouvelles

catastrophes sanitaires ou un totalitarisme scientifique? (Benoît-Browaeys, 2009)

Les nanotechnologies sont présentées par leurs promoteurs comme étant en mesure de générer des avancées significatives dans le domaine de la remédiation environnementale, de la microélectronique, de la médecine moléculaire, de la robotique, du bâtiment et de plusieurs autres aspects de la vie humaine (NNI, 2011b). Le fondateur de la *National Nanotechnology Initiative* aux États-Unis a même fait miroiter la possibilité que la recherche en nanoscience, qui est parmi les mieux financées mondialement, puisse remédier à nombre de grands problèmes de l'humanité. Comme le mentionne Neal Lane, professeur de physique de l'Université Rice à Houston au Texas, dans la préface au *Springer Handbook of Nanotechnology* : « Il est envisageable que cette technologie révolutionne le monde économique humain à la même échelle que l'ont fait les technologies de l'information et la biologie cellulaire et moléculaire » (Bhushan, 2010). Fullerènes, nanotubes, nanovecteurs, boîtes quantiques, nanofiltres, nanocouches, nanocapteurs et nanomachines témoignent de ces différentes compositions nanométriques susceptibles de servir à des fins d'encapsulation, d'enduits et, éventuellement, d'autoassemblage (Bhushan, 2010). Alors que l'humain génère et utilise, parfois à son insu⁴, certaines nanoparticules depuis des décennies, voilà que récemment les capacités techniques de production ont permis une multitude de découvertes et de nouvelles utilisations mises à profit dans un large éventail de domaines. Cet emploi découle en partie du fait qu'à l'échelle nanométrique, les particules présentent généralement des propriétés différentes de leurs matériaux d'origine à l'état brut.

⁴ Dans le cas du carbone, de l'or et de l'argent, on a pu observer certaines nanoparticules, depuis des milliers d'années, mais on ne peut aucunement assimiler ces générations et utilisations de particules nanométriques involontaires à la mise en place d'une véritable industrie et d'un marché des nanos.

2.1 Éléments de définition

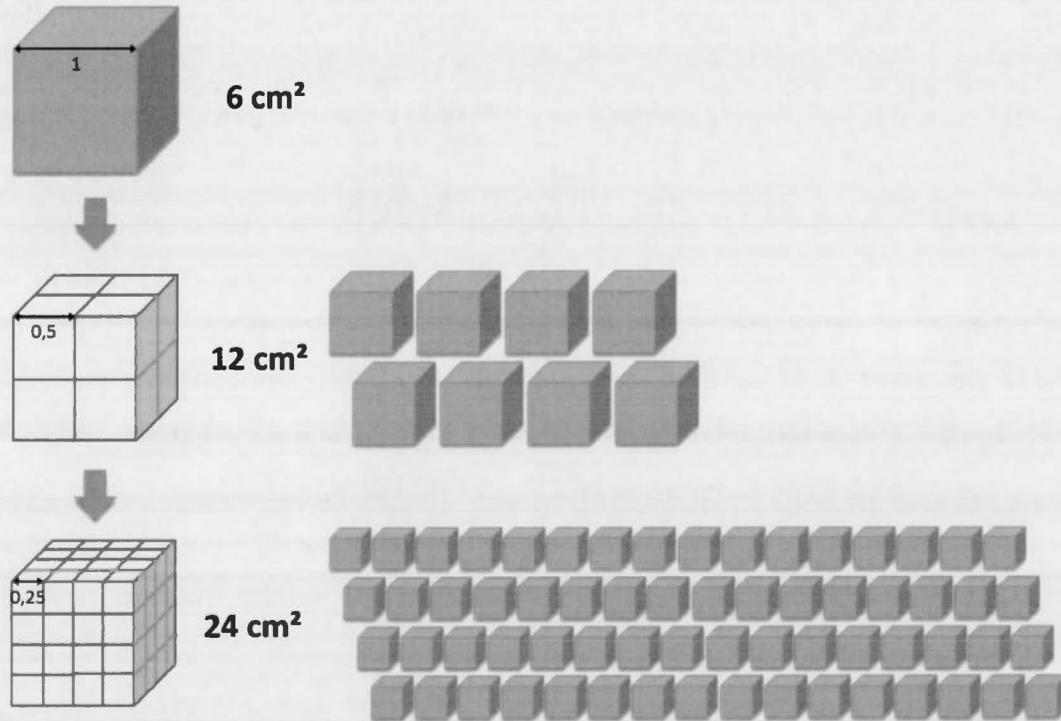
Vue la multitude de termes employés à travers les divers champs d'études ayant trait aux nanos, et alors même que le débat fait rage sur la définition de ce qu'est une « nano », il importe, dans le cadre de ce mémoire, d'apporter quelques éléments de clarification. En 2004, la Royal Society jetait les bases des principales définitions du domaine en définissant les nanosciences comme étant « l'étude et la manipulation des phénomènes à l'échelle atomique et moléculaire où les propriétés diffèrent de façon significative de celles à l'échelle macrométrique » (The Royal Society, 2004). Ce même document de la Royal Society définissait les nanotechnologies comme étant « le design, la caractérisation, la production et l'application de structures, objets et systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique » (The Royal Society, 2004). Depuis la publication de ce document, plusieurs éléments additionnels de définition ont été proposés afin de mieux intégrer certaines considérations spécifiques.

Pour être considéré de taille nanométrique, un objet, une structure ou une particule devrait mesurer, dans au moins l'une de ses dimensions, entre 0,2 et 100 nanomètres. Plus important encore, cet objet, cette structure ou cette particule devrait posséder de nouvelles possibilités d'action. En effet, ce qui fait la particularité de ce domaine est que ces minuscules particules et leurs assemblages permettent des applications nouvelles, inusitées et différentes, qui n'apparaissent pas dans la forme macrométrique. C'est cette différence même qui fait leur attrait scientifique et leur valeur économique.

2.2 Usages dans les produits de consommation courants

Les propriétés novatrices des nanomatériaux font leur apparition principalement à l'intérieur d'une fourchette de taille de 100 nanomètres ou moins, où ces particules font preuve d'une réactivité accrue.

Figure 2.1 Réactivité des nanoparticules, ratio poids/surface



(DaNa2.0, 2013)

Cette très grande réactivité des particules est due à la forte proportion d'atomes situés à leur surface. Le ratio surface/poids étant plus important que pour une plus grosse particule de la même substance, cela induit une capacité d'interaction accrue avec l'environnement immédiat, ainsi que l'apparition d'effets quantiques modifiant les propriétés optiques, magnétiques et électriques de certains matériaux (The Royal Society, 2004, p.5). Les propriétés de certains nanomatériaux ont fait partie intégrante des avancées fulgurantes dans plusieurs domaines des technologies de pointe, notamment en électronique et en informatique, conformément à la loi de Moore, selon laquelle avec la progression du temps, la taille d'une composante électronique est inversement proportionnelle à sa performance (Ranganathan, 2011).

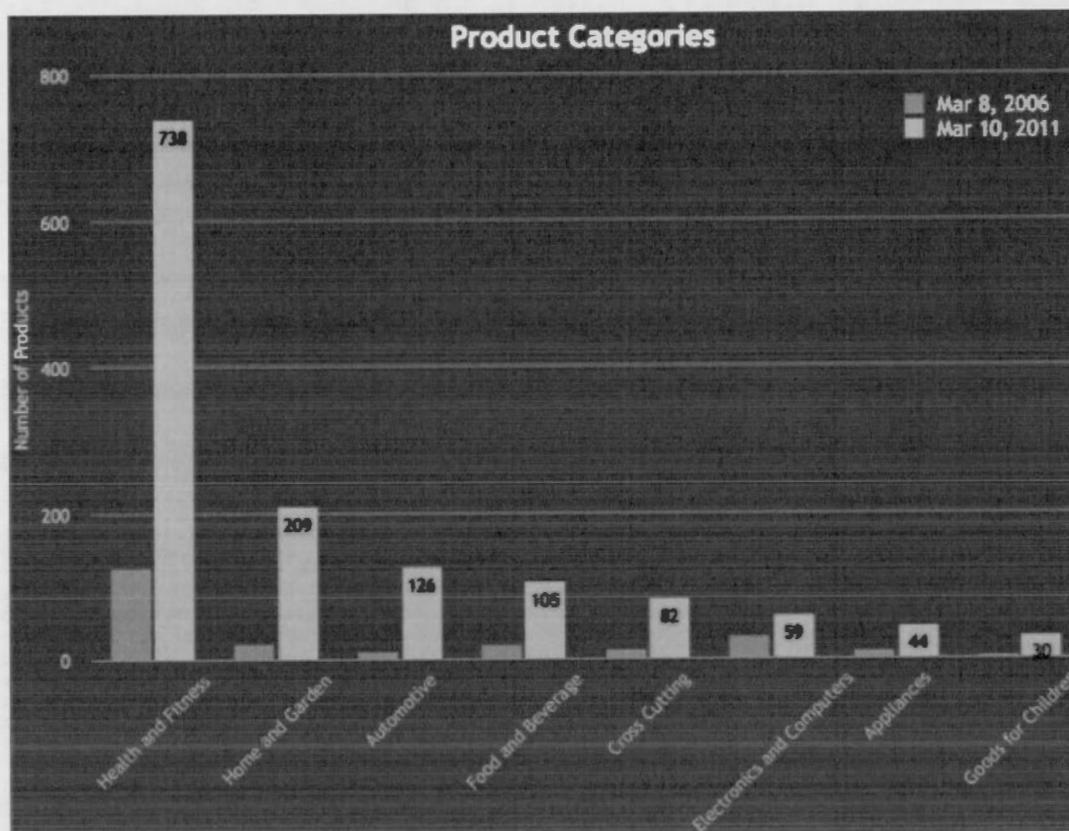
Ce bref aperçu des applications des nanotechnologies a été réalisé à partir de publications gouvernementales ou d'ONG et de l'inventaire du *Woodrow Wilson Institute's Center for Scholars* » *Project on Emerging Nanotechnologies*, ou PEN, ayant pour objectif, dès avril 2005, de :

... collaborer à long terme avec des chercheurs, gouvernements, industriels, ONG, politiciens et autres afin d'identifier les lacunes au niveau des connaissances et des cadres réglementaires en ce qui à trait aux nanotechnologies... Le projet fournira une base de connaissance et d'analyse objective et indépendante qui pourra aider à guider les décisions cruciales dans le développement et la commercialisation des nanotechnologies. (PEN, 2011, Traduction libre)

Les données agrégées par le PEN, sur la base de déclarations volontaires, ont été pendant longtemps, jusqu'à sa fermeture en 2011, les seules permettant d'estimer le nombre de produits d'usage courant mis en marché contenant, ou prétendant contenir, des nanotechnologies. Estimés alors à 1 600, ces produits ne représentaient fort probablement qu'une fraction de ce marché. Ces données identifiaient alors une centaine de produits qui seraient directement liés à l'alimentation⁵.

⁵ http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/, consulté le 22 juin 2013.

Figure 2.2 Répartition par catégorie des produits de consommation contenant des nanotechnologies



(PEN, 2011)

Cependant, comme il n'existe aucune exigence de déclaration obligatoire des produits nanos, ces estimations demeurent très conservatrices par rapport à la réalité du marché. Dans la catégorie des produits de consommation, les nanoparticules les plus utilisées sont l'argent, suivi du carbone et du dioxyde de titane (PEN, 2011). Selon *The Royal Society* (The Royal Society, 2004, p.26), le TiO_2 serait l'une des nanoparticules les plus diffusées sur le marché.

Les nanoparticules tel le noir de carbone de dimensions nanométriques, qui a fait son apparition il y a plusieurs centaines d'années comme pigment noir, ou encore l'argent

et l'or utilisés sous forme nanométrique depuis le 10^e siècle dans le but d'obtenir des pigments irisés dans le verre et les argiles (The Royal Society, 2004, p.5), se distinguent des nanoparticules exploitées par l'industrie actuelle. Aujourd'hui, l'argent n'est plus autant utilisé comme pigment que comme antibactérien et antimicrobien. Quant au nanocarbone, il est passé d'une utilisation pigmentaire à une utilisation plus vaste sous forme de fullerènes, de nanotubes et de nanoparticules dans des applications exigeant une plus grande résistance.

2.3 Contexte économique, juridique et réglementaire

« Les dépenses publiques mondiales en nanosciences et en nanotechnologies ont été estimées à 3 milliards de dollars américains en 2003, 4,6 milliards en 2004, 5,9 milliards en 2005 et 6,4 milliards en 2006... » (Delgado, 2010, p.138, Traduction libre). On estime généralement que plus de la moitié des investissements dans ce domaine ont été faits par les pouvoirs publics.

Bien que le discours des pouvoirs publics sur les nanotechnologies en soit un de transparence, de prudence visant à susciter la confiance du public, les faits contredisent largement ces discours, comme le souligne la juriste Françoise Maniet (2010). Le financement massif et grandissant des nanotechnologies, ajouté au secret industriel et à la course aux brevets (Delgado, 2010), semble en outre exacerber les difficultés d'accès à l'information.

Le premier écueil auquel se heurte le chercheur qui s'attelle à la question des nanotechnologies au Canada est la difficulté de recueillir des informations sur le sujet. Les informations restent rares sur les sites internet des ministères compétents et un tel manque de transparence ne laisse pas d'étonner, voire même d'inquiéter... (Maniet, 2010, p.42)

Même si les nanoproduits se multiplient sur le marché : emballages intelligents, crèmes fonctionnelles, additifs alimentaires, matériaux de construction, pigments

intégrés dans les peintures et les enduits, etc., au moment de déposer la version finale de ce mémoire en 2014, aucun pays ne s'est encore doté d'un cadre réglementaire spécifique aux nanotechnologies à l'exception de la France qui a été le premier pays à adopter des règles de déclaration obligatoire, ce que s'apprêterait à faire l'Europe en 2015. Et si certaines avancées à ce chapitre peuvent être retracées, elles demeurent à l'état embryonnaire alors que la recherche et le développement publiquement financé battent leur plein. Quant au Canada, il semble dominé par une volonté d'investissement massif, de développement et de compétitivité, mais ne s'est toujours pas doté d'un système d'encadrement réglementaire clair et spécifique aux nanotechnologies (Maniet, 2010, p.43). Certes, ce gouvernement n'ignore pas tout à fait certaines préoccupations environnementales et sanitaires, du moins dans le discours officiel.

Dans le cadre de cet effort, les ministères et organismes fédéraux de réglementation élaboreront un plan pour s'assurer que les produits, services et technologies de la biotechnologie, de la nanotechnologie... sont réglementés de façon responsable et en temps opportun, en tenant compte des références en matière de rendement et des meilleures pratiques internationales. (Gouvernement du Canada, 2007. Repris par Maniet, 2010)

Cependant, dans les faits, ce discours a conduit jusqu'à présent au Canada à très peu de développements réglementaires concrets.

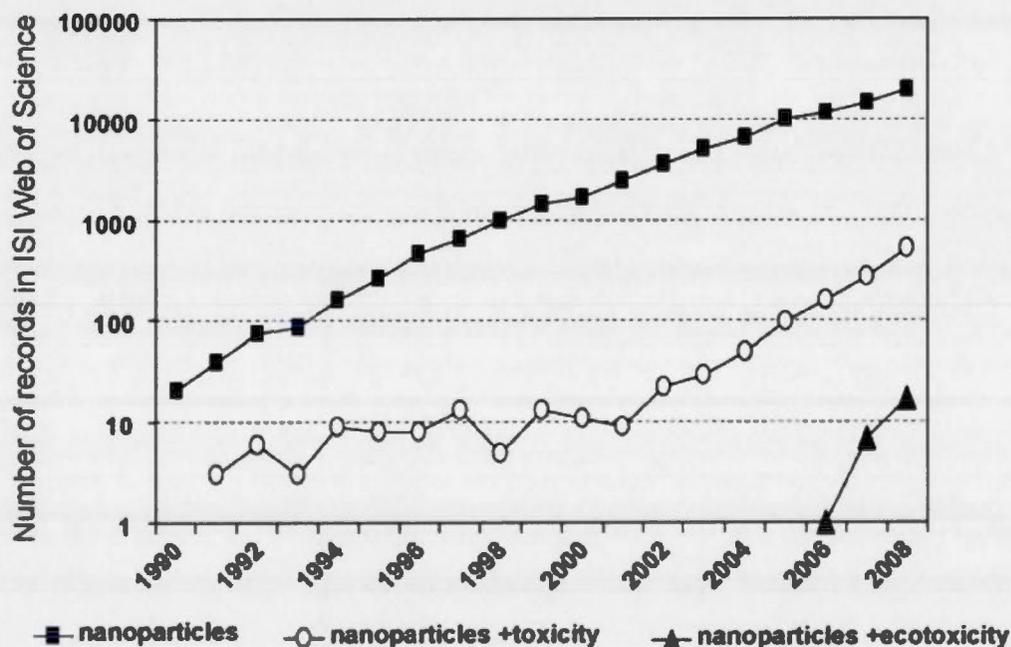
2.4 Survol des impacts potentiels sur la santé et l'environnement

En parallèle au développement, au financement, à la mise en marché et à la prolifération subséquente des nanotechnologies, les questions relatives à leur sécurité ont fait surface, mais il s'avère toutefois que l'aide à la recherche est nettement insuffisante. En outre, certains écueils font surface dans la recherche en toxicologie. D'une part, les nanoparticules synthétiques appartiennent au domaine privé et sont généralement sous le sceau du secret industriel, il est donc difficile de tester leurs

formulations dont la teneur est secrète. Ensuite, l'étude de ces composés est souvent complexe puisque les méthodes de production diffèrent d'une entreprise à l'autre.

En 2004, les résultats d'une étude écotoxicologique portant sur la toxicité des fullerènes de carbone synthétisés C60 ont mis en évidence que ces nanomatériaux, même à de basses concentrations, étaient liés à des changements oxydatifs au niveau du cerveau de l'achigan à grande bouche (Oberdörster, 2004). Plusieurs études sur la nocivité des matériaux à l'échelle nanométrique en nanotoxicologie ont, depuis, connu une augmentation significative. Selon l'article synthèse d'Anne Kahru et Henri-Charles Dubourguier, l'incidence de ces articles scientifiques sur la toxicité des nanoparticules aurait augmenté de façon significative depuis les années 2000 (Kahru et Dubourguier, 2010), bien que toujours très en deçà de la progression des nanotechnologies elles-mêmes qui avaient alors largement dépassé le cap des 12,000 articles alors qu'on était encore à moins de 900 articles en nanotoxicologie et à quelques dizaines à peine en nanaoécotoxicologie

Figure 2.3 Progression du nombre d'articles scientifiques publiés en nanotoxicologie, 1990 à 2008



(Kahru et Dubourguier, 2010)

Le tableau ci-dessus, compilé par Anne Kahru et Henri-Charles Dubourguier à partir des seules données du moteur de recherche *Thompson Scientific Web of Science* et de quelques mots clés seulement est sans doute bien en deçà de la réalité, montre néanmoins une progression certaine.

En raison de leur petite taille et de leur grande réactivité, les nanoparticules ont un fort potentiel de translocation, soit de migration du site original à un autre plus ou moins éloigné, comme le mentionne Cristina Buzea au sujet des nanoparticules d'argent.

L'inhalation de nanoparticules d'argent mène à leur migration au bulbe olfactif, ou elles se logent dans les mitochondries, en plus d'une translocation vers le système circulatoire, le foie, les reins et le cœur. (Buzea, Pacheco et Robbie, 2007, p. 37, Traduction libre)

En plus de cette capacité de translocation, peu des barrières de protection naturelles du corps humain leur sont imperméables : en se rendant au bulbe olfactif, le nanoargent peut en effet passer à travers la barrière hématoencéphalique. L'accumulation de certains métaux dans le cerveau, le placenta ou tout autre organe pourrait être une cause d'erreurs métaboliques contribuant à l'émergence de certaines maladies (Buzea, Pacheco et Robbie, 2007).

Les connaissances antérieures sur la toxicité ont établi que les paramètres les plus importants dans l'évaluation d'un composé étaient la dose, la dimension et la durabilité, ce qui a été remis en question dans le dossier des perturbateurs endocriniens. Mais à la lumière d'études récentes, il semblerait que dans le cas des nanoparticules, plusieurs paramètres additionnels doivent être pris en ligne de compte : la masse, le nombre, la taille, la chimie de surface, la chimie de groupe, le potentiel d'agrégation, etc. (Buzea, Pacheco et Robbie, 2007 ; Kahru et Dubourguier, 2010 ; Warheit *et al.*, 2008).

Au fur et à mesure que la toxicité de certaines nanos se profile, les outils d'évaluation dans ce domaine apparaissent largement insuffisants, voire inadéquats. En effet, de façon générale les outils d'évaluation des risques des nanotechnologies consistent à réviser les données existantes, mais incomplètes (Kahru et Dubourguier, 2010). Compte tenu du débat en cours concernant la définition des nanoparticules et compte tenu de la difficulté d'accès à l'information sur les nanos en développement ou actuellement sur le marché, leur caractérisation aux fins d'une évaluation méthodique demeure difficile. D'autant plus que d'une industrie à l'autre, d'un laboratoire à l'autre, les méthodes de synthèse varient, possiblement autant que les composés qui en sont issus.

Si la vaste utilisation de certaines nanotechnologies s'avérait nocive pour la santé, il est possible que les conséquences de son utilisation ne se fassent sentir que dans de nombreuses années. Dans ce contexte, les questionnements sur le potentiel toxique

des composés nanométriques et la compréhension des répercussions d'une vaste utilisation du dioxyde de titane, et de son homologue nanométrique, revêtent une grande importance compte tenu de l'ubiquité du produit et de ses répercussions possibles.

Alors que le potentiel toxique de certaines nanoparticules se dessine pour l'humain, les répercussions de ces mêmes composés minuscules, hyper réactifs et imprévisibles sur l'environnement sont largement méconnues. Or, si les produits nanos offerts sur le marché peuvent avoir un potentiel toxicologique pour l'être humain et pour l'environnement, il est essentiel de s'assurer que les dispositifs d'évaluation scientifique, juridique et réglementaire soient appropriés.

CHAPITRE III

LE DIOXYDE DE TITANE

« Fer et titane,
sous les savanes,
du nickel et du cuivre
et tout ce qui doit suivre
Capital et métal,
les milliards et les parts...
Nous avons la jeunesse
et les bras pour bâtir...
Nous avons le temps presse,
un travail à finir.
Nous avons la promesse
du plus brillant avenir. »

Fer et titane, de l'auteur, compositeur et
interprète, Gilles Vigneault

Le titane (Ti), qui porte le numéro atomique 22, est le 9^e élément le plus abondant sur terre. Sous sa forme métallique, il est résistant à la corrosion et aussi solide que l'acier tout en étant plus léger et en ayant un point de fonte plus élevé. Ses attributs en ont fait un métal fréquemment utilisé dans une grande variété de domaines : la construction navale, le bâtiment, l'industrie des pâtes et papiers, la métallurgie et plusieurs autres industries manufacturières mettent à profit sa solidité, sa légèreté relative et sa résistance à la corrosion dans la création de structures, de poutres, de coques, de tuyauterie et de machinerie de précision. L'aérospatiale y fait appel dans plusieurs types d'alliages avec le fer, l'acier, l'aluminium pour la construction de

fuselage et d'équipement résistants et légers. Il est également utilisé dans la construction de pièces de précision pour les ordinateurs, téléphones, tablettes et autres technologies de pointe. La médecine l'utilise pour la fabrication de prothèses humaines puisqu'il est biologiquement neutre et non-réactif. En outre, le métal titane entre dans la composition d'instruments chirurgicaux et de mobilier hospitalier, car ses propriétés non magnétiques en permettent l'utilisation conjointement avec les outils médicaux requérant un aimant. Les propriétés qui ont distingué le titane comme métal versatile et utilitaire l'ont aussi propulsé dans le domaine des produits de consommation : l'inertie qui le rend appréciable en médecine a permis son entrée dans le domaine de la bijouterie alors que sa flexibilité, son endurance, sa résistance et sa longévité lui ont valu une place de choix dans la composition d'équipement de sport de précision. L'industrie aérospatiale et le domaine militaire sont deux des plus grands demandeurs de métal titane, mais la demande provenant de ces industries est imprévisible et très variable, ce qui devient un frein à l'évaluation de la valeur de cette commodité (USGS, 2013).

Malgré son abondance relative et la vaste utilisation qui en est faite, le titane ne se retrouve pas, en tant que tel, sous forme métallique sur terre. Il n'est présent que sous la forme d'oxydes non métalliques plus ou moins purs : le dioxyde de titane, le trioxyde de titane, le quadrioxyde de titane, etc.

In all, 127 inorganic titanium substances were preregistered as commercial materials under the EU REACH regulation in 2010, comprising 57 stoichiometric compounds, 59 mixed metal oxides, and 16 other species (alloys, hard metals, etc.) in addition to more than 300 ill-defined "reaction masses." Seventeen of these inorganic titanium substances have been registered in the >1,000 tpa tonnage band. (Jones et Egerton, 2012)

Il est évidemment impossible, dans le cadre de ce mémoire, d'examiner ces 127 substances de titane inorganique, mais cela indique d'entrée de jeu la complexité

du domaine de la production et de l'utilisation du dioxyde et du nanodioxyde de titane.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le plus abondant des oxydes du titane et sert à produire le métal titane. Étant donné la réactivité du TiO_2 à l'oxygène à de hautes températures, le métal titane ne peut être simplement réduit ou fondu à partir de ses oxydes. La méthode de Kroll⁶ et la méthode de Hunter⁷ sont les deux seules en utilisation active aujourd'hui, bien que des alternatives moins complexes et moins onéreuses soient actuellement en période d'essai et de développement. Malgré sa popularité, il s'avère que le métal titane ne représente en réalité qu'une petite fraction, soit environ 5 pour cent, de l'utilisation mondiale du dioxyde de titane extrait.

Au-delà de sa forme métallique (Ti) et du TiO_2 , certains autres oxydes de titane sont produits et utilisés, tel le peroxyde de titane ou TiO_3 , mieux connu sous le nom *Titan Yellow*, qui est utilisé pour obtenir une coloration ivoire dans la céramique. Plusieurs alliages sont générés afin d'augmenter, de peaufiner ou de préciser certaines applications de l'élément Ti. Alors que beaucoup d'alliages et d'oxydes de titane ont des applications fort lucratives, le dioxyde de titane (TiO_2) se classe largement premier avec la part du lion, soit 90 pour cent de l'utilisation des minéraux de l'élément Ti, tous marchés confondus (USGS, 2012) (Jones et Egerton, 2012). De cet usage massif de la ressource, 70 pour cent sont réservés à l'industrie du TiO_2 pigmentaire qui a été évaluée en 2010 à 12 milliards de dollars américains, alors que la demande mondiale se chiffrait à environ 5 millions de tonnes. Les projections de

⁶ Le procédé de Kroll : le dioxyde du titane (TiO_2) est traité au gaz carbonique (CO_2) et chlorhydrique (HCl) afin d'obtenir du tétrachlorure de titane (TiCl_4) qui est ensuite distillé pour en retirer le chlorure de fer (FeCl_3). Ensuite, dans une atmosphère d'argon (Ar), il est mélangé à du magnésium (Mg) fondu afin d'obtenir du métal titane éponge (Ti) qui peut être fondu pour en faire des lingots.

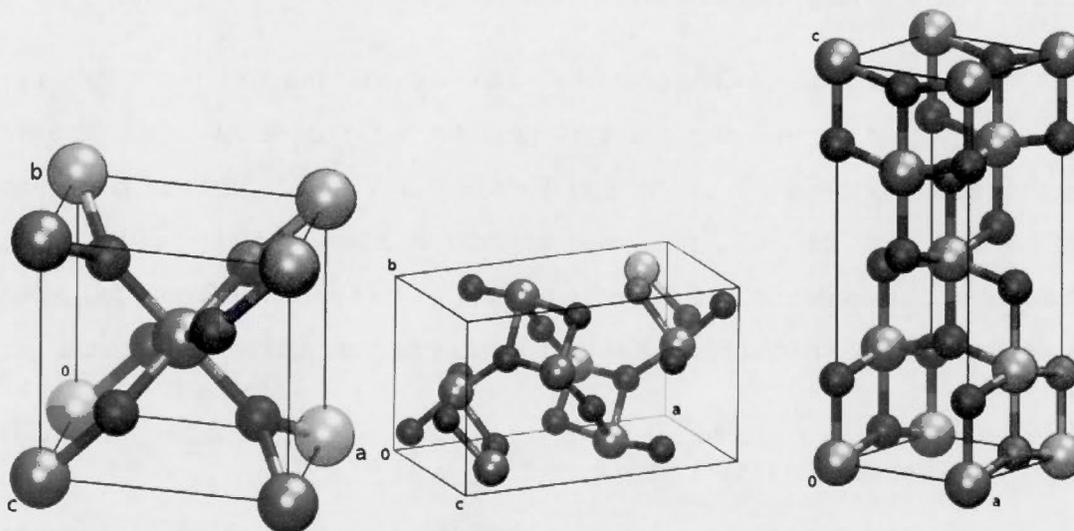
⁷ Le procédé de Hunter datant de 1910, mélange à haute température du dioxyde de titane à du chlore (Cl_2) et du coke de charbon afin de produire encore une fois du tétrachlorure de titane (TiCl_4) qui sera réduit à l'aide de sodium (Na) en métal titane.

l'industrie prévoient une croissance annuelle de 3 à 4 pour cent, en grande partie imputable à la Chine et aux pays en développement (Hayes et Liu, 2011).

3.1 Nature, caractéristiques, origines et méthodes de production

La formule nominale TiO_2 est un minéral polymorphe, qui a la capacité de se cristalliser sous plusieurs formes, apparaît naturellement en cristaux de rutil, d'anatase ainsi que de brookite. Le rutil est un cristal stable formé à haute température, la brookite et l'anatase se forment à plus basse température et sont moins abondantes. Le rutil naturel qui est extrait des sols d'Afrique et d'Australie a historiquement été une source majeure de dioxyde de titane. Aujourd'hui, elle ne compte toutefois que pour moins de 10 pour cent des sources de dioxyde de titane (USGS, 2012 ; USGS, 2013). L'anatase dans sa forme minérale brute, qu'on trouve principalement au Brésil, ne constitue pas une part de marché notable dans la production de TiO_2 (EPA environnement, 2010). De nos jours, le dioxyde de titane est extrait en majeure partie de mines d'ilménite trouvées dans les sables minéraux lourds, qui sont un type particulier de gisements de minéral desquels on retire des minéraux tels que le zircon, le tungstène et les terres rares, entre autres.

Figure 3.1 Les trois structures cristallines du TiO_2



De gauche à droite : rutile, brookite, anatase (Moellmann *et al.*, 2012)

Les sources minérales du dioxyde de titane sont l'ilménite (FeTiO_3), le rutile (TiO_2), et dans une moindre proportion, le sphène, le leucosène⁸, l'anatase, la brookite, la pérovskite. Cependant, seuls les deux premiers, à savoir l'ilménite et le rutile, ont une importance économique notable (USGS, 2013). L'ilménite, dont la production mondiale est d'environ 6 millions de tonnes par an, est la source minérale la plus largement exploitée pour subvenir à 90 pour cent de la demande mondiale en produits titanifères (EPA environnement, 2010). Les pays producteurs sont, en ordre d'importance, l'Afrique du Sud, l'Australie et le Canada qui se classe fort bien, même si une seule mine y est exploitée. Au Québec, près de Havre-Saint-Pierre, aux abords du lac Tio (pouvoirie du lac Allard, MRC de la Minganie), QIT-Rio Tinto, Fer et Titane exploite une mine d'ilménite qui a fourni environ 70 millions de tonnes

⁸ Un produit dérivé de l'industrie de l'ilménite, contenant plus de 90 pour cent de TiO_2 .

d'ilménite brute depuis son ouverture, satisfaisant ainsi, et à elle seule, 19 pour cent de la demande mondiale en ilménite non traitée (RTFT, 2013).

Le Québec est la seule province canadienne à exploiter une mine d'ilménite. D'autres gisements canadiens ne sont pas exploités, alors que quelques mines seraient exploitées aux États-Unis, notamment en Floride et en Virginie, mais sans qu'aucune de ces opérations ne puisse rivaliser avec celle du Québec (USGS, 2012). Cette production d'ilménite est l'un des engrenages d'un moteur économique qui, partie intégrante de l'histoire minière du Québec, demeure pourtant largement méconnu.

3.2 L'industrie au Québec, les répercussions économiques d'un des grands producteurs mondiaux de matière première du TiO_2

Le Québec est l'un des principaux producteurs mondiaux d'ilménite, élément principal à partir duquel sont extraits le dioxyde de titane et sa forme nanométrique. Paradoxalement, il est difficile de savoir avec précision qu'elle est la production totale d'ilménite, que ce soit au Québec ou au Canada, puisque ces données sont confidentielles selon le ministère des Ressources naturelles du Canada. En effet, à notre connaissance, aucune donnée statistique ne permet d'établir avec précision les quantités d'ilménite extraites du sol québécois ou plus globalement du sol canadien. Le tableau issu du ministère des Ressources naturelles du Canada (Appendice B) souligne l'absence de production d'ilménite dans toutes les provinces du Canada à l'exception du Québec pour lequel un « X » désigne une production confidentielle. Afin de tenter de déterminer avec le plus de précision possible la production d'ilménite québécoise, nous avons effectué des recherches auprès de l'USGS, de Statistique Canada, de Ressources naturelles Canada, du ministère des Ressources naturelles du Québec, de Rio Tinto, Fer et Titane ainsi que de journaux et de sites web spécialisés dans le domaine minier. Les informations sur la capacité de production maximale de la mine de Rio Tinto, Fer et Titane varient; elle est établie aux alentours de 700 000 tonnes par année par le *United States Geological Survey*

(USGS, 2012), alors que le site web *infomines* lui donne une capacité maximale de 3 Mtpa⁹, et encore, selon RTFT, elle aurait une capacité de 1,3 million de tonnes par année (Rio Tinto, 2012 p. 69).

Tableau 3.1 Production des mines d'ilménite appartenant au groupe Rio Tinto

| | Rio Tinto % share ^(a) | 2012 Production | | 2011 Production | |
|--|-------------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| | | Total | Rio Tinto share | Total | Rio Tinto share |
| SILVER (refined) ('000 ounces) | | | | | |
| Kennecott Utah Copper (US) | 100.0 | 2,451 | 2,451 | 3,189 | 3,189 |
| TALC ('000 tonnes) | | | | | |
| Rio Tinto Minerals | | | | | |
| - talc (Australia/Europe/North America) (s) | - | - | - | 592 | 592 |
| TITANIUM DIOXIDE FEEDSTOCK ('000 tonnes) | | | | | |
| Rio Tinto Iron & Titanium | | | | | |
| (Canada/South Africa) (t) (u) | 100.0 | 1,504 | 1,504 | 1,443 | 1,443 |
| URANIUM ('000 lbs U₃O₈) | | | | | |
| Energy Resources of Australia (Australia) | 68.4 | 8,304 | 5,679 | 5,571 | 3,810 |
| Rössing (Namibia) | 68.6 | 5,950 | 4,081 | 4,736 | 3,248 |
| Rio Tinto total | | | 9,760 | | 7,058 |

(Rio Tinto, 2012 p. 52)

Selon les données de 2007, Rio Tinto, Fer et Titane employait alors quelque 2 000 employés et générait un chiffre d'affaires annuel de l'ordre de 1 milliard de dollars (RTFT, 2008). Une partie de ces revenus était attribuable à l'extraction de l'acier et du fer de fonte de l'ilménite, un procédé dont elle a été pionnière. Exportée mondialement, l'ilménite, dont le Québec est le troisième producteur mondial, se vend aujourd'hui aux environs de 300 dollars américains la tonne (Hayes et Liu, 2011). Bien qu'une partie de l'ilménite brute, soit vendue telle quelle pour usage comme, enduit dans certains fours métallurgiques, la quasi-totalité de l'ilménite extraite au Québec est transformée en scories titanifères et en fer. Étant donné son

⁹ Million metric tonne per annum. <http://www.infomine.com/minesite/minesite.asp?site=lactio> consulté le 4 janvier 2014

apport à l'industrie du fer et de l'acier, les retombées économiques de la production d'ilménite ne peuvent être entièrement intégrées aux bénéfices liés au marché du TiO_2 . Les chiffres de Rio Tinto, Fer et Titane montrent que les produits liés au TiO_2 issu de leur extraction d'ilménite constitueraient plus de 50 pour cent de leur production totale (RTFT, 2009, p.32). L'ilménite extraite au lac Tio est envoyée vers le complexe métallurgique de Sorel-Tracy pour être transformée en scories titanifères ainsi qu'en fer de fonte, en acier et en poudres métalliques. Le procédé pour générer les scories titanifères, connues sous le nom de procédé de Becher, est relativement simple : à l'aide d'une fonderie à arc électrique, de l'ilménite et du charbon sont chauffés à très hautes températures permettant la séparation chimique du fer et du titane qui sont collectés pour en faire d'une part de la fonte et de l'acier et de l'autre des scories titanifères.

À elle seule, la minière québécoise QIT-Rio Tinto, Fer et Titane répond à 30 pour cent de la demande mondiale en matière première de TiO_2 – les scories titanifères, issues de la transformation de l'ilménite brute – (Cournoyer et Objois, 2011). La capacité d'extraction d'ilménite de la mine Tio a été évaluée à environ 3,3 millions de tonnes par année. Dans son rapport annuel consolidant la production de toutes ses mines, au Québec comme ailleurs, le Groupe Rio Tinto souligne une production globale de 1,3 million de tonnes de scories titanifères en 2012 (Rio Tinto, 2012, p.69). Au Québec, la multinationale produit dans ses usines trois sortes de scories.

- Le Sorelslag, qui contient une concentration de 80 pour cent de TiO_2 , à raison d'environ 1,1 million de tonnes par an et dont le marché primaire est l'industrie productrice de TiO_2 pigmentaire issu du procédé au sulfate.
- La scorie UGS, qui contient une concentration de 95 pour cent de TiO_2 , dont elle produit 250 000 tonnes annuellement.

- Le RTCS dont le contenu en TiO_2 est établi à 90 pour cent et qui est également destiné à la production de TiO_2 par un procédé au chlore, mais dont les données en termes de tonnage ne sont pas disponibles.
(RTFT, 2013)

La valeur marchande d'une tonne de scories d'une pureté de 80 pour cent à 95 pour cent se situe entre 550 et 650 dollars américains (USGS, 2012, p.174). Les données exactes concernant la quantité d'ilménite extraite de la mine Tio, ainsi que la production annuelle totale de scories, sont confidentielles et appartiennent à Rio Tinto Fer et Titane.

Selon les informations relatives à l'exportation des produits du titane canadien environ 90 pour cent des produits titanifères du Canada sont exportés à l'étranger (mettre les sources ici) Les produits du titane sont classifiés en 10 catégories dans le Système harmonisé de désignation et de codification des marchandises (SH)¹⁰ :

- 261400 – Minerais de titane et leurs concentrés
- 282300 – Oxydes de titane
- 310610 – Pigments et préparations à base de dioxyde de titane (aucun export canadien)
- 320611 – Contenant en poids au moins 80 pour cent de dioxyde de titane
- 320619 – Pigments et préparations, à base de dioxyde de titane, nda
- 720291 – Ferrotitane et ferro -silico-titane
- 810810 – Titane sous forme brute; déchets et débris; poudres (aucun export canadien)

¹⁰ « Le SH est élaboré et tenu à jour par l'Organisation mondiale des douanes (OMD), ... il s'agit d'une nomenclature structurée à six chiffres. Près de 200 pays, responsables d'environ 98 pour cent du commerce mondial, utilisent le SH comme instrument de base pour les négociations commerciales, la collecte de statistiques sur le commerce international, le contrôle des contingents, les règles d'origine, ainsi que la recherche et l'analyse statistique et économique. » Statistique Canada, *Système harmonisé de désignation et de codification des marchandises*

- 810820 – Titane sous forme brute; poudres
- 810830 – Déchets et débris de titane
- 810890 – Ouvrages en titane, nda

Le marché d'exportation mondial du titane, incluant le métal et les oxydes, représentait la somme de 629 590 148 dollars pour le Canada, en 2012. Si l'on retire les gains directement liés au métal titane, l'industrie des oxydes du titane en 2012 aurait généré quelque 594 602 686 dollars. Ces chiffres ont été recueillis et comptabilisés dans le tableau de l'appendice A, qui est issu de la base de données sur le *Commerce international canadien de marchandises* CICM (Statistique Canada, 2013a), consultée le 12 décembre 2013. Le Canada satisfait 41 pour cent de la demande d'importation en produits d'oxydes titanifères bruts ou non transformés des États-Unis, pour un montant d'environ 288 264 202 dollars en 2012 (Statistique Canada, 2013a). Ajoutons que l'usine de Rio Tinto, Fer et Titane a procédé, en 2011, à un investissement de l'ordre de 800 millions de dollars visant à augmenter sa capacité de production d'ilménite et de faciliter la production éventuelle de TiO_2 (RTFT, 2011).

3.2.1 Les données de production de TiO_2 au Canada et les projections quant à la capacité de production future

Les seules données disponibles concernant le domaine général du dioxyde de titane au Québec et au Canada sont celles concernant les imports et exports internationaux de classes de produits contenant une certaine proportion de titane et de TiO_2 selon la classification du Système harmonisé de désignation et de codification des marchandises.

Afin de tenter d'établir avec un peu plus de précision le nombre de compagnies manufacturières de TiO_2 au Canada, des recherches avec l'appellation canadienne sous laquelle est inclus le dioxyde de titane - « *Fabrication de tous les autres produits chimiques inorganiques de base (SCIAN 325189)* » - dans la base de

données du *Réseau des entreprises canadiennes* d'Industrie Canada ont été effectuées. Ces recherches ont permis d'établir que 28 compagnies œuvreraient dans le vaste domaine des produits chimiques inorganiques pouvant inclure le dioxyde de titane (voir liste à l'Appendice E). Par contre, de ces 28 compagnies, aucune n'est clairement identifiée comme productrice de TiO_2 .

Pour la production de dioxyde de titane pigmentaire au Canada, encore une fois les données disponibles sont contradictoires. À l'instar de l'ilménite, le tableau de Ressources naturelles Canada (Appendice B) ne rapporte aucune production de dioxyde de titane pigmentaire transformé au Canada. Par contre, la base de données de Statistique Canada SHDCM (Statistique Canada, 2013b) indique que le pays vend à l'étranger une petite quantité de dioxyde de titane. En effet, selon cette source ? 8 641 tonnes ont été exportées à partir du Canada vers le monde pour une somme de 29 119 448 dollars, en 2012. L'usine de la multinationale *Kronos*, à Varenne au Québec, est en date d'aujourd'hui, celle que nous estimons être la seule ayant une capacité significative de production de TiO_2 . Hormis *Kronos*, la minière *Argex* s'est récemment dotée d'une nouvelle technologie facilitant la production de dioxyde de titane. La nouvelle usine devrait ouvrir ses portes dans un avenir rapproché, à Salaberry-de-Valleyfield, et distribuer quelque 25 000 tonnes de TiO_2 québécois par année (Newswire, 2013c, 2013b). Cette production serait destinée en majorité vers le pigment de base, mais *Argex* planifie prendre de l'expansion dans le pigment alimentaire et cosmétique (Newswire, 2013a).

Au début des années 2000, la compagnie canadienne *Titanium Corporation*, installée à Calgary, terminait la première phase d'un projet pilote sur l'extraction de sables minéraux lourds contenant du zircon et du dioxyde de titane issus des rejets de l'industrie pétrolière des sables bitumineux. Les résultats préliminaires laissaient entrevoir une bonne capacité de retour sur investissement puisque les estimations de production de dioxyde de titane issu de cette méthode se situent à près de 220 000

tonnes par année (Oxenford et Coward, 2001). Depuis ce moment, très peu de nouvelles en matière de TiO_2 ont percolé de cette compagnie ou de son affilié dans ces recherches, *Syncrude Canada*, une compagnie de pétrole exploitant notamment les sables bitumineux de l'Alberta (Gambogi, 2000). Il semblerait toutefois que *Titanium Corporation* se concentre presque exclusivement sur l'extraction et la production de zircon¹¹.

3.2.2 Les impacts de la production minière de l'ilménite et de l'industrie du dioxyde de titane sur l'environnement

Les préoccupations environnementales face à l'industrie minière de l'ilménite au Québec tiennent généralement aux fortes quantités d'eau utilisée dans la production des scories, à l'importance des déchets générés lors de leur production et à leur traitement : déchets solides, déchets liquides et poussières. En plus des considérations liées aux déchets, une mine comme celle du lac Tio entraîne nombre de préoccupations liées aux actions proposées pour la réfection du terrain une fois la durée de vie utile de la mine atteinte. Rio Tinto Fer et Titane estime que la mine Tio aurait encore une capacité de production active de 36 ans. Or, cette mine est en opération depuis déjà 67 ans. Les investissements faits par Rio Tinto dans la réfection des installations et dans l'augmentation de l'efficacité des opérations – investissement de l'ordre de 800 millions de dollars (RTFT, 2011) – devraient permettre aux opérations de continuer jusqu'en 2050 (RTFT, 2011). De la même façon que l'ilménite au Québec reste peu connue, les informations concernant l'encadrement environnemental des activités de RTFT au Québec sont presque inexistantes. Seules sont disponibles les informations provenant de la multinationale par rapport à ses propres activités en matière de développement durable.

¹¹ selon les informations disponibles sur le site web de *Titanium Corporation* le 4 janvier 2014. TitaniumCorp., *Oil Sands Projects*

Nous utilisons une nouvelle technologie en matière de filtration d'eau qui nous permettra d'améliorer la fiabilité et le rendement des équipements, d'optimiser la production et de réduire notre impact sur l'environnement. (RTFT, 2012)

Rio Tinto exploite des mines d'ilménite en Afrique du Sud et à Madagascar. Cette dernière a fait l'objet de certaines critiques de la part de *Friends of the Earth* concernant la façon dont le minerai est extrait. Contrairement à la mine du lac Tio, l'extraction d'ilménite à Madagascar se fait par dragage, un procédé qui est considéré dommageable pour la faune et la flore aquatique ainsi que pour l'environnement et les habitants du littoral avoisinant par certains (Friends of the Earth London, 2007). Une fois l'ilménite extraite, elle est envoyée au Québec pour la transformation en scories titanifères.

Rio Tinto operates through QIT Madagascar Minerals S.A (QMM), a joint venture between Rio Tinto's wholly-owned Canadian subsidiary QIT Fer et Titane (QIT) and the Government of Madagascar, which has a 20 per cent share option in the project... The mine is being developed on one of Madagascar's most fragile ecosystems - the last remaining area of the island's unique littoral (coastal) forest, which once stretched for hundreds of miles, providing habitat for many different species. This forest and areas of matrix heathland will be removed to make way for artificial dredging lakes. (Friends of the Earth London, 2007)

Les impacts environnementaux issus de la production de dioxyde de titane sont directement liés à la méthode de production utilisée. Les deux méthodes, au chlore et au sulfate, donnent lieu à des déjections différentes. Les résidus de la production de dioxyde de titane sont généralement classés en cinq catégories : les déchets solides, les déchets liquides, les déchets d'acides forts, les déchets d'acides faibles, les déchets neutralisés et les poussières.

Supported by Directive 92/112/EEC on 'procedures for the reduction and eventual elimination of pollution caused by waste from the titanium dioxide industry' in Europe and by environmental requirements in other parts of the world, discharges of waste to the aquatic environment from titanium dioxide production have been significantly reduced or stopped entirely. (EPA environnement, 2010)

3.3 Les caractéristiques prisées par l'industrie des technologies de pointe, des usages diversifiés

À partir de l'ilménite, on génère des scories titanifères et à partir de ces scories, le TiO_2 peut être produit à l'aide de deux méthodes : le procédé au sulfate et le procédé au chlore, qui a pour sa part été développé par la multinationale *DuPont* dans les années 1950.

Le dioxyde de titane est une poudre minérale blanche dont l'opacité et le haut indice de réfraction, 2,75 pour le TiO_2 rutil et 2,54 pour l'anatase, en ont fait un pigment prisé par bon nombre d'industries, et ce, depuis plusieurs années. La première utilisation commerciale notée date de 1923, en France, et après presque 100 ans d'utilisation, ce produit a pris un essor tel qu'il compte aujourd'hui pour quelque 70 pour cent de la consommation mondiale de pigment (Hayes et Liu, 2011). Il est connu de façon générique sous les noms *perfect white*, *pure white*, *whitest white* ainsi qu'une large panoplie de noms industriels (Appendice C). En plus de sa grande blancheur et de sa capacité à réfléchir efficacement la lumière, son opacité et sa stabilité lui permettent de servir de support pigmentaire à d'autres couleurs moins stables, le rendant ainsi omniprésent dans presque tous les domaines traitant de la coloration. Lorsqu'il est utilisé en tant que pigment, la taille des particules de dioxyde de titane considéré comme idéale pour sa capacité à réfléchir la lumière visible se situe aux environs de 300 nanomètres. En effet, la taille de la particule est directement liée à l'efficacité de la particule à réfléchir la lumière visible (Jones et Egerton, 2012).

Comme il a été indiqué plus haut, l'usage le mieux connu est celui des traitements pigmentaires de surface, qu'il s'agisse de peintures, de vernis, de laques ou de poudres. Comme composé pigmentaire, le dioxyde de titane est presque toujours enduit, ou recouvert d'autres substances, afin de réduire son potentiel photocatalytique et d'améliorer sa durabilité en plus de faciliter sa capacité de dispersion et sa stabilité.

commercially produced titanium dioxide is coated by a variety of oxides and oxyhydrates ... These coatings improve dispersibility, dispersion stability, opacity, durability and gloss. They form a barrier between the titanium dioxide and organic substances ... and prevent contact catalysis ... The most common coatings are composed of oxyhydrates and oxides of aluminium and silicone. Oxides and oxyhydrates of zirconium, tin, zinc, phosphorous, cerium and boron are also used. (CIRC, 2010)

Il est également utilisé dans les processus de fabrication de la céramique vitreuse afin d'en augmenter l'opacité. Il est aussi utilisé aux mêmes fins pigmentaires et opacifiantes dans les plastiques, les papiers et les encres. Le TiO_2 peut augmenter la résistance physique de certains objets auxquels il est ajouté, il sert donc dans la fabrication d'articles de sport de haute performance. Il est aussi utilisé en tant que pigment lumineux en pyrotechnie, de réflecteur de lumière dans les pierres précieuses synthétiques¹² et comme colorant dans les verres de contact¹³. La médecine l'utilise aussi dans la conception de certains outils antihémorragiques tels les crayons styptiques. Certains produits du cuir et du caoutchouc y font aussi appel, ce qui leur permet un haut degré de blancheur tout en conservant leurs propriétés naturelles (EPA environnement, 2010). Si l'on garde en tête qu'une proportion pouvant aller

¹² Sur le site web du Conseil national de recherche du Canada : <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/ti.html>, consulté le 6 novembre 2014.

¹³ Dans l'inventaire des additifs alimentaires de la FDA, 2012, Appendice F

jusqu'à 30% du dioxyde de titane produit à des fins commerciales se situerait dans l'échelle nanométrique (p.20), ce vaste usage est à tout le moins inquiétant.

Hormis ses applications pigmentaires, certaines des propriétés du TiO_2 , lui a permis de se retrouver dans plusieurs technologies de pointe et dans des avenues de recherche et développement (R&D) en matière d'énergies vertes et de remédiation environnementale, notamment pour le traitement des eaux contaminées. En 1969, Akira Fujishima met à jour le potentiel du TiO_2 en tant que catalyseur permettant la photolyse¹⁴ de l'eau (Fujishima, Rao et Tryk, 2000). Depuis lors, les recherches ont mené à plusieurs expérimentations afin d'évaluer la possibilité de l'utiliser dans la fabrication d'hydrogène comme source d'énergie. Aujourd'hui, la forme anatase nanométrique est la forme de TiO_2 la plus utilisée à ces fins et les spécificités de ce composé seront explorées plus en détail dans le chapitre IV. Il est important de noter que même à l'échelle macrométrique, le TiO_2 exhibe des propriétés oxydatives et que ces propriétés sont connues depuis déjà bien longtemps :

TiO_2 powders have been commonly used as white pigments from ancient times. They are inexpensive, chemically stable and harmless, and have no absorption in the visible region. Therefore, they have a white color. However, the chemical stability of TiO_2 holds only in the dark. Instead, it is active under UV light irradiation, inducing some chemical reactions. Such activity under sunlight was known from the flaking of paints and the degradation of fabrics incorporating TiO_2 . Scientific studies on such photoactivity of TiO_2 have been reported since the early part of the 20th century. For example, there was a report on the photobleaching of dyes by TiO_2 both *in vacuo* and in oxygen in 1938. It was reported that UV absorption produces active oxygen species on the TiO_2 surface, causing the photobleaching of dyes. It was also known that TiO_2 itself does not change through the photoreaction, although the photocatalyst terminology was not used for TiO_2 in the

¹⁴ La réaction étant lié à la présence des rayons UV du soleil, celle-ci peut être apparentée à la photosynthèse, connue sous l'effet Fujishima-Honda.

report, but called a photosensitizer. (Hashimoto, Irie et Fujishima, 2005)

Le dioxyde de titane a été utilisé comme composante dans les cellules solaires à pigment photosensible, mais désormais on utilise surtout le nanoTiO₂ qui, sous forme anatase de nanotubes et de nanorubans, est plus performant (Zhibo *et al.*, 1998). Nous examinerons plus en détail les divers usages du TiO₂ nanométrique ainsi que les principales préoccupations concernant son emploi dans les produits de consommation courante dans les chapitres suivants.

Comme mentionné dans ce mémoire, le dioxyde de titane macrométrique se retrouve dans presque tous les objets quotidiens, et ce, souvent à l'insu de la population. Le rôle de producteur que joue le Québec au sein de cette industrie est loin d'être négligeable. Dans le contexte de croissance économique mondiale d'un composé aussi largement utilisé, l'examen de ce dossier est fort pertinent. Outre les considérations purement économiques de l'usage du TiO₂, il est particulièrement intéressant d'en examiner les implications sanitaires et environnementales, car ses particularités chimiques, notamment son potentiel photocatalytique, lui ont permis d'atteindre le domaine des technologies de pointe, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Paradoxalement, en dépit de sa forte photo réactivité¹⁵, déjà connue depuis 1938, le dioxyde de titane est largement considéré comme biologiquement inerte (EPA environnement, 2010), si bien qu'il a été homologué pour utilisation dans les cosmétiques et même dans l'alimentation. L'utilisation du dioxyde de titane comme additif alimentaire date d'avant la découverte des nanotechnologies, mais au regard de la potentialisation des propriétés oxydantes du TiO₂ à l'échelle nanométrique, il

¹⁵ La photoréactivité du TiO₂ macrométrique quoique faible est néanmoins bien réelle.

devient plus pertinent encore de s'attarder à l'examen de ses applications cosmétiques et alimentaires.

Les prochaines sections détailleront les usages alimentaires et cosmétiques du TiO_2 macrométrique ainsi que certains éléments de l'encadrement existant pour cette substance au Canada. Les applications du TiO_2 nanométriques seront détaillées dans des sections subséquentes.

3.3.1 TiO_2 alimentaire, usages et réglementation

Si les applications du TiO_2 à titre de pigment et de photocatalyste semblent attrayantes, l'utilisation du TiO_2 dans l'alimentation humaine comme colorant paraît plus discutable et on peut demander si manger « plus blanc que blanc » est d'une réelle utilité. Le dioxyde de titane est homologué comme colorant alimentaire naturel à travers le monde, généralement sous le nom E171. Considéré comme inerte et insoluble dans l'eau, dans l'acide hydrochlorique, dans l'acide sulfurique dilué et dans les solvants organiques, il est présumé inoffensif pour la santé humaine. La qualité du pigment alimentaire est jugée optimale à des grosseurs de particules se situant entre 200 et 350 nanomètres (IRGC, 2008) bien que la production du dioxyde de titane puisse contenir un pourcentage pouvant aller jusqu'à 30% de particule nanométriques (p.20). Contrairement au TiO_2 pigmentaire, le TiO_2 alimentaire ne recevrait aucun enduit de surface et serait techniquement une forme plus pure de dioxyde de titane (CIRC, 2010 ; EPA environnement, 2010).

Ainsi, le comité d'experts FAO/OMS sur les additifs alimentaires (JECFA) a établi, en 1969, une dose journalière acceptable (DJA) illimitée pour le TiO_2 . Cette dose journalière acceptable, inchangée à ce jour, serait déterminée, selon le JECFA, par les bonnes pratiques de l'industrie. Les lignes directrices du JECFA, établies pour la communauté internationale, sont non contraignantes et peuvent être ajustées selon les directives nationales ou selon les volontés des différents fabricants. Aux États-Unis, la FDA a déterminé que la concentration de TiO_2 dans un produit donné ne devrait

pas dépasser un pour cent du volume total du produit, alors que l'Union européenne et le Canada se contentent du *Quantum Satis* c'est-à-dire la quantité suffisante pour obtenir l'effet désiré en suivant les barèmes établis par le JECFA (JECFA, 2010). Plusieurs autres pays ont des restrictions différentes, ainsi l'Inde n'autorise le TiO₂ alimentaire que dans les gommes à mâcher (à moins d'un pour cent) et les jus en poudres (à moins de 100 mg/kg). La norme générale pour les additifs alimentaires de la FAO/OMS (NGAA) place le dioxyde de titane dans la catégorie des additifs utilisables dans les aliments en général (NGAA Tableau III : Annexe D). Outre les considérations liées à l'utilisation d'un composé photocatalytique et oxydatif dans l'alimentation humaine, le concept de dose journalière acceptable est lui-même source de débat, son efficacité et sa valeur à titre de mesure sécuritaire ont été remises en question (Robin 2011). En effet, certains considèrent que la dose journalière serait le fruit d'un calcul parfaitement arbitraire, alors que pour d'autres cette mesure de sécurité ne tient compte d'aucun des effets liés à l'interaction entre certains produits ou catégories de produits (Robin, 2011).

Au Canada, lorsqu'il s'agit de mélanges de couleurs ou d'épices incorporés dans une préparation alimentaire, le libellé de l'étiquette indique simplement colorant et/ou épices. L'identification sur l'étiquette du TiO₂ dans un produit, ou encore l'expression dioxyde de titane, TiO₂ ou E171, n'est pas obligatoire (Gouvernement du Canada, 2012, B.01.009).

Selon ce règlement on peut retrouver du TiO₂ ou de l'E171 dans les aliments suivants :

Achards (*relish*); beurre; catsup de tomates; confitures de fruits; cornichons; gelées de fruits; jus de fruits concentrés; lait écrémé; lait partiellement écrémé; marmelades; mélange pour crèmes et laits glacés; œufs de poisson; pain; pâte de homard; poisson fumé; produits de poisson ou de chair de poisson emballés, marinés ou conditionnés; sorbet laitier; sucre à glacer; jaune d'œuf; aliments non normalisés;

graisses et huiles végétales; margarine; fromages; mélange de poisson et de viande préparés; Longaniza; Tocino¹⁶.

Puisque le TiO_2 est utilisé à des fins pigmentaires, la grande majorité des produits contenant du TiO_2 sont des confiseries et des sucreries de couleurs vives ou encore de doux pastels. Selon certaines études, le TiO_2 se retrouverait pour ses aptitudes pigmentaires et épaississantes dans le lait à faible teneur en gras et serait également responsable de la coloration bleutée du lait écrémé (P. S. Rao *et al.*, 2012, p.1150 ; Phillips et Barbano, 1997). Étant donné qu'il est indissoluble, il doit être incorporé à l'aide de vecteurs, plus souvent des huiles, des sirops et des sucres.

Peu de restrictions sont imposées au TiO_2 quand il est utilisé seul et on tend donc à l'utiliser comme enduit pour des produits plus controversés. L'un de ces produits est le silicate alumino-potassique (E555, mica) qui est un colorant alimentaire iridescent utilisé dans les céréales, les confiseries, les gélatines et les desserts préparés, ou encore pour certains produits en poudre dérivés du lait et d'huiles végétales. Il est en voie d'être radié de la liste des additifs alimentaires acceptés en Europe (Kuznesof et Rao, 2006). Pour sa part, la FAO explique en 2012 que malgré le potentiel reprotoxique et neurotoxique de l'aluminium, le silicate alumino-potassique (E555, mica) peut être utilisé dans la mesure où il est enduit de TiO_2 et/ou de fer.

Le JECFA de la FAO a publié en 2006 une liste exhaustive des contaminants possibles du dioxyde de titane et des proportions dans lesquelles ceux-ci sont jugés acceptables.

¹⁶ Tableau 3 du Règlement sur les aliments et drogues du Canada, Appendice D.

Tableau 3.2 Tableau du JECFA et de la FAO sur les types d'impuretés admissibles dans le TiO_2 alimentaire

Maximum Specified Limits for Impurities in Titanium Oxide

| Impurity | JECFA (2006) | FCC (2003) | Japan (2000) |
|---------------------------------|---|------------|--------------------------------------|
| Aluminium oxide/silicon dioxide | 2% | 2.0% | --- |
| Acid-soluble substances | 0.5% (1.5% for products containing alumina or silica) | 0.5% | 0.50% |
| Water-soluble matter | 0.5% | 0.3% | 0.25% |
| Antimony | 2 mg/kg | 1 mg/kg | (a) |
| Arsenic | 1 mg/kg | 2 mg/kg | 1.3 mg/kg as As_2O_3 |
| Cadmium | 1 mg/kg | --- | (a) |
| Lead | 10 mg/kg | 10 mg/kg | (a) |
| Mercury | 1 mg/kg | 1 mg/kg | (a) |

(a) 10 mg/kg total Heavy metals (as lead).

(Kuznesof et Rao, 2006)

Nous n'avons relevé dans nos recherches aucune mention selon laquelle la FAO ferait une distinction entre les cristaux de TiO_2 d'origine rutil et anatase, qui ont pourtant des propriétés marginalement différentes si seulement au niveau de la photoréactivité (EPA environnement, 2010).

En 2004, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a publié un document de son comité d'experts sur la possibilité d'utiliser le TiO_2 rutil en substitut à l'anatase présentement sur le marché (EFSA, 2004). Sa Directive 95/445/EC stipule que dans le contexte de l'homologation pour des applications alimentaires, il est important de considérer que le dioxyde de titane aujourd'hui sur le marché alimentaire est essentiellement de structure anatase. En effet, malgré la tendance moins réactive de la forme minérale rutil, le E171 est surtout composé de dioxyde de titane de source anatase. Cette différence devient importante dans le contexte des études toxicologiques, sujet qui sera couvert au prochain chapitre.

3.3.2 TiO₂ cosmétique, usages et réglementation

Dans le domaine cosmétique, les poudres, fards, bâtons à lèvres, vernis à ongles et autres items de maquillage qui nécessitent soit un blanc vibrant ou soit un support pigmentaire opacifiant allant des tons pastels aux couleurs les plus vives, font appel au TiO₂. Il est largement utilisé dans les crèmes cosmétiques aux fonctions hydratantes ou esthétiques, dans les dentifrices et dans les écrans solaires, appelées couramment crèmes solaires.

En raison de son indice de réflexion des rayons UV courts et de son indice de réfraction élevé, soit de 2,17 pour le rutile, plus opaque, et de 2,54 pour l'anatase, le TiO₂ est utilisé dans les crèmes solaires et les crèmes hydratantes avec écran solaire pour bloquer efficacement le spectre des rayons solaires UVA2 et UVB (Jones et Egerton, 2012).

L'Union européenne (EFSA), les États-Unis (FDA) et le Canada (Santé Canada) ont des critères semblables d'utilisation de TiO₂ pigmentaire dans les cosmétiques. L'utilisation permise est illimitée, sous « l'égide des bonnes pratiques industrielles ». Il est donc homologué pour toutes les utilisations, y compris celles ayant trait aux yeux. Précisons que le TiO₂, tout comme l'oxyde de zinc (ZnO), est considéré comme un produit naturel et qu'il ne peut être utilisé seul en tant qu'écran solaire puisqu'il n'offre pas une protection à spectre large (il manquerait à son arsenal la protection contre les UVA1).

Tableau 3.3 Proportions de dioxyde de titane admissibles dans les crèmes solaires au Canada

Table 1: NHP medicinal ingredients

| Proper name(s) | Common name(s) | Source material(s) | Quantity |
|--|--|---|---------------------|
| Titanium dioxide (Gottschalk and McEwan 2006; USP 29; O'Neil <i>et al.</i> 2001) | Titanium dioxide (Gottschalk and McEwan 2006; USP 29; O'Neil <i>et al.</i> 2001) | Titanium dioxide* (Gottschalk and McEwan 2006; USP 29; O'Neil <i>et al.</i> 2001) CAS No. 013463-67-7 ⁺ | ≤ 25% (FDA 1999) |
| Titanium oxide (USP 29) | | | |
| Zinc oxide (Gottschalk and McEwan 2006; USP 29; O'Neil <i>et al.</i> 2001) | Zinc oxide (Gottschalk and McEwan 2006; USP 29; O'Neil <i>et al.</i> 2001) | Zinc oxide* (Gottschalk and McEwan 2006; USP 29; O'Neil <i>et al.</i> 2001) CAS No. 001314-13-2 ⁺ | ≤ 25% (FDA 1999) |

*Ingredient must be pharmacopoeial grade (for a list of acceptable pharmacopoeial grades, see the Compendium of Monographs) or requires citation of an approved NHP Master File, authorized by a letter of access issued to the applicant by the NHP Master File's registered owner.

⁺The CAS number may be provided as additional information.

(Santé Canada, 2013)

L'Union européenne, les États-Unis et le Canada ont adopté la même limite supérieure de contenu de TiO₂, soit plus petit ou égal à 25 pour cent. Bien qu'en général, le Canada calque ses normes sur celles des États-Unis, son document de référence *Monographie sur les écrans solaires*, demande à ce que l'information quant à l'utilisation des nanoparticules soit recueillie et fournie à Santé Canada, sur demande (Santé Canada, 2013).

L'utilisation du TiO₂ – depuis près d'un siècle – a historiquement été considérée comme un gage de son innocuité. L'histoire a montré dans d'autres domaines, comme celui des perturbateurs endocriniens, qu'il a fallu près de 50 ans avant de commencer à analyser et à comprendre leurs impacts négatifs pour la santé et l'environnement. Nous ne pouvons pas faire ici d'amalgame avec le TiO₂, mais l'absence de recherche et de révision des cadres réglementaires ne signifie pas nécessairement absence de tout risque potentiel. À titre d'exemple, sous sa forme nanométrique, l'action

photocatalytique du dioxyde de titane pose un problème de taille dans le domaine des écrans solaires. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, s'il est exposé au rayons du soleil en présence d'eau, de vapeur d'eau ou d'humidité suffisante, le TiO_2 agit comme antibactérien oxydatif en générant des radicaux libres ayant le potentiel d'oxyder la matière organique (Uchino *et al.*, 2002). La fonction première des écrans solaires étant de permettre à leurs utilisateurs de s'exposer au soleil, cette production de radicaux libres au potentiel oxydatif peut constituer un obstacle important pour l'industrie des écrans solaires qui souhaite conserver des alternatives fiables face aux produits de synthèse utilisés dans les crèmes solaires et dont la réputation commence à ternir¹⁷. C'est pourquoi déjà en 1997, les fabricants de dioxyde de titane et d'écrans solaires ont tenté d'amoinrir la portée catalytique du composé en l'enrobant, par exemple, de silice (SiO_2), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), d'oxyde de zirconium (ZrO_2), de diméthicone (PDMS) et d'autres polymères organiques, visant ainsi à limiter la génération ou la dispersion d'OH libres tout en conservant un bon indice de réflexion (Kobayashi et Kalriess, 1997 ; Smijs et Pavel, 2011).

En plus d'être un pigment hors pair, il s'avère que le dioxyde de titane possède l'intéressante propriété d'oxyder la matière organique. Si cette propriété existe à l'état macrométrique, elle est potentialisée dans le monde nanométrique, rendant ainsi le nanoTiO_2 encore plus oxydatif. Qu'en est-il donc de son utilisation dans les cosmétiques et les aliments?

¹⁷ Homosalate, Octylsalate, Oxybenzone, Avobenzone

CHAPITRE IV

LE NANODIOXYDE DE TITANE

C'est la présence du nanodioxyde de titane dans les crèmes solaires, permettant de leur faire perdre leur coloration blanche, qui a d'abord soulevé l'intérêt du public, puis assez rapidement une certaine inquiétude. En effet, lorsque sa taille est réduite à une échelle nanométrique de moins de 100 nm, le plus blanc des blancs devient incolore. En contrepartie de cette perte d'aptitudes pigmentaires, le nanodioxyde de titane conserve entièrement son pouvoir réflexif des rayons UV tout en amplifiant, à cette taille, son pouvoir catalytique et oxydant. Cependant, sa taille nanométrique fait en sorte qu'il peut franchir les barrières biologiques, ce qui soulève des risques pour la santé.

En dépit de l'importance de l'utilisation du dioxyde et du nanodioxyde de titane dans un très large éventail d'applications, ces substances sont encore largement méconnues du public et n'eussent été les crèmes solaires transparentes, elles seraient encore pratiquement inconnues.

Si le blanc parfait du dioxyde de titane explique l'ampleur de l'intégration de cet élément dans une grande variété d'objets et de produits de la vie moderne, le nanodioxyde de titane a contribué, pour sa part, à élargir considérablement son champ d'application, notamment dans les secteurs de la recherche et du développement. En effet, le raffinement et la précision croissante des connaissances relatives aux propriétés du nanodioxyde de titane permettent d'en multiplier les usages et d'élargir

ses applications dans les technologies de pointe. C'est le cas notamment des cellules photovoltaïques des panneaux solaires, de certains écrans lumineux LCD et de plusieurs types de purificateurs d'eau et d'air. Les travaux de remédiation environnementale ou la production d'électricité par hydrolyse bénéficient également du nanodioxyde de titane.

4.1 Dioxyde et nanodioxyde de titane : dans quels produits et sous quelle forme?

Comment identifier avec précision la présence, ou non, du dioxyde de titane dans les produits de consommation courante, comme l'alimentation et les cosmétiques? Le dioxyde de titane est réglementé dans l'alimentation. Cependant, bien que près du tiers du dioxyde de titane soit sous forme nanométrique, ces caractéristiques nanométriques ne semblent pas avoir fait l'objet d'analyses en profondeur concernant les voies d'exposition. Par ailleurs, si dans les produits alimentaires le dioxyde de titane est parfois étiqueté en tant que tel, il est souvent intégré dans la vaste catégorie « colorants naturels et épices », ce qui rend alors son identification impossible.

Dans le cas du nanodioxyde de titane, l'absence de toute déclaration obligatoire dans pratiquement tous les pays, à l'exception depuis 2013 de la France, ainsi que l'absence au Canada de toute législation rend son identification quasi impossible. Si, par surcroît, le dioxyde de titane, noyé dans la vaste catégorie des « colorants naturels et épices », contient une proportion significative de nanoparticules, comment alors peut-on en connaître clairement l'importance et la variété des usages, sous forme nano ou non, dans l'alimentation? La recherche effectuée dans le cadre de ce travail a permis de relever un certain nombre d'obstacles liés à l'identification claire des quantités et des types de dioxyde de titane intégrés dans les cosmétiques et l'alimentation.

En premier lieu, comme nous l'avons mentionné au chapitre I, bien qu'un consensus commence à émerger, la définition même de ce qui est considéré comme nano fait encore débat. Ces discussions concernent notamment l'apparition de fonctionnalités

nouvelles. C'est dans ce contexte que le TiO_2 constitue un cas de figure tout à fait particulier. En effet, plutôt que d'avoir de toutes nouvelles propriétés apparaissant avec des particules sous un seuil de 100, 60 ou 40 nanomètres ou moins, les propriétés du dioxyde de titane s'inscrivent sur un continuum. Ainsi, le TiO_2 a des capacités photocatalytiques et d'écran UV à l'échelle macrométrique qui augmentent à l'échelle nanométrique. La différence principale réside dans l'augmentation drastique des propriétés catalytiques du dioxyde de titane lorsque celui-ci mesure sous les 75 nm et idéalement entre 5 et 55 nm (Masakazu, 1997 ; Zhibo *et al.*, 1998).

En outre, les formes cristallines du TiO_2 ont des propriétés légèrement différentes les unes des autres. Ainsi, la structure anatase, offre une meilleure fonction de catalyseur, alors que le rutile s'avère un meilleur écran UV et un pigment de qualité supérieure à l'anatase, dont le blanc n'est pas impeccable. Cependant, à l'échelle nanométrique, idéalement sous la barre des 100 nm, le TiO_2 cesse de réfléchir une grande partie du spectre visible de la lumière et devient transparent. Le tableau qui suit offre un aperçu synthétique des propriétés du dioxyde et du nanodioxyde de titane, selon qu'il s'agisse d'anatase ou de rutile.

Tableau 4.1 Classification sommaire des propriétés du TiO_2 et du nano TiO_2

| Structure | ANATASE | | RUTILE | |
|-------------|----------------------------------|--|----------------------------|---|
| | Macro | Nano | Macro | Nano |
| Taille | | | | |
| Pigment | X- Blanc de teinte bleutée | - Transparent en dessous de 100 nm | X+ Blanc parfait | - Transparent en dessous de 100 nm |
| Catalyste | X- Catalyseur moindre | X+ Photolyse de l'eau et pouvoir oxydatif | - Données manquantes | X Catalyseur moindre |
| Écran UV | X | X | X+ | X+ |

On observe que toutes les formes de TiO_2 ont, dans une certaine mesure, des propriétés photocatalytiques. Comment alors savoir s'il s'agit, par exemple dans les bétons oxydants, de dioxyde de titane ou de nanodioxyde de titane, quand la formulation industrielle demeure confidentielle?

Ceci n'est qu'un cas parmi des milliers qui constitue, on le voit aisément, un premier obstacle de taille à l'identification du contenu en nanoparticules des produits et des fonctionnalités qui y sont liées. Ensuite, comment savoir si la forme cristalline du TiO_2 utilisée dans un produit donné est rutilite ou anatase? Dans la mesure où les propriétés natives et leur potentiel toxique peuvent être différents, une telle information est pourtant essentielle.

Comme nous l'avons évoqué à plusieurs reprises, certaines études démontrent que dans toute production de TiO_2 macrométrique, une proportion nanométrique est générée. Or, cette proportion varie selon les produits. Ainsi, l'étude d'Alex Weir dans le journal *Environmental Science and Technology*, a mis en évidence un taux de 36 pour cent de particules nanométriques de moins de 100 nm dans un colorant alimentaire E171 (Weir *et al.*, 2012 p. 20). Or, une telle proportion ne devrait-elle pas inciter à remettre en question la réglementation qui prévaut tant pour ce colorant que pour l'ensemble des produits impliquant l'usage de dioxyde de titane?

Dans la majorité des articles scientifiques, des publications gouvernementales et des textes émanant de la littérature grise, nous avons constaté, au cours de cette recherche, une absence de distinction concernant le type de dioxyde utilisé, au point où il devient souvent impossible de savoir s'il s'agit de dioxyde de titane ou de nanodioxyde de titane et impossible également de savoir s'il s'agit d'anatase ou de rutilite. Ce problème est aussi relevé par le CIRC au niveau des études toxicologiques.

Les tailles macro et nano métriques du TiO_2 ont des fonctionnalités dépassant celles du pigment inerte, la structure cristalline affecte la façon dont les propriétés se

manifestent et les formulations commerciales peuvent contenir des cristaux rutilés, anatase ainsi que des nanoparticules. Mais puisque ces informations ne sont pas accessibles au public, on comprend pourquoi il nous a été impossible d'examiner le dossier du nanodioxyde de titane sans aborder en même temps celui du dioxyde de titane. Cependant, dans un souci de transparence, qui s'avère essentiel tant au plan économique, sociopolitique et sanitaire qu'environnemental, n'est-il pas impératif d'identifier clairement ce qui est de l'ordre du nanodioxyde de titane afin de mieux comprendre les évolutions et les impacts de cette substance, appelée à être utilisée dans une gamme croissante de produits et de domaines d'activités ?

4.2 Production et industrie : le nanodioxyde de titane, une promesse technologique difficile à ignorer

Dans l'industrie du nanodioxyde, le chercheur se heurte encore une fois à un certain nombre d'écueils concernant la collection de données. En effet, les données de production spécifiques au nanodioxyde sont partielles puisqu'elles sont considérées comme confidentielles. Les seules données que cette recherche a identifiées sont des estimations liées à la production de TiO_2 aux États-Unis, qui représentaient 25 pour cent du marché mondial en 2009 (EPA environnement, 2010 p. 48).

The estimated annual global production of TiO_2 is 4 million metric tons... the maximum potential U.S. production of nano- TiO_2 is taken to be the size of the current U.S. TiO_2 market, or 1.4 million metric tons annually, projected into the future at historical growth rates. (Robichaud *et al.*, 2009)

Par ailleurs, une liste complète et détaillée des manufacturiers dans le domaine ainsi que de leur méthode de synthèse du nano TiO_2 fait toujours défaut. En 2009, environ sept compagnies avaient une capacité de production et divulguaient cette information publiquement.

DuPont produces nano-TiO₂ using an undisclosed plasma process acquired from Nanosource Technologies (Oklahoma City, OK); Nanophase (Romeoville, IL) uses physical vapor synthesis; NanoGram (Milpitas, CA) uses laser pyrolysis; Advanced Nanotech (New York, NY) uses mechanical milling; the German company Nanogate (Goëttelborn, Germany) uses a sol-gel process; and Degussa (Evonik) uses yet another proprietary process. Altairnano uses a hydrochloride process with additional control steps such as spray hydrolysis, calcining, and milling to control the TiO₂ crystal size. (Robichaud *et al.*, 2009)

La production de dioxyde de titane macrométrique est un domaine hermétique, et ce, à travers le monde. Comme nous l'avons vu au chapitre II, les données liées à la production d'ilménite et de pigments TiO₂ sont généralement confidentielles et relèvent donc de l'estimation. Les estimés de production annuelle pour les années 2006 à 2010 sont de quelque 5 000 tonnes par an et les projections sur la production entre 2012 et 2014 s'élèvent à près du double, soit 10 000 tonnes par an (EPA water and sunscreen, 2010).

Les données de production et les données économiques sont pratiquement inaccessibles au public. Bien que le nanodioxyde se retrouve dans les technologies de pointe, les purificateurs d'air, en passant par les cosmétiques, néanmoins, les proportions de marchés occupées par le nanoTiO₂ ne sont pas clairement définies. Dans le domaine de la catalyse, le composé P25, formulation industrielle de TiO₂ à concentration majoritairement anatase, est la forme de dioxyde de titane la plus réputée (Moellmann *et al.*, 2012 ; Ohno *et al.*, 2001 ; Ohtani *et al.*, 2010). Cependant, d'une industrie à l'autre, les ratios anatase/rutile et la taille des particules sont variables.

It is well known that P25 is composed of anatase and rutile crystallites, the reported ratio being typically 70:30 or 80:20, but it seems that nobody knows the exact crystalline composition, presumably due to a lack of methodology for determination of crystalline contents in nanometer-sized particulate samples. (Ohtani *et al.*, 2010)

Depuis la découverte en 1969, par Akira Fujishima, des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane et depuis que les nanotechnologies ont permis de potentialiser ces attributs, le P25, ce composé pour lequel quelques milliers d'articles ont été publiés depuis 1990 (Ohtani *et al.*, 2010), a donné lieu à plusieurs découvertes intéressantes. L'activité oxydante issue des propriétés catalytiques du nanodioxyde en fait un agent antibactérien fort efficace. En effet, le nanoTiO₂ anatase est un composé photocatalytique : il a la capacité de générer, sous l'influence de rayons UV et d'eau¹⁸, la photolyse du composé H₂O en hydrogène et en oxygène en plus de générer des radicaux libres d'hydroxyles¹⁹ OH, entre autres dérivés réactifs de l'oxygène (DRO), à même de subir des transformations subséquentes (Uchino *et al.*, 2002). Les hydroxyles libres générés dans le processus de catalyse par le nanoTiO₂ oxydent la matière organique et, ce faisant, lui confèrent des propriétés antibactériennes et désodorisantes.

Activated by UV-A irradiation, TiO₂ can kill both Gram-negative and Gram-positive bacteria, although some Gram-positive bacteria are less sensitive due to their ability to form spores [40]. More recently, nano-sized TiO₂ was also reported to kill viruses including poliovirus 1 [41], hepatitis B virus [42] and Herpes simplex virus [43] through the formulation of hydroxyl free radicals and peroxide. (Bata-Vidács *et al.*, 2013)

4.2.1 Usages du nanodioxyde de titane, un allié sanitaire insoupçonné

¹⁸ Certains postulent que la présence d'eau, de vapeur d'eau ou d'humidité ambiante n'est pas un prérequis, ces affirmations pointent vers une incompréhension des mécanismes chimiques à l'œuvre dans la photolyse par dioxyde de titane. Hashimoto, Irie et Fujishima, «Invited review paper: TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future prospects» .

¹⁹ OH, radical d'hydroxyle libre : molécule qui, lors de ses réactions subséquentes, a la capacité de neutraliser certains polluants et d'oxyder la matière organique.

Des expérimentations sur l'utilisation du nanoTiO₂ pour les revêtements muraux et de sol, dans certains hôpitaux, ont permis d'observer une baisse significative des bactéries présentes sur les surfaces et dans l'air ambiant.

It was observed that the number of bacteria on the walls decreases to zero after installing the photocatalytic tiles in an operating room. In addition, the bacterial count in air was also significantly decreased. (Hashimoto, Irie et Fujishima, 2005, p.5).

Suite à la commercialisation en 1995 d'un enduit de surface antibactérien contenant du nanodioxyde en combinaison avec du cuivre et de l'argent (Hashimoto, Irie et Fujishima, 2005, p.5), plusieurs autres applications ont vu le jour notamment dans le cadre de grandes constructions : « photocatalytic exterior glass, with an area of 20,000 m² was installed in the terminal building of Chubu International Airport opened in 2005. » (Hashimoto, Irie et Fujishima, 2005, p.10). On le retrouve incorporé à certains ciments (Frazer, 2001 ; Italcementi, 2003), plastiques et matériaux de construction qui exploitent la capacité du TiO₂ d'oxyder certains contaminants de l'air, dont les composés organiques volatils (COV) et les oxydes de nitrogène.

En 1995, Akira Fujishima découvre que les verres enduits de TiO₂ montrent une très forte propension hydrophile ce qui permet de mettre au point des verres autonettoyants et des verres antibuée qui sont encore aujourd'hui sur le marché. Cette double propriété, soit de catalyse et de « superhydrophilie », rend le TiO₂ nanométrique unique en son genre.

It is one of the unique aspects of TiO₂ that there are actually two distinct photoinduced phenomena: the first is the well-known original photocatalytic phenomenon, which leads to the breakdown of organics, and the second, more recently discovered one involves high wettability. This latter phenomenon we have termed 'superhydrophilicity'. Even though they are intrinsically different processes, they can, and in fact

must, take place simultaneously on the same TiO_2 surface. (Fujishima, Rao et Tryk, 2000, p.13)

Les applications technologiques du TiO_2 ne se limitent pas au domaine de la catalyse et aux propriétés antibactériennes ou antibuée,. Il est aussi utilisé à des fins de production d'électricité, principalement à l'aide de cellules solaires à pigments photosensibles dont la transition du laboratoire à l'industrie s'amorçait en 2008 (Goncalves *et al.*, 2008); l'idée pour ces dernières étant apparue en 1991 dans le journal *Nature* (O'Reagan et Gratzel, 1991). La recherche se fait aussi dans la production de diodes pour les cellules d'écrans à cristaux liquides (LCD) – écrans que l'on retrouve sur la majorité des appareils technologiques et dont Nokia aurait déjà fait l'essai fonctionnel (P. S. Rao *et al.*, 2012) – et d'électrodes à plasma qui entrent dans la composition des nouvelles générations d'écrans d'ordinateurs, tablettes et téléphones plus performants (Upadhyayula *et al.*, 2013).

4.2.2 Recherche et développement

En matière de recherche et développement, on évoque notamment la possibilité d'utiliser le TiO_2 comme purificateur d'eau à grande échelle (Hashimoto, Irie et Fujishima, 2005 ; Ohno *et al.*, 2001 ; Son, Ko et Zoh, 2009) et dans certaines applications médicales et alimentaires pour ses propriétés antibactériennes (Chorianopoulos *et al.*, 2011). Le potentiel antibactérien du nanodioxyde, tel que mentionné ci-dessus, a donné lieu bon nombre de recherches dans le domaine de la purification de l'eau. En effet, ce composé semble prometteur dans le domaine de la bioremédiation environnementale, du traitement des eaux usées et de l'accès à une eau potable abondante et à faible coût, en retirant certains pathogènes de l'eau ainsi que l'arsenic (EPA water and sunscreen, 2010 ; Ochiai *et al.*, 2013).

Le TiO_2 est efficace pour oxyder les dioxines issues de la catalyse du Triclosan dans les cours d'eau (Son, Ko et Zoh, 2009) ou encore du composé organique volatil O-Crésol (Kuo, Chen et Ku, 2007). Concernant ses applications courantes sur le marché,

la majorité des revues de littérature scientifique ainsi que des publications gouvernementales s'entendent pour dire que le TiO_2 nanométrique P25 et parfois même le TiO_2 macrométrique (EPA water and sunscreen, 2010) est actuellement utilisé comme composé actif dans le traitement des eaux usées²⁰.

Hormis les applications technologiques allant de la construction à la production d'électricité, certaines recherches étudient la possibilité de son utilisation dans l'industrie textile (Chaudhari, Mandot et Patel, 2012). Afin d'obtenir une dispersion plus efficace des rayons UV, la particule de nano TiO_2 doit mesurer sous les 100 nm. Aux alentours de 50 nm, l'absorption UV reste bonne tout en offrant que très peu de réflexion de la lumière visible, rendant le composé effectivement transparent (Jones et Egerton, 2012). La perte de pigment du dioxyde de titane, s'opérant à l'échelle nanométrique, lui permet de rivaliser à titre d'écran solaire sur le marché. En faisant valoir cette transparence comme un avantage, ce qui soulève toutefois des craintes quant à ses effets potentiels sur la santé.

Les propriétés du TiO_2 en ont fait un composé étudié pour des applications dans le domaine alimentaire, principalement à titre de barrière d'oxygène, de rayons UV et de désinfection dans les emballages alimentaires. La recherche et les applications alimentaires et cosmétiques seront couvertes indépendamment dans les sous-sections qui suivent.

Comment expliquer une telle diffusion, par ailleurs aussi largement méconnue de la part des consommateurs? Il existe pour l'instant peu de littérature sur les dispositifs publics d'évaluation du dioxyde de titane et aucun pays, à l'exception très récente de

²⁰ Il est en effet possible de trouver sur le web un nombre important de purificateurs d'eau et d'air se targuant d'utiliser le nanodioxyde comme principe actif, mais ce sont des unités de purification personnelles; ces purificateurs ne sembleraient pas en mesure d'assurer la bioremédiation des déjections d'une industrie polluante. L'application de purification de l'eau par le TiO_2 à grande échelle n'a pas pu être vérifiée dans le cadre de ce mémoire.

la France, n'a d'exigences en termes de déclaration obligatoire des nanomatériaux et des nanoproduits. Dans la mesure où l'analyse des politiques publiques dans le domaine ne constitue pas le cœur de ce mémoire, nous ne pouvons ici que formuler certaines hypothèses quant aux mécanismes d'évaluation, d'approbation et de diffusion du dioxyde et du nanodioxyde de titane.

Il est d'abord possible que le dioxyde de titane utilisé, libellé et réglementé depuis longtemps, n'ait pas fait l'objet, depuis des décennies, d'un réexamen attentif de ses effets potentiels sur la santé et l'environnement. C'est ce qu'on a pu observer pour nombre de produits chimiques dont la réévaluation tardive, plus de 30 ans après leur diffusion, n'a été amorcée qu'à la fin des années 1990.

1.51 Les anciens pesticides n'ont pas été évalués d'après les normes actuelles. Pendant des dizaines d'années, de nombreux pesticides ont été homologués au Canada (voir la pièce 1.7) au terme d'évaluations fondées sur des méthodes et des normes moins strictes que celles observées aujourd'hui. Parmi les nouvelles exigences figure la prise en compte des facteurs suivants : les effets de l'exposition occasionnelle, les effets sur les fonctions reproductrices des générations futures et la vulnérabilité particulière des enfants. (Bureau du vérificateur général du Canada, 2003)

Par ailleurs, au cours de ces années, il est possible que plusieurs utilisations du TiO_2 aient été modifiées ou ajoutées sans que de nouvelles évaluations aient pour autant été exigées. Nous pouvons observer que la diffusion des nanotechnologies s'est appuyée, au cours des dernières années, sur le même postulat que ceux présidant à la diffusion des végétaux transgéniques, à savoir le GRAS ou *Generally Recognized as Safe* (Beaudoin, Vandelac et Papilloud, 2013). Or, prétendre que la forme nano, qui se distingue par ses propriétés nouvelles, propriétés par ailleurs reconnues par un brevet, serait équivalente à la forme macro du dioxyde du titane est une contradiction dans

les termes ayant manifestement pour principal objectif d'éviter toute évaluation rigoureuse (Beaudoin, Vandelac et Papilloud, 2013).

Cela est d'autant plus inquiétant que si les propriétés fonctionnelles du nanoTiO₂ sont bien connues, il existe un manque de données empiriques concernant ses interactions avec l'environnement et ses impacts sur la santé humaine (EPA water and sunscreen, 2010), sans compter l'insuffisance d'études sur les différentes formes et compositions que peut prendre le nanodioxyde. Cela étant dit, le détail des considérations portant sur la santé humaine et environnementale sera couvert dans la section 4.3 du présent chapitre.

Tel que mentionné en début de chapitre, le domaine des cosmétiques, et plus particulièrement celui des écrans UV, a été l'un des plus importants vecteurs de diffusion du savoir à destination du public concernant l'utilisation du nanoTiO₂ dans les produits de la vie courante. À ce titre, il constitue la source d'information la plus médiatisée et les informations concernant la diffusion du nanoTiO₂ dans les cosmétiques y sont plus limpides que dans bien d'autres domaines couverts par ce travail. Bien que ce mémoire tente de brosser un portrait aussi clair que possible de l'utilisation du nanoTiO₂ dans l'alimentation, il est rapidement devenu manifeste que les données substantielles en la matière sont rarissimes. Les raisons de cette insuffisance sont abordées dans la sous-section 4.2.4. Mais auparavant, traitons du volet des cosmétiques qui figurent parmi les plus importantes applications du nanoTiO₂ en contact direct avec l'humain.

4.2.3 Utilisation du nanoTiO₂ dans les cosmétiques

Les applications du nanoTiO₂ dans les technologies de pointe sont variées et intéressantes; la recherche dans ce domaine foisonne. Par contre, si la science se penche activement sur les façons d'utiliser le nanodioxyde dans la production d'électricité, dans le traitement des eaux usées, dans la remédiation environnementale et dans les technologies de pointe, l'utilisation du nanoTiO₂ dans des produits en

contact aussi intime avec l'être humain que les cosmétiques demeure un domaine où les opinions divergent. L'encadrement réglementaire des nanotechnologies est pour ainsi dire inexistant. Celui touchant le nanodioxyde de titane l'est également alors même qu'en 2005, plus de la moitié de la production globale de nanodioxyde de titane aurait été utilisée pour des applications ayant trait aux produits de consommation personnelle (Weir *et al.*, 2012), l'utilisation de ce composé dans les cosmétiques soulève des questionnements liés à la santé humaine.

L'utilisation la plus vaste et la mieux connue du public en ce qui a trait au nanodioxyde de titane est probablement celle d'écran solaire. En effet, à l'instar de son homologue macrométrique, le nanoTiO₂ possède des capacités de réflexion et d'absorption des rayons UVA1 et UVB (Santé Canada, 2013). Comme nous l'avons vu dans la section de ce chapitre ayant trait aux propriétés du nanodioxyde, la principale différence entre ces deux formes, excluant l'augmentation de l'activité photocatalytique et l'apparition des propriétés hydrophiles, est qu'à l'échelle nanométrique, le dioxyde de titane perd sa coloration blanche caractéristique et devient transparent. Depuis une dizaine d'années, ce changement de propriétés optiques lui a permis de rivaliser sur le marché avec d'autres composés qui servent d'écran UV, faisant du nanoTiO₂ l'une des nanotechnologies pionnières dans les applications commercialisées (Jacobs, van de Poel et Osseweijer, 2010).

TiO₂ is a “physical blocker” of UV radiation, as opposed to many chemically active ingredients that serve as “chemical filters,” such as avobenzene and benzophenone, which in some individuals can cause adverse skin reactions, including blisters, itching, and rash (U.S. FDA, 2006, 157728). (EPA water and sunscreen, 2010)

Le nanoTiO₂ ainsi que le nanoZnO (oxyde de zinc) ces écrans « sans traces » se sont initialement présentés comme l'une des solutions au problème commercial du danger

relatif d'un composé²¹ face aux considérations esthétiques du produit. La popularité du nanodioxyde de titane comme composé actif d'un écran solaire transparent, efficace et considéré sans danger selon les normes du GRAS (FDA, 2013)²² a donné lieu à une croissance importante du nombre de ces produits UV.

The Australian Therapeutic Goods Administration (TGA) has stated that there are close to 400 sunscreen products alone that contain nanoparticle titanium dioxide and/or nanoparticle zinc oxide that are currently commercially available in Australia. (Friends of the Earth Australia, 2006)

Cet extrait fait référence à des données australiennes datant d'avant 2006. Comme l'Australie et le Canada – qui n'imposent aucune obligation d'étiquetage des nanotechnologies dans les produits cosmétiques – partagent nombre de similarités dans l'encadrement des produits actifs entrant dans la composition des écrans solaires (Santé Canada, 2013 ; TGA, 2012), on peut croire qu'il y avait autant d'écrans solaires avec des nanoparticules de titane sur les marchés canadiens, une information qui devrait être validée et mise jour par les instances publiques.

Bien que l'utilisation du nanodioxyde de titane soit largement concentrée dans les l'écran UV, elle ne se réduit pas simplement aux crèmes solaires. En effet, dans le contexte de l'augmentation des cancers de la peau chez tous les groupes d'âge (CIRC, 2008), la diffusion massive de l'information par les instances médicales et

²¹ Suite aux controverses concernant les écrans UV ainsi que les inquiétudes provenant de groupes de citoyens et d'organismes à but non lucratif face aux réactions allergiques à certains composés et le potentiel cancérigène (Oxybenzone) ou perturbateur endocrinien (palmitate de rétinol) EWG, *Retinyl palmitate (vitamin A palmitate)*.

²² Aux États-Unis, les écrans solaires ne sont pas considérés simplement comme des cosmétiques, mais plutôt comme des *over the counter drugs* (OTC). Ils tombent donc sous la juridiction de la Food and Drug Administration (FDA). Dans le cas des écrans solaires, le dioxyde de titane et le nanodioxyde de titane sont assujettis aux mêmes réglementations que dans l'alimentation, c.-à-d. une dose illimitée pour le TiO₂ macrométrique, alors que le principe du GRAS s'applique au TiO₂ nanométrique.

gouvernementales a encouragé l'idée voulant que tout un chacun se protège des effets nocifs d'une surexposition au soleil. En réponse à cet appel à la protection, la majorité des produits cosmétiques offrent aujourd'hui une certaine mesure de défense contre les rayons UV. Si l'on considère que les enfants constituent le segment de la population le plus exposé aux crèmes solaires, il n'en demeure pas moins que les adultes, particulièrement les femmes, y sont largement exposés à travers les cosmétiques. Les baumes et rouges à lèvres, crèmes hydratantes, fonds de teint, poudres et fards sont tous des candidats à l'incorporation de nanodioxyde et une large proportion d'entre eux en contient. Dans une étude sur la présence de nanoparticules dans une variété de produits cosmétiques allant du fond de teint au fard à joues, 6 produits sur 10 contenaient du nanoTiO₂ (Friends of the Earth Australia, 2009).

Nous avons mentionné plus tôt de la différence d'activité photocatalytique entre les diverses formes de nanoTiO₂. Dans le cas des écrans solaires topiques, cette différence devient un paradoxe important. Quelques facteurs entrent en ligne de compte dans la mitigation des effets catalytiques du nanodioxyde, lorsqu'utilisé comme écran solaire, dont la forme cristalline et les enduits de surface. Il semblerait que l'industrie du cosmétique n'utilise pas exclusivement la forme cristalline rutile et qu'une forte proportion d'anatase soit répertoriée dans les formulations commerciales.

To increase nano-TiO₂ photostability, the particles are commonly given a surface coating such as silica, alumina, simethicone, or a variety of other compounds (see Appendix B for more information on coatings). Another technique for increasing photostability is by "doping" nano-TiO₂ particles by embedding minute amounts of metals within them, such as manganese, vanadium, chromium, and iron (Park et al., 2006, 193593). (EPA water and sunscreen, 2010)

Cette utilisation de multiples enduits complexifie substantiellement la recherche sur les effets sanitaires et environnementaux de ces formulations, une problématique que nous couvrirons dans la section 4.3.

Le nanodioxyde, en plus d'être utilisé à titre d'écran UV pour la peau humaine, sert aussi d'écran UV pour d'autres composés cosmétiques pouvant se dégrader, lorsqu'ils sont exposés à la lumière du soleil. Cette catégorie d'utilisation élargit considérablement le nombre et les types de produits dans lesquels le nanoTiO₂ se retrouve : il sert d'additif pour empêcher les crèmes blanches de jaunir et pour préserver les couleurs vives des pigments plus longtemps, et ce, sans en altérer la teinte. Comme nous le verrons dans la prochaine section sur le nanodioxyde alimentaire, cet oxyde métallique nanométrique se fraye un chemin jusqu'aux contenants de plastiques transparents afin d'en protéger le contenu des rayons du soleil.

Le nanodioxyde de titane est largement plus ubiquiste dans les cosmétiques que dans les autres champs d'application. En effet, plus de la moitié de la production annuelle de la ressource y est destinée : il assure une fonction dans presque chacun des produits cosmétiques utilisés sur le marché aujourd'hui, de sorte qu'on le retrouve non seulement dans les crèmes solaires, mais aussi dans le maquillage, les fards de couleurs, les bâtons à lèvres, les crèmes hydratantes et les pots qui les abritent.

4.2.4 Utilisation du nanoTiO₂ dans l'alimentation

Le dossier des colorants et des additifs alimentaires est fort controversé et tumultueux, compte tenu des effets délétères de plusieurs de ces produits qu'évoque Santé Canada (Santé Canada, 2010) dans une proposition visant à rehausser les exigences relatives aux colorants alimentaires dans le cadre de l'étiquetage des aliments.

Néanmoins, le 16 décembre 2008, l'Union européenne a publié un nouveau Règlement (CE) du Parlement européen et du Conseil sur les additifs alimentaires (no 1333/2008), lequel entrera en vigueur le 20 juillet 2010. Ce règlement exige que la présence des colorants synthétiques jaune soleil (E110), jaune de quinoléine (E104), carmoisine (E122), rouge allura (E129), tartrazine (E102) et ponceau 4 R (E124) soient déclarées sur l'étiquette en y indiquant leur nom usuel ou leur numéro E dans la liste des ingrédients, de même que la mise en garde suivante : « peuvent avoir un effet nuisible sur l'activité et l'attention des enfants » (Santé Canada, 2010)

Dans cette longue liste de colorants et additifs portant le numéro E²³, le dioxyde de titane – utilisé comme colorant blanc, comme support pigmentaire pour d'autres couleurs, comme éclaircissant dans les mélanges pour l'atteinte de pastels ou comme épaississant – semble pour l'instant très populaire en raison de la relative inertie biologique qu'on lui impute (IRGC, 2008). L'EFSA, qui en 2004 s'est donné comme mandat de procéder à la révision de tous les colorants alimentaires ayant été acceptés avant le 20 janvier 2009, a retiré le dioxyde de titane de la liste de révision le 28 avril 2011. Les raisons de ce retrait ne sont pas clarifiées (EFSA, 2014). Si l'argument qui prévaut pour le dioxyde de titane, et qui découle directement de sa présumée inertie biologique, est qu'après de si longues années d'utilisation nous puissions le juger sans danger, il est possible qu'il n'en soit pas de même pour la version nanométrique de cet étonnant composé. En effet, si l'on considère que toutes les propriétés du TiO₂ sont grandement potentialisées au niveau nanométrique et que la recherche et le développement d'applications commercialisables battent leur plein, il est à craindre que le nanodioxyde de titane soit sur une voie rapide d'applications commerciales sans mécanismes d'encadrement public permettant d'assurer la santé des populations et de l'environnement.

²³ Voir le tableau des colorants alimentaires du JECFA, Annexe E

Nous avons vu, antérieurement, que les caractéristiques et fonctions des particules de TiO_2 sont relatives à leur taille et plus exactement à la réactivité de leur surface. Par ailleurs, la définition des nanos est encore sujette à discussion et le repère actuel de 100 nanomètres ou moins, comme élément de définition, demeure objet de débats. En plus des débats sur la forme, la méthode de manufacture elle-même peut causer des variances de taille des particules. Par conséquent, certains produits alimentaires pourraient contenir une proportion de nano TiO_2 allant jusqu'à 30 pour cent du dioxyde de titane contenu dans ces aliments (EFSA, 2009 ; Fabricius, 2011 ; Weir *et al.*, 2012). En l'absence de définitions clairement établies dans le domaine des nanoparticules, et en l'absence d'analyse plus fine selon les composés étudiés, on constate toute la difficulté d'un examen des impacts potentiels sur la santé et l'environnement. Autrement dit, pour un produit qui contiendrait 15 pour cent de particules de dioxyde de titane de moins de 50 nm, 15 pour cent de particules entre 51 et 99 nm et 40 pour cent de particules de 150 nm et moins, quels pourraient être les effets de ces différentes particules, dont certaines sont qualifiées pour l'instant de nanos et d'autres non? Quels sont les mécanismes d'évaluation mis en place dans de tels cas, où seule une proportion des particules est considérée d'ordre nanométrique, ce qui d'ailleurs peut être appelé à changer?

Dans le domaine de l'alimentation, tout comme dans plusieurs domaines ayant trait aux nanos, l'évidence de l'utilisation du TiO_2 est circonstancielle. La plus grande utilisation qui lui serait imputée serait dans les emballages fonctionnels (Díaz-Visurruga *et al.*, 2010). En effet, le dioxyde de titane nanométrique se prêterait bien à la forme, conférant aux emballages alimentaires une protection UV, des capacités antibactériennes et une barrière efficace contre l'oxygène. Or, selon Putzai et Bardocz, il y aurait déjà – en 2006 – suffisamment d'évidence scientifique quant à la cytotoxicité des nanoparticules pour exiger de revoir les évaluations des produits incorporés aux aliments sans avoir fait l'objet de tests d'innocuité appropriés.

Arpad Pustzai and Susan Bardocz note in their review of the health risks of nanoscale food components, nanoparticle versions of the food additives titanium oxide and silicon dioxide are already being used in foods, and have been approved as GRAS (generally recognised as safe) by the US Food and Drug Administration. Yet they argue that there is already sufficient scientific evidence that these nanoparticles are cytotoxic (i.e. toxic to cells), and that they have been incorporated into foods without appropriate safety testing (Pustzai and Bardocz, 2006). (Scrinis et Lyons, 2007)

En dépit de la multitude d'articles scientifiques sur le nanoTiO₂ alimentaire²⁴, et e la fréquence des mentions de son utilisation dans l'alimentation évoquée dans divers ouvrages (Bouwmeester *et al.*, 2009 ; Díaz-Visurraga *et al.*, 2010 ; EFSA, 2009 ; Robinson et Morrison, 2010 ; Sekhon, 2010), il est excessivement difficile d'établir quelles sont les applications présentement sur le marché.

DuPont have also produced a nano titanium dioxide plastic additive – DuPont Light Stabilizer 210. By reducing UV exposure, DuPont claim that their barrier technology will minimize the damage to food contained in transparent packaging (El Amin, 2007).(Scrinis et Lyons, 2010)

Aussi, la compagnie Mars a obtenu un brevet pour des enduits au nanoTiO₂ rendant l'emballage de certaines de ses confiseries plus imperméables à la migration d'oxygène (Beyer *et al.*, 1998). Cet enduit aurait permis d'accroître la durée de vie des produits, mais malgré l'existence du brevet, nous ignorons s'il a été mis en application. Depuis la montée de l'intérêt public pour les nanos, Mars, à l'instar de plusieurs industries a retiré de son site web toute information traitant de l'utilisation

²⁴ Une rapide recherche avec les mots clés « nano TiO₂ food » dans la base de données Science Direct a généré un résultat de 3 253 articles, 291 livres et 46 travaux de référence depuis 1995, le tiers des articles ayant été publiés en 2013.

de nanotechnologies dans ses produits, ce qui ne signifie pas pour autant, comme plusieurs autres firmes, qu'elle ne fait pas de recherche et développement dans le domaine. En effet :

It has been estimated that over 200 companies worldwide are conducting R&D into the use of nanotechnology in engineering, processing, packaging or delivering food and nutritional supplements (Cientifica, 2006; IFST, 2006). While only a handful of food and health food products containing nano-additives are currently available, it has been estimated that over 150 applications of nanotechnology in food may be at different stages of development (Cientifica, 2006). A search of patent databases found more than 460 patent entries relevant to applications of nanotechnology in food or food contact materials (Chaudhry et al., 2007).(FAO/OMS, 2009)

Bien qu'en l'absence de données publiques fiables et transparentes – et en l'absence d'exigence de déclaration obligatoire de la part des firmes – on puisse difficilement savoir avec précision quels sont les produits de telle ou telle firme contenant du TiO_2 ou du nano TiO_2 , certains pointent du doigt l'additif E171 comme vecteur non négligeable de nanoparticules dans l'alimentation humaine, tout spécifiquement celle destinée aux enfants, comme les confiseries.

4.3 Impacts sur la santé et l'environnement

Étant donné les difficultés de catégorisation relevées dans la section 3.1, il semble nécessaire d'appréhender la problématique du TiO_2 /nano TiO_2 conjointement, c'est-à-dire qu'on ne peut les isoler l'un de l'autre dans l'analyse, puisqu'ils ne le sont pas dans le domaine des produits de consommation. À cet effet, certaines considérations d'exposition tiendront compte des deux composés.

4.3.1 Données d'exposition au TiO_2 et au nanodioxyde de titane

En 2010, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) publie sa monographie sur le noir de carbone, le dioxyde de titane et le talc. Cette revue de la

littérature concerne ces trois substances ainsi que les données permettant d'en évaluer le potentiel cancérigène. Les données d'exposition au dioxyde de titane présentées dans ce rapport portent uniquement sur les travailleurs de l'industrie de la production du TiO₂. Le document cite un manque de données relatives à l'exposition provenant des industries utilisatrices – notamment les industries de la peinture, des plastiques, des papiers, des caoutchoucs ainsi que des aliments –, tout en soulignant le faible potentiel d'exposition provenant de ces sources.

Exposure to titanium dioxide in user industries is difficult to estimate and characterize due to the paucity of data. Exposure levels are assumed to be low in the user industries, with the possible exception of workers who handle large quantities of titanium dioxide. (CIRC, 2010)

Ce document a permis la classification du TiO₂ dans le groupe 2B, soit potentiellement cancérigène pour l'humain. Mais de toute évidence, il ne tient compte que des considérations liées à l'exposition professionnelle. Par ailleurs, le contact avec le TiO₂ en milieu de travail et dans l'industrie utilisatrice stipule une exposition presque exclusivement par inhalation et la source primaire se ferait par la manutention de sacs de poudre de dioxyde de titane (CIRC, 2010). Ceci ne couvrirait donc pas l'exposition liée au TiO₂ ni dans l'alimentation, ni dans les cosmétiques, ni dans les objets de la vie courante en contact avec l'humain. Paradoxalement, ce document mentionne l'utilisation du dioxyde de titane alimentaire sans le citer comme source probable d'exposition. Néanmoins, le CIRC et d'autres organismes de recherche publics mettent en évidence un certain nombre de lacunes dans les recherches effectuées²⁵. Premièrement, le CIRC estime que si la voie pulmonaire a été de loin la plus explorée, cela s'est fait au détriment des autres voies d'exposition.

²⁵ CRIC, NIOSH, CDC, Santé Canada, CSST, FAO/OMS, AFSSET, EFSA.

Par ailleurs la majorité des études semblent postuler que la population générale n'est que très peu exposée via diverses voies d'exposition.

La revue de littérature effectuée dans le cadre de ce mémoire n'a permis de trouver que des informations concernant l'exposition professionnelle au dioxyde de titane pigmentaire macrométrique. Les données concernant le TiO_2 alimentaire (E171) sont pour ainsi dire inexistantes. Nous avançons modestement que les mécanismes du GRAS, ainsi que les réglementations permettant une dose journalière acceptable illimitée, ont permis au TiO_2 d'échapper à une modélisation solide de l'exposition des populations liée à la consommation et, conséquemment, des impacts environnementaux qui peuvent en découler. Depuis la publication de la monographie du Centre international de recherche sur le cancer, les États-Unis se sont dotés d'une réglementation qui explicite une différence fonctionnelle entre macro et nano TiO_2 et qui réglementent plus sévèrement les taux de poussière ultrafine « NIOSH recommends exposure limits of 2.4 mg/m³ for fine TiO_2 and 0.3mg/m³ for ultrafine (including engineered nanoscale) TiO_2 » (NIOSH, 2011).

Dans le cas du nanodioxyde de titane, des modélisations sur l'exposition sont disponibles. Le nano TiO_2 est utilisé depuis 10 ans déjà et il constitue l'un des composés les plus vastement répandus du domaine des nanotechnologies. Les voies d'exposition découlant de l'industrie du nano TiO_2 ainsi que de ses dérivés ont été bien catégorisées dans un rapport substantiel sur le cycle de vie du nano TiO_2 , rédigé par le *Scientific, Technical, Research, Engineering and Modeling Support (STREAMS)* de l'*Environmental Protection Agency* aux États-Unis (EPA environnement, 2010). Ce rapport offre une approche globale sur les considérations environnementales liées à l'utilisation du nanodioxyde et sur les considérations sanitaires incluant les voies d'exposition au composé nano TiO_2 . Selon ce rapport, les travailleurs de l'industrie du nanodioxyde seraient le segment de population le plus exposés par voie d'inhalation, tel que l'avait conclu la monographie du CIRC. Par

contre, le rapport de l'EPA souligne que la population générale ferait face à une bien plus grande variété de sources d'exposition, lesquelles comprennent les enduits de surface autonettoyants et antibactériens de même que les écrans solaires.

General population exposures may result from nano-TiO₂ in surface waters, groundwater, soil, and air. Nano-TiO₂ in surface waters and groundwater may transport into drinking water supplies. The subsequent transport of nano-TiO₂ from the drinking water supply into the delivered drinking water depends on the fate and transport of nano-TiO₂ within the drinking water plant.(EPA environnement, 2010)

Ce rapport, à l'instar de celui du CIRC, ne mentionne pas d'autres voies d'exposition que l'eau liée à l'alimentation. D'autres études ont cependant tenté de modéliser l'exposition de la population générale au nanodioxyde de titane provenant de l'alimentation et des cosmétiques. En 2010, Alex Weir et son équipe publient, dans la revue scientifique *Environmental Science & Technology*, un article sur la présence de nanodioxyde dans la nourriture et les produits d'usage personnel. Bien que les enfants pourraient déjà constituer une partie significative de la population exposée au nanodioxyde de titane, notamment via les crèmes solaires²⁶, cet article fait état d'un taux exposition plus élevé que les autres segments de population pour les enfants de moins de 10 ans, et ce, à travers non seulement les écrans solaires, mais aussi l'alimentation.

A Monte Carlo human exposure analysis to TiO₂ through foods identified children as having the highest exposures because TiO₂ content of sweets is higher than other food products and that a typical exposure

²⁶ Au cours des dernières années, les gouvernements, les médecins et notamment les dermatologues insistent sur l'importance d'assurer une bonne protection solaire pour éviter les cancers de la peau. Cette mise en garde est tout particulièrement destinée aux jeunes enfants et elle est largement relayée par les pédiatres et autres spécialistes de la petite enfance. Par ailleurs la suspicion grandissante face aux produits chimiques pousse un nombre croissant de consommateurs vers l'utilisation d'écrans solaires issus de sources minérales dites « naturelles », soit l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane.

for a US adult may be on the order of 1 mg Ti per kilogram body weight per day. (Weir *et al.*, 2012)

Alors que le rapport du CIRC indique que « No significant exposure to titanium dioxide is thought to occur during the use of products in which titanium dioxide is bound to other materials, such as in paints », cette affirmation ne tient pas compte d'une exposition possible via la dégradation des enduits de surface contenant du dioxyde de titane (phénomène qui, observé antérieurement avec les peintures au plomb, touchant particulièrement les enfants, semble encore très peu étudié). La *National Nanotechnology Initiative* aux États-Unis souligne l'importance d'approfondir les recherches sont en cours en ce sens.

Research is needed to characterise occupational and consumer exposures resulting from repeated use (e.g., abrasion and strain) and reasonable foreseen misuse conditions and accidents (e.g., breakage and combustion). Some initial work has been done to determine how abrasion can cause the release of titanium dioxide and silver nano particles from substrates, but more work is needed to address this potential exposure scenario. (NNI, 2011a)

S'il est indéniable que l'humain est exposé au quotidien à plusieurs sources de dioxyde de titane et de nanodioxyde de titane, cette exposition n'est préoccupante que si l'innocuité de ce composé dans ses deux formes est mise en question.

4.3.2 Les impacts du nanodioxyde de titane sur la santé humaine

Les impacts du dioxyde de titane macrométrique, utilisé de longue date, sur la santé humaine et l'environnement sont répertoriés dans la littérature scientifique (EPA environnement, 2010 ; EPA water and sunscreen, 2010 ; SCCS *et al.*, 2013) bien que les analyses mentionnées antérieurement mériteraient d'être revues à la lumière des données les plus récentes. Les lacunes en matière sont également bien établies,

notamment celles concernant les voies d'exposition²⁷. La revue de littérature en toxicologie sur le TiO₂ et le nano TiO₂ mériteraient en soi un solide travail d'analyse, ce qui dépasse largement nos compétences en toxicologie et la portée de ce mémoire, dont l'objectif premier est la mise en lumière des ramifications de l'utilisation du nanodioxyde de titane et de sa production au Québec. Par conséquent, seul un résumé rapide des derniers développements en ce qui concerne le TiO₂ macrométrique et la santé humaine sera effectué.

Compte tenu de son ubiquité, la toxicité potentielle du dioxyde de titane est une question préoccupante. De la construction des villes, des voitures, des habitations aux objets de la vie courante tels les plastiques, les papiers et les textiles, aux produits médicaux et d'usage personnel jusqu'à la nourriture, le dioxyde de titane fait partie intégrante de la vie moderne. Comme nous l'avons vu dans la section 4.3.1 sur les données d'exposition au TiO₂ et au nanoTiO₂, en 2006, le CIRC, suite à une revue de littérature scientifique sur la toxicologie du TiO₂ macrométrique, le classe au sein du groupe 2B, soit *potentiellement cancérigène pour l'Homme*. Par contre, les données ayant mené à ces conclusions portent presque exclusivement sur la voie d'exposition par inhalation. Une étude de 65 jours sur les effets d'une exposition à 1% et 2% de concentration de TiO₂ alimentaire, sur 18 rats montre :

The results indicated that TiO₂ resulted in a significant decrease in body weight gain, sperm motility percent, sperm cell concentration, sperm viability and serum testosterone level. While, a significant increase in sperm abnormalities, serum nitric oxide (NO), hepatic superoxide dismutase (SOD), glutathione reductase (GR) enzyme activities and malondialdehyde (MDA) concentration were recorded. (EL- Sharkawy, Hamza et Abou-Zeid, 2010)

²⁷ Selon les documents de l'EPA, il existerait des manquements dans les données au niveau des études épidémiologiques, études des interactions avec les enduits, études des diverses formulations, études des autres voies d'exposition, études de formes cristallines individuelles et dans plusieurs types de ratios, etc.

Une autre étude, menée dans le cadre d'une administration orale d'une dose unique de dioxyde de titane pigmentaire à forte concentration – 5g/kg de poids corporel – sur 40 souris sur une période de deux semaines, semble montrer un effet sur le foie et le cerveau (Wang *et al.*, 2007).

Il est important de noter à nouveau que, comme le rapport du CIRC l'a souligné, les données concernant l'additif alimentaire E171 ne sont pas prises en considération. L'absence d'analyse de cet additif dans les composés alimentaires est également observable concernant le TiO₂ et le nanoTiO₂ dans le domaine des cosmétiques. Or, comment prétendre à l'innocuité du dioxyde de titane si ces travaux d'évaluation ne sont pas menés?

Le nanodioxyde de titane, relativement nouveau et dont les propriétés intéressent les domaines des technologies de pointe, de la remédiation environnementale, et du traitement des eaux usées, a fait l'objet de travaux de recherche et développement. Les questions sur son innocuité ont généré un certain nombre d'études toxicologiques (Chang *et al.*, 2013). Cependant, la majorité des études ont été réalisées à l'aide du dioxyde de titane anatase P25, généralement utilisé à des fins de photocatalyse dans la recherche en laboratoire. La recherche s'est donc peu penchée sur les interactions avec les enduits courants du nanodioxyde, enduits qui sont pourtant appliqués largement pour peaufiner ses propriétés²⁸ (CIRC, 2010), ainsi que sur les différents ratios rutile/anatase, les tailles variables et la méthode de synthèse. Par ailleurs, très peu d'études portent spécifiquement sur l'additif alimentaire E171 qui est largement diffusé et qui comporte une proportion de particules se situant à l'échelle nanométrique (Weir *et al.*, 2012). Vu la quantité astronomique de formulations

²⁸ Il est question de potentialiser l'effet photocatalytique ou de le mitiger (dans le cas des crèmes solaires et de toute la panoplie des écrans UV)

possibles, il semblerait que la recherche soit largement insuffisante pour attester de l'innocuité du nanoTiO₂.

it should be noted that from a toxicological perspective, two different nanoparticle-types containing titanium dioxide as their "core" may not have the same or even similar hazard potentials. There can be differences in crystal structures (anatase vs. rutile), surface reactivity, aggregation status, particle size distribution, surface area as well as surface coatings (Warheit *et al.*, 2008 Traduction libre)

Comme nous l'avons déjà vu, les études menées dans le domaine du nanodioxyde ont été réalisées à l'aide de nanodioxyde photocatalytique pur (sans enduits de surface). En outre, ces recherches de toxicité aigue ont été conduites sur le modèle animal, généralement des souris, des rats, parfois des hamsters et un cochon, dans un contexte de toxicité aigüe. Menées sur une période maximale de 4 mois, ces études ont privilégié trois voies d'exposition : respiratoire, orale et cutanée. Elles concluent principalement que le domaine de l'utilisation du nanodioxyde de titane et ses impacts est un domaine où la recherche doit progresser pour atteindre un niveau de connaissances suffisant.

The body of information reviewed for this report suggests that the application of nano-TiO₂ and its subsequent impacts on the environment is a growing area of research and it is generally recognized the affects need to be further studied and better understood by the scientific community. (EPA environnement, 2010, p. 3-10)

Les études sur la toxicité par voie respiratoire sont de loin les plus nombreuses et le plus variées en termes de types de composés utilisés. Étant donné l'état plus avancé de la recherche sur l'inhalation de nanoTiO₂ (EPA environnement, 2010) et étant donné que les autres voies d'exposition ont été très peu explorées, tel que souligné au point 4.3.1, et finalement considérant que ce mémoire se concentre plus

spécifiquement sur les applications alimentaires et cosmétiques du nanodioxyde, nous nous concentrerons sur les données toxicologiques orales et cutanées.

Selon l'EPA, le risque de pénétration du nanodioxyde est presque inexistant lorsque la peau en santé. Par contre puisque les conditions d'expérimentations contrôlées évacuent certains facteurs pouvant se manifester sur le terrain, le rapport souligne l'importance de pallier à l'inexistence de données sur les peaux en torsion, brûlées, blessées ou compromises d'autres façons. Alors que des recherches sur la pénétration de certains nanomatériaux (fullerènes d'amino-peptides, points quantiques) sur les peaux blessées existent, aucune étude de ce type et effectuée avec du nanoTiO₂ n'a pu être recensée (EPA water and sunscreen, 2010, p.69).

En 2010, selon l'EPA seulement trois études significatives sur la voie d'exposition orale avaient été publiées, la première étude était destinée à fournir de l'information de base sur des critères de risques. Les deux autres études ont permis de mettre en évidence un certain nombre de sites de bioaccumulation. La première étude en 2007 a procédé à l'administration à des souris de trois types de particules de TiO₂, deux rutilés à l'échelle nanométrique et une anatase à l'échelle macrométrique, en une seule dose massive (5 g/kg de poids). Les résultats ont montré non seulement que les organes principalement affectés étaient le foie, la rate les reins et le cerveau, mais que les effets étaient dépendant du sexe du sujet, et ce à la fois par la forme macrométrique et nanométrique.

Similarly, in this study, we did not observe the significant difference or trend on the size-dependent toxic effects for TiO₂ particles. However, the gender-dependent effects were obvious after exposure to TiO₂ particles. (Wang *et al.*, 2007)

La troisième étude recensée par l'EPA en 2010 menée en deux parties, a consisté à administrer oralement du P25 durant 5 jours à des souris et durant 10 jours à des

souris gestantes (Trouiller *et al.*, 2008, repris par : EPA water and sunscreen, 2010). Bien que les doses utilisées pour cette recherche soient très élevées, les résultats ont non seulement relevé la génotoxicité et la clastogénicité du nanoTiO₂ par voie orale, mais également un effet toxique multigénérationnel :

This study showed not only genotoxicity and clastogenicity, but also multi-generation effects of photocatalytic nano-TiO₂ through oral exposure. Although the concentrations investigated in this study are very high, the suggested modes of action and effects of exposure during pregnancy are noteworthy, particularly for photocatalytic nano-TiO₂. (EPA water and sunscreen, 2010)

En plus des effets intergénérationnels et de l'évidence concernant l'accumulation duTiO₂ nanométrique et possiblement aussi macrométrique dans les organes, particulièrement ceux jouant un rôle de filtration comme le foie le pancréas et les reins, quelques études pointent vers un potentiel stress oxydatif au cerveau²⁹, une dérégulation du fonctionnement du système nerveux central et de la barrière hématoencéphalique³⁰ (Ramsden *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2008 ; Ze *et al.*, 2014b ; Ze *et al.*, 2014a). Le potentiel de translocation du nanoTiO₂ est bien établi, il voyage vers le cerveau, les poumons, le sang et les ganglions lymphatiques (EPA water and sunscreen, 2010, p.66).

Enfin, le rapport du *Scientific Committee on Consumer Safety* (SCCS) de l'Union européenne en est venue à la conclusion que hormis les considérations liées au manque de données ne permettant pas d'en arriver à des conclusions fermes certaines formes de nanoTiO₂ devraient être considérées génotoxiques :

²⁹ Souris, rat, truite arc-en-ciel

³⁰ Souris et *InVitro*

Some TiO₂ nanoparticles have been shown to be able to damage DNA and should be considered genotoxic. However as negative results have also been reported, the current evidence in relation to potential genotoxicity of TiO₂ nanomaterials is not conclusive. (SCCS *et al.*, 2013)

4.3.3 Les répercussions environnementales de l'utilisation du nanoTiO₂ dans l'alimentation et les cosmétiques

Les répercussions potentielles des nanotechnologies sur l'environnement, qui inquiètent plusieurs groupes écologistes et citoyens, font l'objet d'un nombre croissant de publications scientifiques (Kahru et Dubourguier, 2010 ; Warheit *et al.*, 2008). Tel que souligné dans l'introduction et le premier chapitre de ce mémoire, certaines des propriétés qui confèrent aux composés nanométriques un attrait scientifique, technologique et commercial, tiennent en effet à leur réactivité accrue dans l'environnement, d'où certaines inquiétudes. Cependant, force est de constater que l'analyse approfondie des mécanismes complexes d'action dans les organismes vivants et dans l'environnement des divers types de nanoparticules et nano-objets n'en est encore qu'à ses débuts.

Comme ce mémoire se concentre sur l'utilisation du nanodioxyde de titane dans l'alimentation humaine et les cosmétiques, ce chapitre portera essentiellement sur les risques sanitaires et environnementaux du nanoTiO₂ et sur les premiers résultats qui nous invitent à une certaine vigilance. Comme nous l'avons vu plus haut, les utilisations du nanoTiO₂ sont multiples, autant de produits contenant du nanoTiO₂ dont les effets potentiels sur l'environnement et sur la santé sont forts diversifiés.

Après avoir abordé dans la section 3.2.2 du chapitre III, les effets sur l'environnement de la production du TiO₂ macrométrique et de l'ilménite sur les écosystèmes, ce chapitre porte sur les répercussions potentielles liées à la production et à la consommation du nanoTiO₂. Il est toutefois important de noter que faute de pouvoir

mener une véritable caractérisation des impacts environnementaux potentiels liés à l'utilisation du nanoTiO₂, ce qui déborderait largement le cadre de ce mémoire, notre analyse s'appuie entre autres sur deux importantes revues de littérature menées en 2010, présentant un travail de synthèse des répercussions attendues suite à l'utilisation du nanoTiO₂ dans l'alimentation humaine et les cosmétiques.

Ces deux rapports détaillés et complémentaires, à savoir le *State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters* et le *Nanomaterials case studies: Nanoscale Titanium Dioxide in Water Treatment and Topical Sunscreen* ont été publiés en 2010 par l'*Environmental Protection Agency* (EPA). Ils avaient alors pour objectif d'une part :

... to assist in the assessment of potential environmental and human health risks associated with nano-TiO₂ by conducting a state-of-the-science literature review to compile known information regarding the production, use, distribution and disposal of nano-TiO₂ through its entire life cycle. (EPA environnement, 2010, p. 2-1 [12])

Et d'autre part :

... to identify systematically what is known and what needs to be known about nano-TiO₂ to conduct an adequate assessment of nano-TiO₂ in the future. The goal is not to provide an actual CEA or to state conclusions regarding possible ecological or health risks related to nano-TiO₂, but to enable decisions on prioritizing research that would support future efforts to provide the input to policy and regulatory decision-making. (EPA water and sunscreen, 2010, p. 3-1 [22])

Ces travaux visant à faire état de la littérature pour aider à l'évaluation et à l'établissement des priorités de recherche et de politiques de régulation relatives aux impacts potentiels sur la santé et l'environnement s'appuient sur des milliers d'articles scientifiques et de nombreux documents de la littérature grise, composée

notamment de documents des politiques publiques et d'ONG. D'entrée de jeu ces deux rapports soulignent de lourdes lacunes, et dans certains cas, une absence totale de données concernant les compagnies productrices et utilisatrices de nano dioxyde de titane et concernant également les quantités produites et les méthodes de fabrication. L'EPA souligne également l'absence d'information concernant les méthodes de caractérisation des nanotechnologies en général, informations qui permettraient de procéder à un échantillonnage et à des analyses standardisées des impacts. Comme cette revue de littérature de l'EPA vise à servir de point d'appui à la recherche relative à l'évaluation du risque environnemental et sanitaire de l'utilisation du nanoTiO₂, les auteurs de ces rapports ont clairement souligné que la compréhension actuelle du transport et du devenir du nanoTiO₂ dans l'environnement est insuffisante (EPA environnement, 2010).

L'utilisation du nanodioxyde de titane a des impacts à des échelles variables sur les trois grandes routes de contamination potentielle de l'environnement soit l'eau, l'air et les sols. Le nanotitane, plus encore que le dioxyde de titane macrométrique, est un composé généré sous forme de poudre dans des usines, qui a un potentiel de pollution de l'air à l'intérieur et à l'extérieur des lieux de production. Par ailleurs, cette production entraîne des déchets solides et liquides en mesure de se retrouver dans les cours d'eau et les sites d'enfouissement avoisinants, la première source de contamination environnementale demeurant l'industrie productrice.

Les données relatives à la présence de particules ultrafines de dioxyde de titane ont mené, comme nous en avons déjà discuté, le *National Institute for Occupational Health and Safety*, à changer ses lignes directrices concernant les quantités acceptables de particules nanométriques de titane en milieu de travail. Toutefois, nous avons encore très peu de données disponibles sur les pratiques de gestion des déchets industriels dans le secteur de la production du nanoTiO₂. En outre, comme les infrastructures et les méthodes de production diffèrent d'une compagnie à l'autre, il

est alors encore plus difficile d'estimer les impacts potentiels dans les cours d'eau, les aquifères et les sols avoisinants.

Tableau 4.2 Traitement des déchets industriels issus de la production du nanodioxyde de titane

Table 6-1. Summary of Process Releases of Nano-TiO₂ to Environmental Media During Manufacturing

| Potential Environmental Media ¹ | Daily Release Rate (wt% of daily through-put) ¹ | Release Frequency (days/year) ¹ | Activity | Potential Engineering Controls ² | Release Basis ¹ |
|--|--|--|---|--|---|
| Air (non-captured emissions); Water or Incineration or Landfill (captured emissions) | 0.5% | 250 | Transferring solid nano-TiO ₂ from product collector to packaging mechanism. | Automatic packing machines. Dust collectors. Baghouse with 99.98% efficiency. 0.02% to air. 99.98% to water or landfill | EPA/OPPT Dust Emissions from Solids Transfers Model estimates 0.5% of the solids transferred are released as dust emissions to uncertain media. |
| Water (non-captured aqueous releases); Incineration or Landfill (captured aqueous releases or solid or hazardous waste) | 1% | 250 | Cleaning solid nano-TiO ₂ residuals (powders) in process vessels. | On-site wastewater treatment with flocculation. 99.3% removal efficiency 99.3% to landfill / recycle. 0.7% pass through to surface water. | EPA/OPPT Solid Residuals in Process Vessels Model estimates 1% residual in process vessels. |
| Incineration or Landfill | 1% | 250 | Cleaning or discarding lining from product collector container | Landfill | EPA/OPPT Solid Residuals in Transport Containers Model estimates 1% residual remains in emptied containers. |

¹ Values estimated using EPA/OPPT models

² Data obtained from DuPont's NMSP submission³

(EPA environnement, 2010)

Comme le souligne le rapport de l'EPA, ces techniques ne sont pas nécessairement applicables à d'autres types de fabrications et d'installations.

Actual industrial practices employed by individual manufacturers are uncertain. Therefore, the release estimates and environmental media presented in Table 6-1 are based on EPA Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPT) conservative models that are used when site-specific data are not available. (EPA environnement, 2010, p. 6-1 [58])

Selon les données du tableau ci-haut concernant la firme DuPont, les rejets des déchets de nanodioxyde de titane dans les cours d'eau avoisinants, auraient été de 1 pour cent du nanoTiO₂ produit au cours de chacun des 250 jours de production. Or, comme les données de production du nanoTiO₂ et du TiO₂ sont confidentielles, on

ignore les quantités totales auxquelles équivalent réellement ce pourcentage de déchet. Certes, le rapport de l'EPA fait aussi état de données additionnelles concernant les industries utilisatrices également à même de générer des rejets, notamment lors de la manutention de la poudre, du nettoyage des appareils servant à faire les produits contenant du nanoTiO₂, lors du traitement des déchets sur le site, mais aussi lors du transport du nanotitane par camion, voie ferrée, bateau et avion.

De façon générale, l'industrie est probablement l'une des principales sources de rejet environnemental du nanoTiO₂. Toutefois, étant donnée l'ubiquité de ce composé dans les produits de consommation courante, les impacts environnementaux liés à l'utilisation de ces produits ne peuvent être considérés comme étant négligeables. En effet le nanoTiO₂ serait principalement rejeté dans les eaux de surface par la consommation et le lavage subséquent des produits dans lesquels on les retrouve : ainsi le nettoyage des cosmétiques et des crèmes solaires, la dilution de crèmes solaires lors de la baignade, le lavage de vêtements aux propriétés antibactériennes liés au nanoTiO₂, ainsi que le lavage d'enduits de surface autonettoyants et antibactériens, de filtres à eau et de purificateurs d'eau. L'entrée du nanoTiO₂ dans les systèmes de traitement des eaux usées municipales, suite à l'usage de crèmes solaires et de cosmétiques, utilisé par un segment significatif de la population, exige une réflexion approfondie sur sa présence potentielle dans l'eau brute traitée par les réseaux municipaux pour fournir l'eau potable des villes. C'est du moins, ce que laissent croire les rapports de l'EPA, décelant une accumulation de nanoTiO₂ dans les usines de filtration des eaux potables et de traitement des eaux usées (Kiser *et al.*, 2009).

Les sites d'enfouissements constituent une autre source non négligeable de contamination, une très grande quantité de contenants cosmétiques, alimentaires, et d'emballages incorporant un protecteur UV ou un résidu de nanotitane sont jetés et enfouis chaque année. Alors que la principale route de contamination potentielle

demeure celle de l'eau, très peu de recherches se sont intéressées au devenir du TiO_2 dans l'environnement aquatique en dehors des laboratoires.

Although many studies have demonstrated the potential to use the photocatalytic properties of nano- TiO_2 in biocidal applications, including wastewater treatment (Chen and Ray, 2001; Han et al., 2009; Khataee et al., 2009; Rincon and Pulgarin, 2003; Wang et al., 2008; Watlington, 2005; Xu et al., 2009), data on the fate of nano- TiO_2 in actual wastewater treatment facilities are scarce. The Water Environment Federation released a report including the behaviors and effects of nanomaterials in wastewater treatment, although very few studies were on nano- TiO_2 . (EPA water and sunscreen, 2010, p. 3-2 [47])

Le potentiel de dispersion du nano TiO_2 dans l'eau est lié à plusieurs facteurs, dont la taille des particules, le pH de l'eau, la structure minérale (anatase ou rutile) du titane et la présence, ou non d'un enduit de surface. Un facteur additionnel à considérer dans une réflexion sur le potentiel du nano TiO_2 dans l'environnement est la présence ou non de lumière UV « UV radiation is well known to increase the toxicity of nano- TiO_2 » (EPA water and sunscreen, 2010, p. 6-10 [148]). Tel que mentionné dans la section 4.2.1, la prémisse de l'utilisation du nano TiO_2 à titre d'antibactérien et d'autonettoyant repose sur les hydroxyles libres générés par la photocatalyse du nano TiO_2 , ce qui peut avoir alors des impacts oxydatifs sur l'environnement.

Si le nano TiO_2 , intégré à des cosmétiques, se retrouve principalement sous forme de déchets dans l'eau, soulignons que le traitement des eaux usées génère également des déchets solides qui sont souvent utilisés comme fertilisants agricoles ou sont rejetés dans des sites d'enfouissement, ce qui s'ajoute aux rebuts domestiques pouvant contenir des résidus de TiO_2 nanométriques. Peu d'études ont été menées sur le sujet, mais elles pointent vers une grande mobilité du nanotitane dans les sols :

These results suggest that nano- TiO_2 particles and aggregates of nanoparticles in a stable dispersion might be highly mobile in the

subsurface over a wide range of conditions(Dunphy Guzman et al., 2006, cité par EPA water and sunscreen, 2010).

La présence du nanoTiO₂ dans l'environnement, résulte donc à la fois des industries productrices, utilisatrices et de la consommation de produits contenant du nanodioxyde de titane. Ce composé se retrouve alors dans l'eau et dans les sols augmentant d'autant les sources d'exposition potentielles au nanotitane. Si l'on tient compte des risques toxicologiques et des propriétés photocatalytiques du nanoTiO₂ ainsi que de sa forte présence dans de nombreux produits de consommation, l'examen attentif des risques sanitaires et environnementaux associés au nanoTiO₂ devrait figurer, pour les pouvoirs publics, parmi les priorités de santé des êtres humains et de celle des écosystèmes.

CONCLUSION

Le nanodioxyde de titane s'est établi comme un composé prometteur, versatile, utile et ubiquiste et s'inscrit dans la foulée de la commercialisation intensive des nanotechnologies. Ses propriétés surprenantes, à la fois à titre de photocatalyste et d'écran UV, l'ont propulsé dans des domaines aussi variés que l'électronique, le domaine médical, la construction, la remédiation environnementale, la purification de l'eau ainsi que dans les vêtements, produits nettoyants, cosmétiques, emballages alimentaires et même certains aliments.

L'absence généralisée de déclaration obligatoire dans le domaine des nanotechnologies – à une ou deux très récentes exceptions près, dont la France – ainsi que les restrictions substantielles d'accès à l'information rendent impossibles pour l'instant la compilation et l'analyse des données globales de production et d'utilisation du nanodioxyde et du dioxyde de titane. Toutefois, dans la foulée du registre R-nano, mis en place en France depuis 2013, près d'une dizaine de registres nationaux sont envisagés, alors que la Commission européenne amorce une « consultation entre avril et juin sur la mise en place d'un registre européen des produits contenant des nanomatériaux commercialisés en Europe »³¹. Il est donc fortement souhaitable que de tels outils soient mis en place en Amérique du Nord et ailleurs dans le monde.

³¹<http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=DeclarationObligatoireNanoFrance#EffetTachedHuile>. Consulté le 16 novembre 2014.

L'objectif de ce mémoire était de dresser un portrait du dioxyde de titane nanométrique utilisé dans l'alimentation humaine et les cosmétiques. Pour tenir compte de la complexité et éclaircir certaines facettes du domaine du nanoTiO₂, les considérations liées à l'utilisation du dioxyde de titane macrométrique dans les mêmes champs d'applications ont dû être incluses dans ce travail. En premier lieu, ce mémoire expose les propriétés physiques et chimiques du TiO₂ et du nanoTiO₂, soulignant l'intérêt de la recherche dans nombre d'applications sanitaires et environnementales.

De façon générale, ce travail souligne une présence abondante de TiO₂ et nano TiO₂ dans les produits de consommation. Alternativement, la revue de littérature met en lumière un manque important d'information à tous les niveaux de la chaîne de production et d'utilisation du dioxyde de titane. Ensuite, l'utilisation de ce composé n'étant pas réglementée, un portrait clair de l'étendue de ses applications peut difficilement être brossé. En outre, si la quantité d'études toxicologiques augmente, il existe tout de même une lacune importante au niveau des voies d'exposition. Finalement, ce travail a permis de mettre en lumière la part du Québec dans une industrie mondiale qui évolue dans le secret industriel et dont les retombées financières font ombre aux dangers potentiels de son utilisation.

En tentant de clarifier la nature du composé et de ses utilisations multiples, nous nous sommes heurtés à deux obstacles majeurs. Le premier fut la difficulté de circonscrire la question du nanodioxyde. Tel que mentionné au fil des pages, il y a souvent confusion entre le nanoTiO₂, le TiO₂, les types de structures cristallines, à savoir le rutile et l'anatase, et les différents effets de ces structures sur la santé et l'environnement.

Ce problème de clarification de l'objet de recherche nous a obligés à élargir le champ d'investigation de ce travail pour y inclure des considérations liées à la production et à l'utilisation du dioxyde de titane macrométrique, dont rappelons-le environ le tiers

est de taille nanométrique. Cette prise en compte nous a permis de mettre en lumière la participation assez peu connue, bien que non négligeable, du Québec dans cette industrie mondiale, ce qui devrait constituer un argument supplémentaire pour mettre en place un registre de type R-nano, comme en France.

La deuxième difficulté rencontrée a été celle du manque d'information précise et claire concernant l'industrie. Alors que certains acteurs majeurs dans la production du dioxyde de titane ont pu être identifiés, leur réel pouvoir de production n'a pu être mesuré. Les quantités d'extraction de matières premières, de production du nanodioxyde de titane, des méthodes utilisées pour le générer et, encore une fois, du type de structure cristalline produite ne sont pas des informations disponibles au public. Le secret qui plane autour de la chaîne de production du nanoTiO₂ se répercute sur les industries utilisatrices. Puisqu'il n'existe aucune norme de déclaration obligatoire et d'étiquetage des produits nanos, il est difficile, voire même impossible, dans certains cas, de savoir quel type de dioxyde ou de nanodioxyde est utilisé dans un produit donné; une barrière qui pourrait être facilement levée.

Bien qu'il existe encore des débats sur la définition même des nanos, dans le cas des crèmes solaires, par exemple, une approche plus large et mieux intégrée pourrait contribuer à une évaluation plus rigoureuse comme le souligne le rapport *Risk Governance of Nanotechnology Applications in Food and Cosmetics* de l'*International Risk Governance Council* (IRGC).

It could be helpful to reconsider the SCENIHR recommendation for a systematic characterisation and assessment of nanomaterials in terms of their typical properties such as coalescence, agglomeration, aggregation, degradation and solubility [SCENIHR, 2007]. Safety, health and environmental concerns could then be assessed on the basis of a full set of criteria, including the formulation of the material in question. This would permit a case-by-case approach in which all relevant factors, not just particle size, were considered. (IRGC, 2008)

L'utilisation massive du dioxyde de titane macrométrique, dont la perception générale d'innocuité, alimentée en premier lieu par son utilisation de longue date (voir chapitre II), en a permis l'application à une multitude de domaines allant des produits d'usage courant, aux vêtements, à l'alimentation, aux cosmétiques, aux produits d'hygiène personnelle et aux revêtements de surface. Ces usages du dioxyde de titane macrométrique auraient facilité l'entrée du nanodioxyde de titane dans ces mêmes marchés, sans évaluation préalable.

Le travail de recherche effectué dans la littérature a en effet permis de relever que la recherche sur la nocivité potentielle de ce composé à la fois sur l'humain et sur l'environnement est encore très limitée, comme nous l'avons vu à plusieurs reprises dans les chapitres II, III et IV. La commercialisation du nanodioxyde de titane, qui date d'environ 10 ans, a soulevé des questions quant à son innocuité. Comme certaines recherches pointent vers leur potentiel toxicologique, des mécanismes d'encadrement commencent à être mis en place (voir NIOSH, chapitre IV).

Comme nous avons pu le voir au chapitre II et IV, les quantités de production d'ilménite, de dioxyde de titane et de nanodioxyde de titane relèvent du secret industriel et seules des informations très générales liées aux transactions d'importation et d'exportation internationales de ces substances sont accessibles. Ces informations excluent toute production destinée au marché national, qui devient alors impossible à évaluer. Il est donc question ici d'un pan complet d'une industrie de production qui se développe alors que les pouvoirs publics et la population générale ne sont pas en mesure d'en évaluer la portée. La littérature gouvernementale (Statistique Canada, 2013a ; USGS, 2012) relève régulièrement l'incapacité d'évaluer la capacité de production réelle d'une usine ainsi que ses méthodes de production et de gestion des déchets.

Ceci remet en question la volonté des pouvoirs publics de mettre en œuvre des mécanismes d'évaluation rigoureux et de réglementation adéquats non seulement

pour le nanodioxyde de titane, mais également pour l'ensemble des nanotechnologies. En effet, alors que les produits nanos se multiplient sur le marché, le Canada ne s'est toujours pas doté d'un système d'encadrement réglementaire clair et spécifique aux nanotechnologies et semble dominé par une volonté d'investissement massif, de développement et de compétitivité (Maniet, 2010. p.43).

Dans le cadre de cet effort, les ministères et organismes fédéraux de réglementation élaboreront un plan pour s'assurer que les produits, services et technologies de la biotechnologie, de la nanotechnologie... sont réglementés de façon responsable et en temps opportun, en tenant compte des références en matière de rendement et des meilleures pratiques internationales. (Gouvernement du Canada, 2007. Repris par ; Maniet, 2010)

Bien que ce discours date de plus de sept ans, force est de constater que dans les faits très peu de développements réglementaires concrets ont été élaborés depuis. En effet, cette volonté d'investissement massif semble toujours bien vivante! À titre d'exemple, le 4 mars 2011 un communiqué du Gouvernement fédéral du Canada faisait la promotion de la mise en marché rapide des nanotechnologies. « Le gouvernement du Canada rehaussera la capacité de l'industrie... des micro et nanotechnologies à transformer des innovations en technologies immédiatement commercialisables. » (DEOC, 2011).

Pour terminer, le dioxyde de titane et le nanodioxyde de titane peuvent avoir un potentiel bénéfique, par exemple, pour la remédiation environnementale, la filtration d'eau (chapitre IV) ou l'amélioration et la diversification de l'approvisionnement énergétique (chapitre III), mais seulement si les pouvoirs publics pallient le vide réglementaire dans lequel évoluent le TiO_2 et le $nanoTiO_2$. Il est impératif d'assurer un accès à des informations spécifiques et précises qui permettront à leur tour une évaluation du risque posé par l'industrie productrice et utilisatrice de ces substances, ainsi que des risques menaçant la santé de la population et de l'environnement. Il

importe également de mettre en place des mécanismes permettant une meilleure compréhension des ramifications d'une utilisation massive de ces composés et d'investir non seulement dans la recherche toxicologique et écotoxicologique, mais également dans la recherche sur les effets. Et finalement, nous devons prendre exemple sur l'Europe et assurer que le nanodioxyde soit systématiquement étiqueté dans l'alimentation, les emballages et les cosmétiques afin de permettre au consommateur de prendre des décisions éclairées.

APPENDICE A

TABLEAU ISSU DE LA BASE DE DONNÉES DU COMMERCE
INTERNATIONAL DES MARCHANDISES (CICM)

Données issues de Statistiques Canada - base de données sur le commerce international canadien de marchandises | Adresse web: <http://www5.statcan.gc.ca/cans-cim/cim-e-scans?lang=fr>
 Date de révision: 2013-12-06
 Métrique: Titres, Exemple de titres (noté d'ici sous l'entête: Exemple de titres, TIC2, Unité)

261400 Métaux de titane et leurs concentrés

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 25 820 300 | 17 615 300 \$ | 28620 | 52 925 \$ | 310840 | 63 422 \$ | 91080740 | 11 185 304 \$ |
| 1 | États-Unis | 25 820 300 | 17 615 300 \$ | 28620 | 52 925 \$ | 310840 | 63 422 \$ | 91080740 | 11 185 304 \$ |

282300 Oxydes de titane

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 15 610 | 123 152 \$ | 76189 | 314 625 \$ | 61 372 | 209 096 \$ | 29636 | 83 406 \$ |
| 1 | États-Unis | 2 000 | 71 309 \$ | 70103 | 293 788 \$ | 29723 | 108 440 \$ | 24443 | 68 858 \$ |
| 2 | Venezuela | 10 000 | 42 103 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |
| 3 | Luxembourg | 2 156 | 5 040 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |
| 4 | Corée du Sud | 1 362 | 3 454 \$ | 554 | 1 732 \$ | 23 | 74 \$ | 0 | 0 \$ |
| 5 | Inde | 392 | 1 246 \$ | 143 | 436 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |

326111 Contraintes en poids 90 % ou plus de dioxyde de titane

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 50 951 378 | 170 121 566 \$ | 70 288660 | 260 183 483 \$ | 83829549 | 218 543 554 \$ | 89706601 | 203 664 715 \$ |
| 1 | États-Unis | 49 253 423 | 164 998 828 \$ | 68 316302 | 253 335 487 \$ | 78989652 | 224 206 074 \$ | 83367385 | 189 180 955 \$ |
| 2 | Thaïlande | 719 730 | 1 841 953 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ | 79734 | 196 170 \$ |
| 3 | Royaume-Uni | 310 171 | 1 168 722 \$ | 417199 | 1 469 484 \$ | 431 608 | 1 296 839 \$ | 521000 | 1 563 379 \$ |
| 4 | Venezuela | 276 969 | 1 033 375 \$ | 19938 | 89 992 \$ | 39916 | 1 381 682 \$ | 39916 | 97 373 \$ |
| 5 | Belgique | 232 742 | 280 178 \$ | 483189 | 1 139 280 \$ | 2181 428 | 5 039 774 \$ | 2534427 | 4 664 913 \$ |
| 6 | Inde | 60 000 | 1 68 956 \$ | 100019 | 390 646 \$ | 1089979 | 3 536 848 \$ | 963086 | 2 421 746 \$ |
| 7 | Philippines | 39 916 | 115 871 \$ | 19938 | 37 707 \$ | 0 | 0 \$ | 159667 | 411 510 \$ |
| 8 | Chine | 20 273 | 83 303 \$ | 14146 | 40 604 \$ | 4971 | 13 822 \$ | 292518 | 807 002 \$ |
| 9 | Costa Rica | 19 938 | 37 543 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |
| 10 | Jamaïque | 20 373 | 34 600 \$ | 21382 | 37 303 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |

326119 Pigments et préparations, à base de dioxyde de titane, n.s.

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 7 235 767 | 22 704 935 \$ | 8641 525 | 39 119 448 \$ | 9 427 446 | 27 195 158 \$ | 769 4855 | 20 277 669 \$ |
| 1 | États-Unis | 6 879 361 | 21 776 703 \$ | 8190883 | 27 912 708 \$ | 8887354 | 26 114 244 \$ | 724291 | 19 554 012 \$ |
| 2 | Chine | 223 770 | 602 834 \$ | 32756 | 876 248 \$ | 381101 | 1 094 018 \$ | 338314 | 1 030 153 \$ |
| 3 | Allemagne | 22 630 | 60 660 \$ | 13276 | 35 700 \$ | 18969 | 50 834 \$ | 22511 | 60 320 \$ |
| 4 | Autriche | 19 740 | 50 915 \$ | 1248 | 3 346 \$ | 2655 | 7 328 \$ | 0 | 0 \$ |
| 5 | Hongrie | 12 483 | 36 000 \$ | 0 | 0 \$ | 20263 | 47 946 \$ | 18807 | 50 400 \$ |
| 6 | Royaume-Uni | 12 577 | 33 600 \$ | 3955 | 10 402 \$ | 10148 | 27 334 \$ | 17403 | 46 664 \$ |
| 7 | Hong-Kong | 11 324 | 30 705 \$ | 15582 | 42 167 \$ | 16823 | 45 730 \$ | 19132 | 51 327 \$ |
| 8 | Japon | 9 738 | 25 974 \$ | 2701 | 7 234 \$ | 5514 | 14 778 \$ | 2 | 4 \$ |
| 9 | Ruam, Fédération de | 8 995 | 24 053 \$ | 9084 | 24 545 \$ | 7266 | 19 471 \$ | 3057 | 13 555 \$ |
| 10 | Banarladesh | 6 783 | 18 223 \$ | 6719 | 18 006 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |

326291 Ferrites et ferro-silico-titane

| Rang | Pays | Quantité (TNE) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (TNE) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (TNE) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (TNE) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 1 787 | 3 156 838 \$ | 1 943 | 9 601 374 \$ | 1 487 | 3 557 401 \$ | 225 | 4 233 215 \$ |
| 1 | États-Unis | 972 | 4 511 182 \$ | 1344 | 6 669 294 \$ | 833 | 4 867 337 \$ | 668 | 3 240 309 \$ |
| 2 | Corée du Sud | 472 | 2 071 290 \$ | 68 | 322 587 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |
| 3 | Inde | 210 | 983 896 \$ | 332 | 1 674 481 \$ | 410 | 2 417 730 \$ | 28 | 100 856 \$ |
| 4 | Israël | 48 | 239 308 \$ | 24 | 116 475 \$ | 37 | 165 738 \$ | 0 | 0 \$ |
| 5 | Allemagne | 43 | 167 231 \$ | 142 | 667 946 \$ | 64 | 330 319 \$ | 46 | 213 510 \$ |
| 6 | Mexique | 20 | 103 414 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |
| 7 | Argentine | 20 | 78 311 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ | 0 | 0 \$ |

Totaux annuels (incluant le métal titane) (Unité)
 Total annuel U.S.

810020 Titane sous forme brute, poudres

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 2 89297 | 30 70411 | 1 95499 | 40 18875 | 32 892 | 23 49926 | 96709 | 1 388 640 |
| 1 | Canada | 1 073 244 | 17 42541 | 3 0079 | 87 009 | 10 209 | 4 05714 | 9949 | 232 733 |
| 2 | États-Unis | 51 04 | 12 85977 | 5964 | 15 861 40 | 6 096 | 12 65510 | 2 8839 | 830 662 |
| 3 | Royaume-Uni | 71 249 | 11 891 61 | 31 499 | 5 785 04 | 5 761 | 2 740 75 | 637 | 48 479 |
| 4 | Allemagne | 1 965 51 | 3 202 01 | 22 238 | 4 248 27 | 986 | 1 160 39 | 1042 | 1 18 436 |
| 5 | Belgique | 1 881 8 | 3 066 59 | 6 373 | 1 824 19 | 1 087 | 903 70 | 315 | 71 549 |
| 6 | Italie | 59 48 | 970 91 | 7 422 | 1 860 23 | 676 | 1 444 56 | 0 | 0 |
| 7 | Chine | 40 80 | 660 30 | 39 960 | 793 96 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | Corée du Sud | 40 92 | 660 30 | 0 | 0 | 129 | 207 5 | 0 | 0 |
| 9 | France | 13 89 | 217 68 | 596 | 872 1 | 0 | 0 | 149 | 52 676 |
| 10 | Japon | 7 07 | 114 75 | 780 | 1 25 81 | 639 | 1 03 45 | 0 | 0 |

810030 Déchets et résidus de titane

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 669 292 | 2 716 407 \$ | 759 822 | 3 199 871 \$ | 737 841 | 4 934 879 \$ | 68 2228 | 3 236 784 \$ |
| 1 | États-Unis | 669 292 | 2 716 407 \$ | 759 822 | 3 199 871 \$ | 737 841 | 4 934 879 \$ | 68 2228 | 3 236 784 \$ |

810890 Oxygène en titane, n.s.

| Rang | Pays | Quantité (KOM) 2013 | Valeur (SCAN) 2013 | Quantité (KOM) 2012 | Valeur (SCAN) 2012 | Quantité (KOM) 2011 | Valeur (SCAN) 2011 | Quantité (KOM) 2010 | Valeur (SCAN) 2010 |
|--------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Totaux | Le monde | 1 39 374 | 7 605 879 \$ | 191 613 | 11 034 913 \$ | 206 870 | 12 496 838 \$ | 15 780 | 11 970 358 \$ |
| 1 | États-Unis | 109 167 | 5 893 580 \$ | 138 937 | 7 874 637 \$ | 155 535 | 9 231 416 \$ | 8 9620 | 6 737 737 \$ |
| 2 | Mexique | 12 941 | 699 425 \$ | 16 814 | 1 196 607 \$ | 261 | 205 292 \$ | 840 | 47 603 \$ |
| 3 | Ruam, Fédération de | 3 722 | 217 684 \$ | 0 | 0 \$ | 37 | 3 678 \$ | 0 | 0 \$ |
| 4 | Cuba | 2 835 | 192 740 \$ | 6 589 | 379 227 \$ | 6 674 | 402 321 \$ | 6327 | 374 828 \$ |
| 5 | Chili | 2 102 | 143 841 \$ | 379 | 33 690 \$ | 3 400 | 203 093 \$ | 7210 | 278 001 \$ |
| 6 | Chine | 2 014 | 110 504 \$ | 182 | 10 518 \$ | 302 | 11 711 \$ | 1548 | 99 421 \$ |
| 7 | France | 1 975 | 72 957 \$ | 1136 | 51 661 \$ | 368 | 15 501 \$ | 930 | 49 322 \$ |
| 8 | Thaïlande | 781 | 45 299 \$ | 39 | 2 229 \$ | 15 | 407 \$ | 2 4682 | 2 889 790 \$ |
| 9 | Pays-Bas | 515 | 29 894 \$ | 855 | 50 096 \$ | 243 | 14 772 \$ | 66 | 3 769 \$ |
| 10 | Inde | 492 | 28 759 \$ | 1422 | 83 277 \$ | 2157 | 188 282 \$ | 1034 | 28 743 \$ |

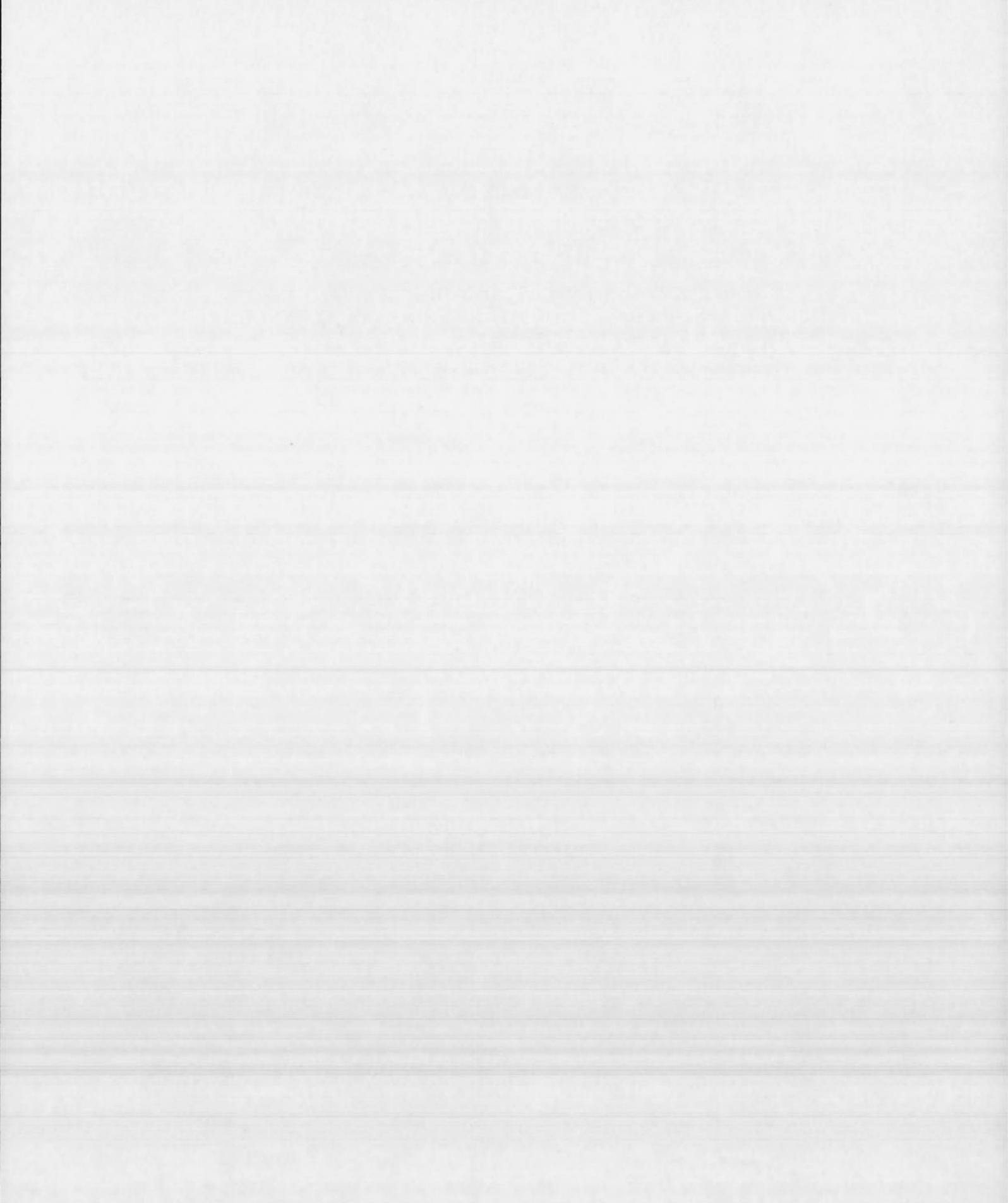
Totaux annuels incluant le métal titane
 Total annuel U.S.

APPENDICE B

TABLEAU PRÉLIMINAIRE DE PRODUCTION MINÉRALE CANADIENNE,
MINISTÈRE DES RESSOURCES NATURELLES DU CANADA

APPENDICE C

LISTE NON EXHAUSTIVE DES NOMS DE FORMULATIONS INDUSTRIELLES DU DIOXYDE DE TITANE ET DU NANODIOXYDE DE TITANE



| | | |
|----------------|--------------------------|-----------------------|
| 101239-53-6 | 55068-85-4 | Bayertitan R-FK-D |
| 116788-85-3 | 62338-64-1 | Bayertitan R-KB 2 |
| 12000-59-8 | 634662_ALDRICH | Bayertitan R-KB 3 |
| 12036-20-3 | 635049_ALDRICH | Bayertitan R-KB 4 |
| 12701-76-7 | 635057_ALDRICH | Bayertitan R-KB 5 |
| 12767-65-6 | 635065_ALDRICH | Bayertitan R-KB 6 |
| 12789-63-8 | 637254_ALDRICH | Bayertitan R-U 2 |
| 1309-63-3 | 637262_ALDRICH | Bayertitan R-U-F |
| 1317-70-0 | 63B1 White | Bayertitan R-V-SE 20 |
| 1317-80-2 | 643017_ALDRICH | Bayertitan T |
| 1344-29-2 | 643114_ALDRICH | Baytitan |
| 13463-67-7 | 677469_ALDRICH | Bistrater L-NSC 200C |
| 1385RN 59 | 98084-96-9 | Blend White 9202 |
| 14021_RIEDEL | A 200 (pigment) | BR 29-7-2 |
| 14027_RIEDEL | A 330 (pigment) | Brookite |
| 1700 White | Aerolyst 7710 | C 97 (oxide) |
| 185323-71-1 | Aerosil P 25 | C.I. 77891 |
| 185828-91-5 | Aerosil P 25S6 | C.I. 77891 |
| 188357-76-8 | Aerosil P 27 | C.I. Pigment White 6; |
| 188357-79-1 | Aerosil T 805 | Titan dioxide |
| 195740-11-5 | A-Fil Cream | C009495 |
| 204730_ALDRICH | A-Fil | Cab-O-Ti |
| 204757_ALDRICH | A-FN 3 | Cab-O-Ti |
| 221548-98-7 | AI3-01334 | Calcotone White T |
| 224227_ALDRICH | AK 15 (pigment) | CALCOTONE WHITE T |
| 224963-00-2 | Amperit 780.0 | Calcotone White T |
| 232033_ALDRICH | AMT 100 | CCRIS 590 |
| 234DA | AMT 600 | CG-T |
| 246178-32-5 | anatase | CHEBI:32234 |
| 248576_ALDRICH | anatase titanium dioxide | CI 77891 |
| 252962-41-7 | Atlas White Titanium | CI PIGMENT WHITE 6 |
| 37230-92-5 | Dioxide | CI Pigment white 6 |
| 37230-94-7 | AUF 0015S | CID26042 |
| 37230-95-8 | Austiox R-CR 3 | CL 310 |
| 37230-96-9 | Austiox R-CR | Component of A-Fil |
| 39320-58-6 | B 101 (pigment) | Cosmetic Hydrophobic |
| 39360-64-0 | Bayertitan | TiO ₂ 9428 |
| 39379-02-7 | Bayertitan A | Cosmetic Micro Blend |
| 500HD | Bayertitan AN 3 | TiO ₂ 9228 |
| 53450_FLUKA | Bayertitan R-FD 1 | Cosmetic White C47- |
| 55068-84-3 | Bayertitan R-FK 21 | 5175 |

| | | |
|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Cosmetic White C47-9623 | O2Ti | Ti-Pure R 915 |
| C-Weiss 7 | Octahedrite (mineral) | Titafrance |
| D01931 | Orgasol 1002D White 10 | Titan White |
| Diketotitanium | Extra Cos | Titandioxid |
| Dioxotitanium | Orgasol 1002D White 10 | Titandioxid (sweden) |
| E 171 | Extra Cos | Titania |
| EINECS 215-280-1 | P 25 | Titanic acid anhydride |
| EINECS 215-282-2 | P 25 (oxide) | Titanic oxide |
| EINECS 236-675-5 | Pigment White 6 | Titanium (IV) oxide |
| EINECS 236-675-5 | R 680 | Titanium dioxide |
| Flamenco | R 830 (mineral) | Titanium dioxide (2) |
| Hombitan | Rayox | TITANIUM DIOXIDE (MICRONIZED) |
| Hombitan R 101D | RO 2 | Titanium dioxide (TiO ₂) |
| Hombitan R 610K | Runa ARH 20 | Titanium dioxide (USP) |
| Horse head a-410 | Runa ARH 200 | Titanium dioxide (USP) |
| Horse head a-420 | Runa rh20 | Titanium Dioxide and |
| Horse head r-710 | Rutile | Titanium dioxide |
| HSDB 869 | Rutiox CR | Titanium oxide |
| JR 600A | S 150 (oxide) | Titanium oxide (JP15) |
| KH 360 | Sagenite | Titanium oxide TiO ₂ |
| Kronos | T-3875 | Titanium oxide |
| Kronos 1002 | Tichlor | Titanium oxide (TiO ₂) |
| Kronos 2073 | Tin dioxide dust | Titanium oxide TiO ₂ |
| Kronos 2073 | Tinoc M 6 | Titanium peroxide (TiO ₂) |
| Kronos CL 220 | TiO ₂ | Titanium peroxide |
| Kronos RN 40P | Tiofine | Titanium White |
| Kronos RN 40P | Tiona t.d. | Titanium(IV) Dioxide |
| Kronos RN 56 | Tioxide | Titanium(IV) oxide |
| Kronos titanium dioxide | Tioxide A-DM | Titanium(IV) oxide |
| Levanox White RKB | Tioxide A-HR | anatase |
| LS-144047 | Tioxide RXL | Titanium(IV) oxide |
| LS-19300 | Tioxide R-CR | preparation |
| LS-194104 | Tioxide RHD | Titanium(IV) oxide rutile |
| LS-785 | Tioxide RSM | Titaniumdioxide (TiO ₂) |
| MC 50 (oxide) | Tioxide | Titanox |
| nano-anatase | Tipaque | Titanox 2010 |
| nano-TiO ₂ | Tipaque R 820 | Titanox RANC |
| NCI-C04240 | Ti-pure | TR-700 |
| NSC15204 | Ti-Pure R 101 | Trioxide(s) |
| NT 100 (oxide) | Ti-Pure R 900 | Tronox |
| | Ti-Pure R 901 | |

Unitane 0-110
Unitane 0-220
Unitane 0r 572
Unitane 0r
Unitane 0r-150
Unitane 0r-340
Unitane 0r-342

Unitane 0r-350
Unitane 0r-450
Unitane 0r-540
Unitane 0r-640
Unitane 0r-650
Unitane Budavari
Uniwhite 0r-450

Uniwhite 0r-650
Uniwhite AO
Uniwhite KO
WLN: TIO
Zopaque
Zopaque LDC

(ChemIndustry, 2013 ; USGS, 2013)



APPENDICE D

TABLEAU 3 DU RÈGLEMENT SUR LES ALIMENTS ET DROGUES DU
CANADA

C.R.C., c. 870 — April 2, 2014

| Article | Colonne I Additifs | Colonne II Permis dans ou sur | Colonne III Limites de tolérance |
|---------|--|--|---|
| | | <p>fondus (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)</p> <p>(7) Mélange de poisson et de viande préparés visé à l'alinéa B.21.0067)</p> <p>(8) Longaniza; Tocino</p> <p>(9) Pellicule de collagène comestible (oxyde de fer seulement)</p> <p>(10) Boyaux de saucisse (rocou seulement)</p> <p>(11) Boyaux de saucisse (cochenille seulement)</p> | <p>(7) Bonnes pratiques industrielles</p> <p>(8) 0,1 % conformément aux exigences de l'alinéa B.14.031i) ou du sous-alinéa B.14.032d)(xvi)</p> <p>(9) Bonnes pratiques industrielles</p> <p>(10) 1,0 % (les résidus de rocou dans les saucisses préparées avec ces boyaux ne doivent pas dépasser 100 p.p.m.)</p> <p>(11) 0,75 % (les résidus de cochenille dans les saucisses préparées avec ces boyaux ne doivent pas dépasser 75 p.p.m.)</p> |
| 1A. | β-apo-8'- Caroténal Ester éthylique de l'acide β-apo-8'-caroténoïque | <p>(1) Achards (<i>relish</i>); beurre; catsup de tomates; confiture de (nom du fruit) avec pectine; confiture de pommes (ou de rhubarbe) et de (nom du fruit); cornichons; gelée de (nom du fruit) avec pectine; jus de (nom du fruit) concentré sauf le jus d'orange concentré congelé; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liqueur; margarine; marmelade d'ananas avec pectine; marmelade de figues avec pectine; mélange pour crème glacée; mélange pour lait glacé; œufs de poisson (caviar);</p> | <p>(1) 35 p.p.m.</p> |

| Article | Colonne I Additifs | Colonne II Permis dans ou sur | Colonne III Limites de tolérance |
|---------|-----------------------|--|--|
| | | <p>pain; pâte de homard; poisson fumé; sorbet laitier, sucre à glacer</p> <p>(2) Aliments non normalisés</p> <p>(3) Fromage (indication de la variété); fromage cheddar; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu (indication de la variété); fromage fondu (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage fondu; préparation de fromage fondu (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)</p> <p>(4) Mélange de poisson et de viande préparés visé à l'alinéa B.21.006</p> | <p>(2) 35 p.p.m.</p> <p>(3) 35 p.p.m., conformément aux exigences des articles B.08.033, B.08.034, B.08.037, B.08.038, B.08.039, B.08.040, B.08.041, B.08.041.1, B.08.041.2, B.08.041.3, B.08.041.4, B.08.041.5, B.08.041.6, B.08.041.7 et B.08.041.8</p> <p>(4) 35 p.p.m.</p> |
| 2. | Caramel | <p>(1) Achards (<i>relish</i>); ale; beurre; bière; catsup de tomates; cidre; confiture de (nom du fruit) avec pectine; confiture de pommes (ou de rhubarbe) et de (nom du fruit); cornichons; eau-de-vie de vin (brandy); gelée de (nom du fruit) avec pectine; genièvre Hollands; jus de (nom du fruit) concentré sauf le jus d'orange concentré congelé; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liqueur de malt; liqueur; marmelade d'ananas avec pectine; marmelade de figes avec pectine; mélange pour crème glacée; mélange pour lait glacé;</p> | <p>(1) Bonnes pratiques industrielles</p> |

C.R.C., c. 870 — April 2, 2014

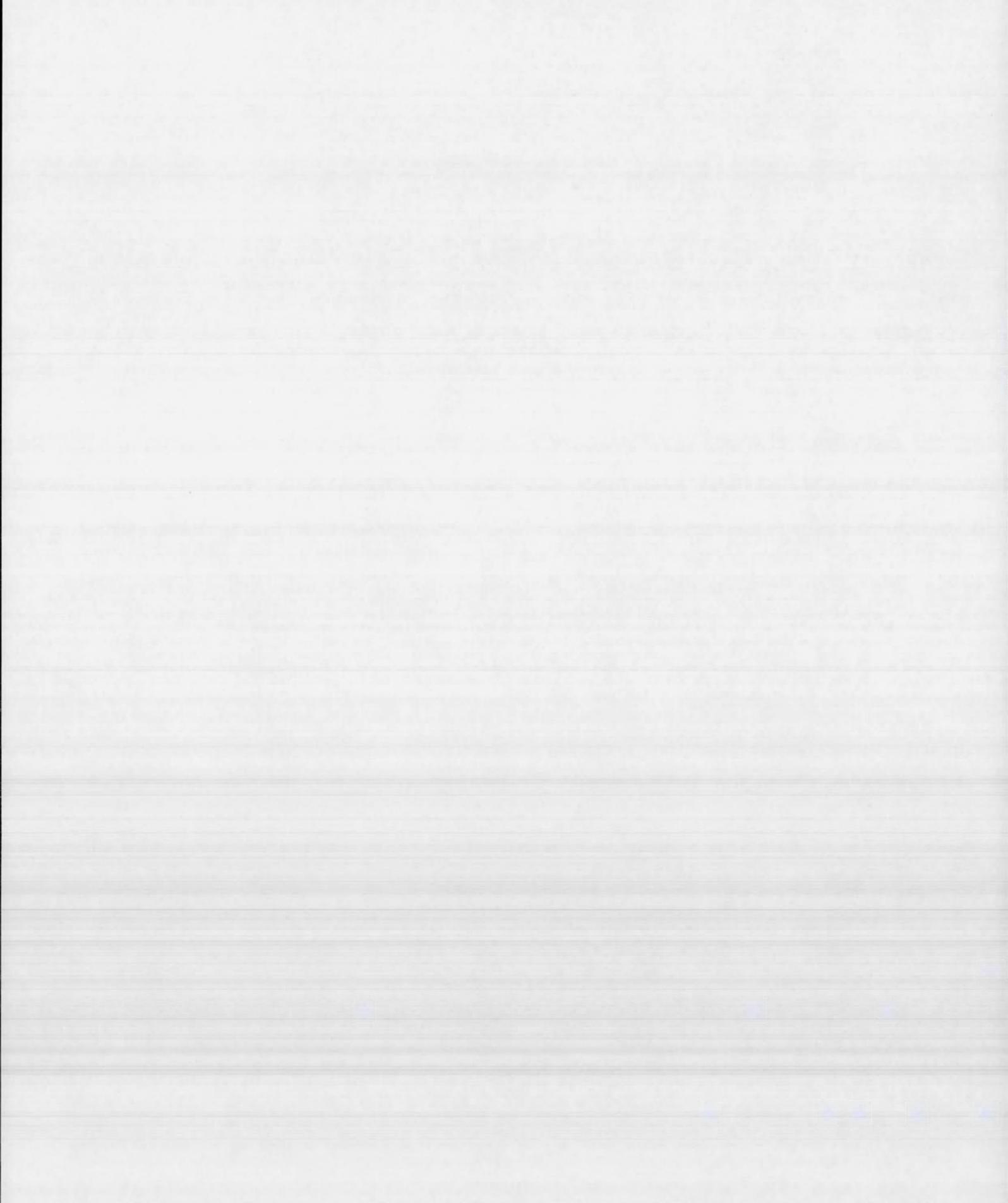
| Article | Colonne I Additifs | Colonne II Permis dans ou sur | Colonne III Limites de tolérance |
|---------|--|--|---|
| | | mincemeat; oeufs de poisson (caviar); pain; pain brun; pâte de homard; poisson fumé; porter, rhum; sorbet laitier; stout; sucre à glacer, vin; vinaigre de cidre; vinaigre de malt; vinaigre de vin; vin de miel; whisky | |
| | | (2) Aliments non normalisés | (2) Bonnes pratiques industrielles |
| | | (3) Mélange de poisson et de viande préparés visé à l'alinéa B.21.006 <i>v</i>) | (3) Bonnes pratiques industrielles |
| | | (4) Boyaux de saucisse | (4) 15 % (les résidus de caramel dans les saucisses préparées avec ces boyaux ne doivent pas dépasser 0,15 %) |
| | | (5) Fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés) | (5) 1,5 % |
| 3. | Rouge allura Amaranthe Erythrosine Indigotine Jaune soleil FCF Tartrazine | (1) Achards (<i>relish</i>); beurre; catsup de tomates; confiture de (nom du fruit) avec pectine; confiture de pommes (ou de rhubarbe) et de (nom du fruit); cornichons; gelée de (nom du fruit) avec pectine; jus de (nom du fruit) concentré sauf le jus d'orange concentré congelé; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liqueur; marmelade d'ananas avec pectine; marmelade de figes avec pectine; mélange pour crème glacée; mélange pour lait glacé; œufs de poisson (caviar); pain; pâte de homard; poisson fumé; sorbet laitier; sucre à glacer | (1) 300 p.p.m., isolément ou en mélange, en conformité de l'article B.06.002 |
| | | (2) Aliments non normalisés | (2) 300 p.p.m., isolément ou en mélange, en conformité de l'article B.06.002 |
| | | (3) Mélange de poisson et de viande préparés visé à l'alinéa B.21.006 <i>v</i>) | (3) 300 p.p.m., isolément ou en mélange, en conformité avec l'article B.06.002 |
| | | (4) Anchois salé, chinchard salé et crevette salée | (4) 125 p.p.m. conformément aux exigences de l'alinéa B.21.021 <i>d</i>) |
| | | (5) Longaniza | (5) 80 p.p.m. de rouge allura conformément aux exigences de la division B.14.032 <i>d</i> (xvi)(B) et 20 p.p.m. |

| Article | Colonne I Additifs | Colonne II Permis dans ou sur | Colonne III Limites de tolérance |
|---------|--------------------------------------|---|---|
| | | | de jaune soleil FCF conformément aux exigences de la division B.14.032a)(xvi) (C) |
| | | (6) Boyaux de saucisse (jaune soleil FCF seulement) | (6) 0,15 % (les résidus de jaune soleil FCF dans les saucisses préparées avec ces boyaux ne doivent pas dépasser 15 p.p.m.) |
| | | (7) Grignotines de maïs à saveur de fromage (jaune soleil FCF seulement) | (7) 600 p.p.m. isolément. Si combiné avec d'autres colorants nommés à la colonne I du présent article et de l'article 4 du présent tableau, la limite de tolérance permise est de 300 p.p.m. conformément à l'alinéa B.06.002c) |
| 4. | Bleu brillant FCF Vert solide FCF | (1) Achards (<i>relish</i>); beurre; catsup de tomates; confiture de (nom du fruit) avec pectine; confiture de pommes (ou de rhubarbe) et de (nom du fruit); cornichons; gelée de (nom du fruit) avec pectine; jus de (nom du fruit) concentré sauf le jus d'orange concentré congelé; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liqueur; marmelade d'ananas avec pectine; marmelade de figues avec pectine; mélange pour crème glacée; mélange pour lait glacé; œufs de poisson (caviar); pain; pâte de homard; poisson fumé; sorbet laitier; sucre à glacer (2) Aliments non normalisés (3) Mélange de poisson et de viande préparés visé à l'alinéa B.21.006n) (4) Feta (bleu brillant FCF seulement) | (1) 100 p.p.m., isolément ou en mélange, en conformité de l'article B.06.002 (2) 100 p.p.m., isolément ou en mélange, en conformité de l'article B.06.002 (3) 100 p.p.m., isolément ou en mélange, en conformité avec l'article B.06.002 (4) 0,10 p.p.m. |
| 5. | Rouge citrin n° 2 | Écorce des oranges entières | 2 p.p.m. |
| 6. | Ponceau SX | Écorce de fruits; fruits glacés; cerises glacées; marasques | 150 p.p.m. |
| 7. | Or | Boissons alcooliques | Bonnes pratiques industrielles |

C.R.C., c. 870 — April 2, 2014

SOR/79-752, s. 5; SOR/80-500, s. 6; SOR/82-596, s. 3; SOR/84-440, s. 4; SOR/84-602, s. 1; SOR/89-198, ss. 6 to 10; SOR/92-725, s. 5; SOR/93-466, s. 2; SOR/94-689, s. 2(F); SOR/95-434, s. 1; SOR/95-493, s. 1; SOR/97-516, s. 4; SOR/98-580, s. 1(F); SOR/99-96, s. 1; SOR/2000-50, s. 1; SOR/2000-146, ss. 1 to 3; SOR/2007-75, s. 3; SOR/2010-94, s. 8(E); SOR/2010-143, s. 13; SOR/2011-235, s. 2(F); SOR/2011-281, s. 2; SOR/2012-43, ss. 16 to 20.

DORS/79-752, art. 5; DORS/80-500, art. 6; DORS/82-596, art. 3; DO 84-440, art. 4; DORS/84-602, art. 1; DORS/89-198, art. 6 à 10; DO 92-725, art. 5; DORS/93-466, art. 2; DORS/94-689, art. 2(F); DORS/95-art. 1; DORS/95-493, art. 1; DORS/97-516, art. 4; DORS/98-580, art. 1; DORS/99-96, art. 1; DORS/2000-50, art. 1; DORS/2000-146, art. 1; DORS/2007-75, art. 3; DORS/2010-94, art. 8(A); DORS/2010-143, art. DORS/2011-235, art. 2(F); DORS/2011-281, art. 2; DORS/2012-43, art. 20.



APPENDICE E

LISTE DES PRODUCTEURS DE TiO_2 ISSUS DE LA BASE DE DONNÉES
RÉSEAU DES ENTREPRISES CANADIENNES (SCIEN) D'INDUSTRIE CANADA

Gouvernement du Canada / Government of Canada | Canada.gc.ca | Services | Ministères | English

Industrie Canada 

Tous les sujets | Pour les entreprises | Pour les consommateurs | Formulaires, rapports, guides...

Accueil » Industries et entreprises » Industrie canadienne - Produits chimiques » Répertoires d'entreprises

Produits chimiques

Répertoires d'entreprises Fabrication de tous les autres produits chimiques inorganiques de base (325189)

Sujets relatifs à l'environnement

Programmes gouvernementaux pour les manufacturiers canadiens

Profils industriels

Technologie

Investissement

Statistiques

Commerce et exportation

Sites connexes

Recherchez ce répertoire Inscription / Mise à jour

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | B | C | D | E | F | G | H | I | L | M | N | O |
| P | Q | S | T | W | Z | | | | | | | |

A&C American Chemicals Ltd.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Advance Chemicals Ltd.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

AlumiCa Canada Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

AM&M Advanced Machine and Materials Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Aquasphere Coagulants Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Arkema Canada Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Arkema Canada Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

A.S. Chemical laboratories Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Atlantic Industrial Cleaners
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

BASF Canada
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

B.G.R. Chemical Products Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Big Quill Resources Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Billions Chem
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

BioLargo Life Technologies Inc.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Border Chemical Co. Ltd.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé]

Cabot Canada Ltd.
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Camco Corporation
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Camco Fuel Services
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Cancarb Limited
[profil complet] [profil abrégé] [profil personnalisé] [site Internet]

Canexus Chemicals Canada Inc.

| | | | | |
|---|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| CANEXUS Chemicals Canada Ltd. Partnership | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| CCC Sulphur Products | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| CHEMCO INC. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Chemtec Chemicals Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Chemtrade Logistics Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Cleartech | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Columbian Chemicals Canada Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Criterion Catalysts Technologies Canada Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | |
| CVMR® | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Cyanco Canada Inc | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Cytec Canada Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Digital Specialty Chemicals Limited | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Dutch Products Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| D.W. Electrochemicals Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| EKA Chimie Canada Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Enercon | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| ERCO Worldwide A division of Superior Plus | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| ERCO Worldwide, A Division of Superior Plus LP. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Fluid Energy Group Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Fresh-N Home Products | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| General Chemical Performance Products Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| H2O Control Products Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Industries M.E.S. (Les) | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Innophos Canada, Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Intelegacy Corp | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Ipac Chemicals Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Lavo inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Lyna Manufacturing Incorporated | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Marsulex | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Marsulex | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| MAR-Tech Holdings Inc. | | | | |

| | | | | |
|--|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Matrix Innovation Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Metalex Products Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Mosaic Potash Colonsay | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| National Silicates | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| NaturoSources | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| NeoChem, Div. Of Enercon | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| NORAM Engineering & Constructors Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Ogena Solutions | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Olin Canada ULC | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Omnichem | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Performance Materials and Technologies | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Produits Chimiques G.H. Ltée | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Produits Chimiques Magnus Ltée | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| ProTech Specialty Chemicals | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| QIT-Fer et Titane Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Qwatro Corporation | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Saskatchewan Minerals Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| SilCycle Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Specialty Solutions | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Stradco Corporation | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Syncrude Canada Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Tantalum Mining Corporation of Canada Ltd. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Teck | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Tekna Systèmes Plasma Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Timber Specialties Co | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Ward Chemical Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |
| Zetoxide Manufacturing Inc. | [profil complet] | [profil abrégé] | [profil personnalisé] | [site Internet] |

Vous pouvez communiquer avec nous par téléphone 24 heures par jour, 7 jours par semaine, en composant le 1-800-328-6189 ou le 613-954-5031, ou encore par télécopieur au 613-954-1894 pour obtenir de l'aide. Nos heures d'affaires sont du lundi au vendredi, de 8:30 à 17:00 (EST).

APPENDICE F

TABLEAU DES ADDITIFS ALIMENTAIRES PERMIS DE LA FOOD AND
DRUG ADMINISTRATION (FDA) AUX ÉTATS-UNIS

U.S. Department of Health & Human Services

FDA U.S. Food and Drug Administration
Protecting and Promoting Your Health

A to Z Index | Follow FDA | FDA Voice Blog

Home Food Drugs Medical Devices Radiation-Emitting Products Vaccines, Blood & Biologics Animal & Veterinary Cosmetics Tobacco Products

For Industry

Home For Industry Color Additives Color Additive Inventories

Summary of Color Additives for Use in the United States in Foods, Drugs, Cosmetics, and Medical Devices

Notice: This document is not intended to be used as a substitute for the regulations that list color additives for use in the United States and the conditions imposed on their use in food, drugs, cosmetics, and medical devices, respectively. These regulations are located in Title 21 of the Code of Federal Regulations Parts 73, 74, 81 and 82. For approved conditions of use, the reader should refer to the regulation for the specific color additive of interest. Please note that color additives listed for use in drugs or cosmetics are not permitted for use in eye area products, injected products, or surgical sutures, unless the regulation for the color additive so states in the uses and restrictions paragraph. In this document, all color additives listed for suture use can be found in the table of color additives approved for use in medical devices. Additional information on color additives can be obtained from the Color Additive Status List. Important clarifications are detailed in the End Notes section.

Table of Contents

- Color Additives Approved for Use in Human Food
 - Part 73, Subpart A: Color additives exempt from batch certification
 - Part 74, Subpart A: Color additives subject to batch certification
- Color Additives Approved for Use in Drugs
 - Part 73, Subpart B: Color additives exempt from batch certification
 - Part 74, Subpart B: Color additives subject to batch certification
- Color Additives Approved for Use in Cosmetics
 - Part 73, Subpart C: Color additives exempt from batch certification
 - Part 74, Subpart C: Color additives subject to batch certification
- Color Additives Approved for Use in Medical Devices
 - Part 73, Subpart D: Color additives exempt from batch certification
 - Part 74, Subpart D: Color additives subject to batch certification

| Color Additives Approved for Use in Human Food Part 73, Subpart A: Color additives exempt from batch certification ⁽¹⁾ | | | | |
|--|--|---------|------------------------------|---|
| 21 CFR Section | Straight Color | EEC# | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
| §73.30 | Annatto extract | E160b | 1963 | Foods generally. |
| §73.40 | Dehydrated beets (beet powder) | E162 | 1967 | Foods generally. |
| §73.75 | Canthaxanthin ⁽³⁾ | E161g | 1969 | Foods generally. NTE ⁽⁷⁾ 30 mg/lb of solid or semisolid food or per pint of liquid food. May also be used in broiler chicken feed. |
| §73.85 | Caramel | E150a-d | 1963 | Foods generally. |
| §73.90 | β-Apo-8'-carotenal | E160e | 1963 | Foods generally. NTE ⁽⁷⁾ 15 mg/lb solid, 15 mg/pt liquid. |
| §73.95 | β-Carotene | E160a | 1964 | Foods generally. |
| §73.100 | Cochineal extract | E120 | 1969 | Foods generally. |
| | | | 2009 | Food label must use common or usual name "cochineal extract"; effective January 5, 2011. |
| | Carmine | E120 | 1967 | Foods generally. |
| | | | 2009 | Food label must use common or usual name "carmine"; effective January 5, 2011. |
| §73.125 | Sodium copper chlorophyllin ⁽³⁾ | E141 | 2002 | Citrus-based dry beverage mixes. NTE ⁽⁷⁾ 0.2 percent in dry mix extracted from alfalfa. |
| §73.140 | Toasted partially defatted cooked cottonseed flour | ---- | 1964 | Foods generally. |
| §73.160 | Ferrous gluconate | ---- | 1967 | Ripe olives. |
| §73.165 | Ferrous lactate | ---- | 1996 | Ripe olives. |
| §73.169 | Grape color extract ⁽³⁾ | E163? | 1981 | Nonbeverage food. |
| §73.170 | Grape skin extract (enodanina) | E163? | 1966 | Still & carbonated drinks & ades, beverage bases, alcoholic beverages (res. v. 27 CFR Parts 4 & 5). |
| §73.200 | Synthetic iron oxide ⁽³⁾ | E172 | 1994 | Sausage casings. NTE ⁽⁷⁾ 0.1 percent (by wt). |
| §73.250 | Fruit juice ⁽³⁾ | --- | 1966 | Foods generally. |
| | | | 1995 | Dried color additive. |
| §73.260 | Vegetable juice ⁽³⁾ | --- | 1966 | Foods generally. |
| | | | 1995 | Dried color additive, water infusion. |
| §73.300 | Carrot oil | ---- | 1967 | Foods generally. |

| | | | | |
|---------|---|-------|------|---|
| §73.340 | Paprika | E160c | 1966 | Foods generally. |
| §73.345 | Paprika oleoresin | E160c | 1966 | Foods generally. |
| §73.350 | Mica-based pearlescent pigments ⁽³⁾ | ---- | 2006 | Cereals, confections and frostings, gelatin desserts, hard and soft candies (including lozenges), nutritional supplement tablets and gelatin capsules, and chewing gum. |
| §73.450 | Riboflavin | E101 | 1967 | Foods generally. |
| §73.500 | Saffron | E164 | 1966 | Foods generally. |
| §73.575 | Titanium dioxide | E171 | 1966 | Foods generally, NTE ⁽⁷⁾ 1 percent (by wt). |
| §73.585 | Tomato lycopene extract, tomato lycopene concentrate ⁽³⁾ | E160 | 2006 | Foods generally. |
| §73.600 | Turmeric | E100 | 1966 | Foods generally. |
| §73.615 | Turmeric oleoresin | E100 | 1966 | Foods generally. |

Color Additives Approved for Use in Human Food
Part 74, Subpart A: Color additives subject to batch certification⁽⁴⁾

| 21 CFR Section | Straight Color | EEC# | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
|----------------|--------------------------------|------|------------------------------|---|
| §74.101 | FD&C Blue No. 1 | E133 | 1969 | Foods generally. |
| | | | 1993 | Added to spec. |
| §74.102 | FD&C Blue No. 2 | E132 | 1987 | Foods generally. |
| §74.203 | FD&C Green No. 3 | ---- | 1982 | Foods generally. |
| §74.250 | Orange B ⁽³⁾ | ---- | 1966 | Casings or surfaces of frankfurters and sausages; NTE ⁽⁷⁾ 150 ppm (by wt). |
| §74.302 | Citrus Red No. 2 | ---- | 1963 | Skins of oranges not intended or used for processing; NTE ⁽⁷⁾ 2.0 ppm (by wt). |
| §74.303 | FD&C Red No. 3 | E127 | 1969 | Foods generally. |
| §74.340 | FD&C Red No. 40 ⁽³⁾ | E129 | 1971 | Foods generally. |
| §74.705 | FD&C Yellow No. 5 | E102 | 1969 | Foods generally. |
| §74.706 | FD&C Yellow No. 6 | E110 | 1986 | Foods generally. |

Color Additives Approved for Use in Drugs
Part 73, Subpart B: Color additives exempt from batch certification

| 21 CFR Section | Straight Color | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
|----------------|--|------------------------------|--|
| §73.1010 | Alumina (dried aluminum hydroxide) | 1967 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §73.1030 | Annatto extract | 1963 | Ingested drugs generally ⁽⁵⁾ , external drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.1070 | Calcium carbonate | 1967 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §73.1075 | Canthaxanthin ⁽³⁾ | 1969 | Ingested drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §73.1085 | Caramel | 1963 | Ingested and topically applied drugs generally ^{(5),(6)} . |
| | | 1964 | Ingested drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §73.1095 | β-Carotene | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| | | 1969 | Ingested and externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §73.1100 | Carmine | 1967 | Ingested and externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| | | 1969 | Dentifrices that are drugs; NTE ⁽⁷⁾ 0.1% |
| §73.1150 | Potassium sodium copper chlorophyllin (chlorophyllin-copper complex) | 1973 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ intended solely or in part to impart a color to the human body. |
| §73.1162 | Bismuth oxychloride | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.1200 | Synthetic iron oxide | 1966 | Ingested or topically applied drugs ⁽⁶⁾ ingested dosage by man NTE ⁽⁷⁾ 5 mg/d (as Fe). |
| §73.1298 | Ferric ammonium ferrocyanide | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.1299 | Ferric ferrocyanide | 1977 | Externally applied drugs including ⁽⁶⁾ eye area use. |
| §73.1326 | Chromium hydroxide green | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.1327 | Chromium oxide greens | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |

| | | | |
|----------|--|------|---|
| §73 1329 | Guanine | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73 1350 | Mica-based pearlescent pigments ⁽³⁾ | 2006 | Ingested drugs NTE ⁽⁷⁾ 3% Iron NTE ⁽⁷⁾ 65 wt %. |
| §73 1400 | Pyrophyllite | 1966 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ |
| §73 1496 | Mica | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| | | 1987 | Dentifrices. |
| §73 1550 | Talc | 1967 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §73 1575 | Titanium dioxide | 1966 | Drugs generally ⁽⁵⁾ including eye area use |
| §73 1645 | Aluminum powder | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73 1646 | Bronze powder | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73 1647 | Copper powder | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73 1991 | Zinc oxide | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ including eye area use. |

| Color Additives Approved for Use in Drugs Part 74, Subpart B: Color additives subject to batch certification | | | |
|---|-------------------|------------------------------|---|
| 21 CFR Section | Straight Color | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
| §74 1101 | FD&C Blue No. 1 | 1969 | Ingested drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1982 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| | | 1994 | Eye area use (includes lake). |
| §74 1102 | FD&C Blue No. 2 | 1987 | Ingested drugs. |
| §74 1104 | D&C Blue No. 4 | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1203 | FD&C Green No. 3 | 1982 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1205 | D&C Green No. 5 | 1982 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1994 | Eye area use. |
| §74 1206 | D&C Green No. 6 | 1982 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1208 | D&C Green No. 8 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ (NTE ⁽⁷⁾ 0.01% (by weight)). |
| §74 1254 | D&C Orange No. 4 | 1977 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1255 | D&C Orange No. 5 | 1984 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ (NTE ⁽⁷⁾ 5 mg/daily dose of drug). |
| | | 1982 | Mouthwashes and dentifrices. |
| §74 1260 | D&C Orange No. 10 | 1981 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1261 | D&C Orange No. 11 | 1981 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1303 | FD&C Red No. 3 | 1969 | Ingested drugs. |
| §74 1304 | FD&C Red No. 4 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| | | 1983 | Drugs such that total with D&C Red No. 7 NTE ⁽⁷⁾ 5 mg/daily dose of drug. |
| §74 1306 | D&C Red No. 6 | 2012 | Ether-soluble matter specification changed to 1-[(4-methylphenyl)azo]-2-naphthalenol, not more than 0.015 percent. |
| | | 1983 | Drugs such that total with D&C Red No. 8 NTE ⁽⁷⁾ 5 mg/daily dose of drug. |
| §74 1307 | D&C Red No. 7 | 2012 | Ether-soluble matter specification changed to 1-[(4-methylphenyl)azo]-2-naphthalenol, not more than 0.015 percent. |
| | | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1317 | D&C Red No. 17 | 1983 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1321 | D&C Red No. 21 | 1983 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1322 | D&C Red No. 22 | 1983 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1327 | D&C Red No. 27 | 1982 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1328 | D&C Red No. 28 | 1982 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1330 | D&C Red No. 30 | 1982 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74 1331 | D&C Red No. 31 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1333 | D&C Red No. 33 | 1988 | Ingested drugs, other than mouthwashes and dentifrices (NTE ⁽⁷⁾ 0.75 mg/daily dose of drug); externally applied drugs ⁽⁶⁾ mouthwashes and dentifrices. |
| §74 1334 | D&C Red No. 34 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1336 | D&C Red No. 36 | 1989 | Ingested drugs, other than mouthwashes and dentifrices, NTE ⁽⁷⁾ 1.7 mg/daily dose for drugs taken less than 1 yr; NTE ⁽⁷⁾ 1.0 mg/daily dose for drugs taken more than 1 yr. |
| | | 1988 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74 1339 | D&C Red No. 39 | 1966 | Quaternary ammonium type germicidal solutions for external application (NTE ⁽⁷⁾ 0.1% (by wt) of finished drug product). |

| | | | |
|-----------|--------------------------------|------|---|
| §74.1340 | FD&C Red No. 40 ⁽³⁾ | 1971 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1994 | Eye area use (includes lake). |
| §74.1602 | D&C Violet No. 2 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74.1705 | FD&C Yellow No. 5 | 1969 | Ingested drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1985 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| | | 1994 | Eye area use (includes lake). |
| §74.1706 | FD&C Yellow No. 6 | 1986 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.1707 | D&C Yellow No. 7 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74.1707a | Ext. D&C Yellow No. 7 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74.1708 | D&C Yellow No. 8 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |
| §74.1710 | D&C Yellow No. 10 | 1983 | Drugs generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1984 | Modification of uses and restrictions. |
| §74.1711 | D&C Yellow No. 11 | 1976 | Externally applied drugs ⁽⁶⁾ . |

| Color Additives Approved for Use in Cosmetics Part 73, Subpart C. Color additives exempt from batch certification | | | |
|--|--|------------------------------|--|
| 21 CFR Section | Straight Color | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
| §73.2030 | Annatto | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2085 | Caramel | 1981 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2087 | Carmine | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2095 | β-Carotene | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2110 | Bismuth citrate ⁽³⁾ | 1978 | Cosmetics intended for coloring hair on the scalp only NTE ⁽⁷⁾ 0.5 percent. |
| | | 2010 | Cosmetics intended for coloring hair on the scalp only NTE ⁽⁷⁾ 2.0 percent. |
| §73.2120 | Disodium EDTA-copper | 1974 | Coloring of shampoos that are cosmetics. |
| §73.2125 | Potassium sodium copper chlorophyllin (chlorophyllin copper-complex) | 1969 | Coloring dentifrices that are cosmetics NTE ⁽⁷⁾ 0.1% in combination with a list of substances. |
| §73.2150 | Dihydroxyacetone | 1973 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ intended solely or in part to impart color to the human body. |
| §73.2162 | Bismuth oxychloride | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2180 | Guaiazulene | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §73.2190 | Henna ⁽³⁾ | 1966 | Coloring hair but not eyelashes, eyebrows, or eye area. |
| §73.2250 | Iron oxides | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2298 | Ferric ammonium ferrocyanide | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.2299 | Ferric ferrocyanide | 1978 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.2326 | Chromium hydroxide green | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.2327 | Chromium oxide greens | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.2329 | Guanine | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2396 | Lead acetate ⁽³⁾ | 1981 | Cosmetics intended for coloring hair on the scalp only, NTE ⁽⁷⁾ 0.6 percent Pb (weight/volume). |
| §73.2400 | Pyrophyllite | 1973 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §73.2496 | Mica | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2500 | Silver ⁽³⁾ | 1979 | Coloring fingernail polish NTE ⁽⁷⁾ 1% of final product. |
| §73.2575 | Titanium dioxide | 1973 | Cosmetics including eye area use. |
| §73.2645 | Aluminum powder | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.2646 | Bronze powder | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2647 | Copper powder | 1977 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2725 | Ultramarines | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ including eye area use. |
| §73.2775 | Manganese violet | 1976 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ including eye area use. |
| §73.2991 | Zinc oxide | 1977 | Cosmetics including eye area use. |
| §73.2995 | Luminescent zinc sulfide ⁽³⁾ | 2000 | Nail polish and externally applied facial makeup ⁽⁶⁾ NTE ⁽⁷⁾ 10% of final product for limited, occasional use. |

| Color Additives Approved for Use in Cosmetics Part 74, Subpart C: Color additives subject to batch certification ⁽⁴⁾ | | | |
|--|--------------------------------|-------------------------------|---|
| 21 CFR Section | Straight Color | Year ⁽²⁾ /Approved | Uses and Restrictions |
| §74.2052 | D&C Black No. 2 | 2004 | Eyeliner, brush-on-brow, eye shadow, mascara, lipstick, blushers and rouge, makeup and foundation, and nail enamel. |
| §74.2053 | D&C Black No. 3 ⁽³⁾ | 2007 | Eyeliner, eye shadow, mascara, and face powder. |
| §74.2101 | FD&C Blue No. 1 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1993 | Allows MnO ₂ in manufacture. |
| | | 1994 | Eye area use (includes lake). |
| §74.2104 | D&C Blue No. 4 | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2151 | D&C Brown No. 1 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2203 | FD&C Green No. 3 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2205 | D&C Green No. 5 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1994 | Eye area use. |
| §74.2206 | D&C Green No. 6 | 1982 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2208 | D&C Green No. 8 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ (NTE ⁽⁷⁾ 0.01% (by wt) of finished cosmetic product). |
| §74.2254 | D&C Orange No. 4 | 1977 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2255 | D&C Orange No. 5 | 1984 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| | | 1982 | Mouthwashes, dentifrices, lipsticks, and other lip cosmetics NTE ⁽⁷⁾ 5 percent. |
| §74.2260 | D&C Orange No. 10 | 1981 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2261 | D&C Orange No. 11 | 1981 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2304 | FD&C Red No. 4 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2306 | D&C Red No. 6 | 1983 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 2012 | Ether-soluble matter specification changed to 1-((4-methylphenyl)azo)-2-naphthalenol, not more than 0.015 percent. |
| §74.2307 | D&C Red No. 7 | 1983 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 2012 | Ether-soluble matter specification changed to 1-((4-methylphenyl)azo)-2-naphthalenol, not more than 0.015 percent. |
| §74.2317 | D&C Red No. 17 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2321 | D&C Red No. 21 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2322 | D&C Red No. 22 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2327 | D&C Red No. 27 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2328 | D&C Red No. 28 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2330 | D&C Red No. 30 | 1982 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2331 | D&C Red No. 31 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2333 | D&C Red No. 33 | 1988 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ ; mouthwashes, dentifrices, cosmetic lip products (NTE ⁽⁷⁾ 3% (by wt) of finished cosmetic product). |
| §74.2334 | D&C Red No. 34 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2336 | D&C Red No. 36 | 1988 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ ; cosmetic lip products (NTE ⁽⁷⁾ 3% (by wt) of finished cosmetic product). |
| | | 1975 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2340 | FD&C Red No. 40 ⁽³⁾ | 1994 | Eye area use (includes AI lake). No oxidizing or reducing agents that may affect integrity. |
| §74.2602 | D&C Violet No. 2 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2602a | Ext. D&C Violet No. 2 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2705 | FD&C Yellow No. 5 | 1985 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1994 | Eye area use (includes AI lake). |
| §74.2706 | FD&C Yellow No. 6 | 1986 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| §74.2707 | D&C Yellow No. 7 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2707a | Ext. D&C Yellow No. 7 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2708 | D&C Yellow No. 8 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |
| §74.2710 | D&C Yellow No. 10 | 1983 | Cosmetics generally ⁽⁵⁾ . |
| | | 1984 | Modification of uses and restrictions. |
| §74.2711 | D&C Yellow No. 11 | 1976 | Externally applied cosmetics ⁽⁶⁾ . |

| Color Additives Approved for Use in Medical Devices Part 73, Subpart D: Color additives exempt from batch certification | | | |
|--|---|------------------------------|--|
| 21 CFR Section | Straight Color | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
| §73.1015 | Chromium-cobalt-aluminum oxide | 1974 | Linear polyethylene surgical sutures NTE ⁽⁷⁾ 2% general surgery. |
| §73.1025 | Ferric ammonium citrate | 1973 | With pyrogallol for coloring plain or chromic catgut sutures; NTE ⁽⁷⁾ 3% general and ophthalmic surgery. |
| §73.1375 | Pyrogallol | 1973 | With ferric ammonium citrate for coloring plain or chromic catgut sutures; NTE ⁽⁷⁾ 3% general and ophthalmic surgery. |
| §73.1410 | Logwood extract | 1977 | For coloring nylon 66, nylon 6, or silk non-absorbable sutures; NTE ⁽⁷⁾ 1% general and ophthalmic surgery. |
| §73.3100 | 1,4-Bis[(2-hydroxy-ethyl)amino]-9,10-anthracenedione bis(2-propenoic)ester copolymers ⁽³⁾ | 1996 | Contact lenses |
| §73.3105 | 1,4-Bis [(2-methylphenyl)amino]-9,10-anthracenedione ⁽³⁾ | 1984 | Contact lenses. |
| §73.3106 | 1,4-Bis[4-(2-methacryloxyethyl) phenylamino] anthraquinone copolymers ⁽³⁾ | 1990 | Contact lenses. |
| | | 1993 | Added copolymer, renamed. |
| | | 1995 | Additional copolymer. |
| §73.3107 | Carbazole violet ⁽³⁾ | 1988 | Contact lenses. |
| §73.3110 | Chlorophyllin-copper complex, oil soluble ⁽³⁾ | 1984 | Bone cement only NTE ⁽⁷⁾ 0.003% |
| §73.3110a | Chromium-cobalt-aluminum oxide ⁽³⁾ | 1988 | Contact lenses. |
| §73.3111 | Chromium oxide greens ⁽³⁾ | 1986 | Contact lenses. |
| §73.3112 | C.I. Vat Orange 1 ⁽³⁾ | 1985 | Contact lenses. |
| §73.3115 | 2-[[2,5-Diethoxy-4-[(4-methylphenyl)thio] phenyl]azo]-1,3,5-benzoxatriol ⁽³⁾ | 1983 | Formed in situ in soft contact lenses to mark L and R NTE ⁽⁷⁾ 1.1x10 ⁻⁷ g/lens. |
| §73.3117 | 16,23-Dihydrodinaphtho [2,3-a:2',3'-f] naphth [2,3'6,7] indolo [2,3-c] carbazole-5,10,15,17,22,24-hexone ⁽³⁾ | 1983 | Contact lenses. |
| §73.3118 | N,N-(9,10-Dihydro-9,10-dioxo-1,5-anthracenediyl) bisbenzamide ⁽³⁾ | 1983 | Contact lenses. |
| §73.3119 | 7,16-Dichloro-6,15-dihydro-5,8,14,18-anthrazenetetrone ⁽³⁾ | 1983 | Contact lenses. |
| §73.3120 | 16,17-Dimethoxydinaphtho (1,2,3-od:3',2',1'-lm) perylene-5,10-dione ⁽³⁾ | 1983 | Contact lenses. |
| §73.3121 | Poly(hydroxyethyl methacrylate)-dye copolymers ⁽³⁾ ; one or more of (1) Reactive Black 5 | 1984 | Contact lenses. |
| | (2) Reactive Blue 21 | 1984 | |
| | (3) Reactive Orange 78 | 1984 | |
| | (4) Reactive Yellow 15 | 1984 | |
| | (5) Reactive Blue No. 19 | 1985 | |
| | (6) Reactive Blue No. 4 | 1985 | |
| | (7) C.I. Reactive Red 11 | 1985 | |
| | (8) C.I. Reactive Yellow 86 | 1985 | |
| | (9) C.I. Reactive Blue 163 | 1985 | |
| | (10) C.I. Reactive Red 180 | 1993 | |
| §73.3122 | 4-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-one ⁽³⁾ | 1986 | Contact lenses. |
| §73.3123 | 6-Ethoxy-2-(6-ethoxy-3-oxobenzo[b]thien-2(3H)-ylidene)benzo[b]thiophen-3(2H)-one ⁽³⁾ | 1986 | Contact lenses. |
| §73.3124 | Phthalocyanine green ⁽³⁾ | 1986 | Contact lenses. |
| §73.3125 | Iron oxides ⁽³⁾ | 1986 | Contact lenses. |
| §73.3126 | Titanium dioxide ⁽³⁾ | 1986 | Contact lenses. |
| §73.3127 | Vinyl alcohol/methyl methacrylate-dye reaction products ⁽³⁾ ; one or more of: (1) C.I. Reactive Red 180 | 1993 | Contact lenses. |
| | (2) C.I. Reactive Black 5 | | |
| | (3) C.I. Reactive Orange 78 | | |
| | (4) C.I. Reactive Yellow 15 | | |
| | (5) C.I. Reactive Blue No. 19 | | |
| | (6) C.I. Reactive Blue 21 | | |
| §73.3128 | Mica-based pearlescent pigments ⁽³⁾ | 2002 | Contact lenses |
| §73.3129 | Disodium 1-amino-4-[[4-[(2-bromo-1-oxoallyl)amino]-2-sulphonatophenyl]amino]-9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracene-2-sulphonate (Reactive Blue 69) ⁽³⁾ | 2011 | Contact lenses |

| Color Additives Approved for Use in Medical Devices Part 74, Subpart D: Color additives subject to batch certification ⁽⁴⁾ | | | |
|--|--|---|--|
| 21 CFR Section | Straight Color | Year ⁽²⁾ Approved | Uses and Restrictions |
| §74.1109 | D&C Blue No. 9 | 1974 | Cotton and silk surgical sutures, NTE ⁽⁷⁾ 2.5% general and ophthalmic use. |
| §74.1205 | D&C Green No. 5 | 1973 | Nylon 66 nonabsorbable sutures; NTE ⁽⁷⁾ 0.6% general surgery. |
| | | 1977 | Nylon 6 same conditions. |
| §74.3045 | [Phthalocyaninato(2-)] copper | 1969 | Polypropylene sutures NTE ⁽⁷⁾ 0.5%. |
| | | 1983 ⁽³⁾ , 1986 ⁽³⁾ | Contact lenses. |
| | | 1985 ⁽³⁾ | Polybutester sutures NTE ⁽⁷⁾ 0.5%. |
| | | 1986 ⁽³⁾ | Increased chlorine spec. |
| | | 1987 ⁽³⁾ | Haptics for intraocular lens NTE ⁽⁷⁾ 0.5%. |
| | | 1990 ⁽³⁾ | Polybutylene terephthalate sutures NTE ⁽⁷⁾ 0.5%. |
| | | 1999 ⁽³⁾ | Poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nonabsorbable sutures. |
| §74.3102 | FD&C Blue No. 2 | 1971 | Nylon surgical sutures, NTE ⁽⁷⁾ 1% general surgery. |
| | | 1999 | Suture listing moved from 74.1102 to 74.3102. |
| | | 1999 ⁽³⁾ | Bone cement (All lakes) NTE ⁽⁷⁾ 0.1%. |
| §74.3106 | D&C Blue No. 6 | 1979, 1985 ⁽³⁾ | Various sutures NTE ⁽⁷⁾ specified levels. |
| §74.3208 | D&C Green No. 6 | 1963, 1975 | Various sutures NTE ⁽⁷⁾ specified levels. |
| | | 1983 ⁽³⁾ | Contact lenses NTE ⁽⁷⁾ 0.03%. |
| | | 1986 ⁽³⁾ | Uniform specifications. |
| | | 1993 ⁽³⁾ | Haptics of intraocular lenses NTE ⁽⁷⁾ 0.1%. |
| §74.3230 | D&C Red No. 17 | 1990 ⁽³⁾ | Contact lenses. |
| §74.3602 | D&C Violet No. 2 | 1974 | |
| | | 1980 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.2 percent by wt in glycolic-lactic acid polyester absorbable sutures. |
| | | 1983 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.3 percent in polydioxanone synthetic absorbable sutures. |
| | | 1994 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.25 percent in epsilon caprolactone/glycolide copolymer absorbable sutures. |
| | | 1998 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.1 percent in polyepsilon caprolactone absorbable sutures. |
| | | 2000 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.2 percent in glycolide/dioxanone/triethylene carbonate tripolymer absorbable sutures. |
| | | | NTE ⁽⁷⁾ 0.2 percent in absorbable sutures from homopolymers of glycolide. |
| 1987 ⁽³⁾ | Contact lenses. | | |
| 1990 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.2 percent of intraocular lens haptics. | | |
| 1999 ⁽³⁾ | NTE ⁽⁷⁾ 0.15 percent by weight of meniscal tacks. | | |
| §74.3710 | D&C Yellow No. 10 | 1987 ⁽³⁾ | Contact lenses. |

End Notes

- The color additives Astaxanthin, Astaxanthin dimethylsuccinate, Ultramarine blue, Canthaxanthin, Haematococcus algae meal, Synthetic iron oxide, Dried algae meal, Tagetes (Asteo marigold) meal and extract, Corn endosperm oil, Paracoccus pigment, and Pheflla yeast are approved for specific uses in animal food (see 21 CFR 73.35, 73.37, 73.50, 73.75, 73.185, 73.200, 73.275, 73.285, 73.315, 73.352, and 73.355, respectively).
- The year approved is based on the date listed in the "Confirmation of Effective Date" notice for the action as published in the Federal Register.
- Petitioned for use after the 1980 amendments; not provisionally listed.
- Color additives listed in 21 CFR Parts 74 and 82 must be analyzed and batch certified by FDA before they can be used in any FDA-regulated product marketed in the U.S. This requirement applies to products imported into this country as well as those manufactured domestically. Manufacturers of certified color additives must include on the label the name of the certified color additive, a statement indicating general use limitations, any quantitative limitations in products, and the certification lot number assigned to the batch. Straight colors required to be certified are listed in 21 CFR Part 74. Most lakes are provisionally listed under 21 CFR 81.1 for use as listed in 21 CFR 82.51 (food, drugs, and cosmetics), 21 CFR 82.1051 (drugs and cosmetics), or 21 CFR 82.2051 (externally applied drugs and cosmetics). All FD&C Red No. 40 lakes are permanently listed under 21 CFR 74.340 (food), 74.1340 (drugs), and 74.2340 (cosmetics). FD&C Blue No. 1 and FD&C Yellow No. 5 aluminum lakes for drug and cosmetic use are permanently listed in 21 CFR sections 74.1101, 74.1705, 74.2101, and 74.2705.

5. Color additives that are permitted for general use may not be used in the area of the eye, in injections, or in surgical sutures unless such use is specified in the color additive listing regulation. Currently no color additives are listed for use in injected products (such as tattoos or permanent makeup).
6. Color additives that are permitted for external application may not be used in the area of the eye, in injections, or in surgical sutures unless such use is specified in the color additive listing regulation. Currently no color additives are listed for use in injected products (such as tattoos or permanent makeup). Some color additives that are permitted for external application also may be permitted in mouthwashes, dentifrices, or lipsticks in limited amounts specified in the color additive listing regulations.
7. NTE - not to exceed.

To access regulations from the Government Printing Office Website, click on the hyperlinks below. This opens the Electronic Code of Federal Regulations . Select the desired section below.

| Part | Sections | Titles |
|------|----------------|--|
| 73 | 73.1-73-3128 | Listing of Color Additives Exempt from Certification |
| 74 | 74.101-74.3710 | Listing of Color Additives Subject to Certification |
| 81 | 81.1-81.32 | General Specifications and General Restrictions for Provisional Color Additives for Use in Foods, Drugs, and Cosmetics |
| 82 | 82.3-82.2707a | Listing of Certified Provisionally Listed Colors and Specifications |

Content last updated on 2013-FEB-11

Page Last Updated: 05/03/2013

Note: If you need help accessing information in different file formats, see instructions for Downloading Viewers and Players.


[Accessibility](#)
[Contact FDA](#)
[Careers](#)
[FDA Basics](#)
[FOIA](#)
[No Fear Act](#)
[Site Map](#)
[Transparency](#)
[Website Policies](#)

U.S. Food and Drug Administration

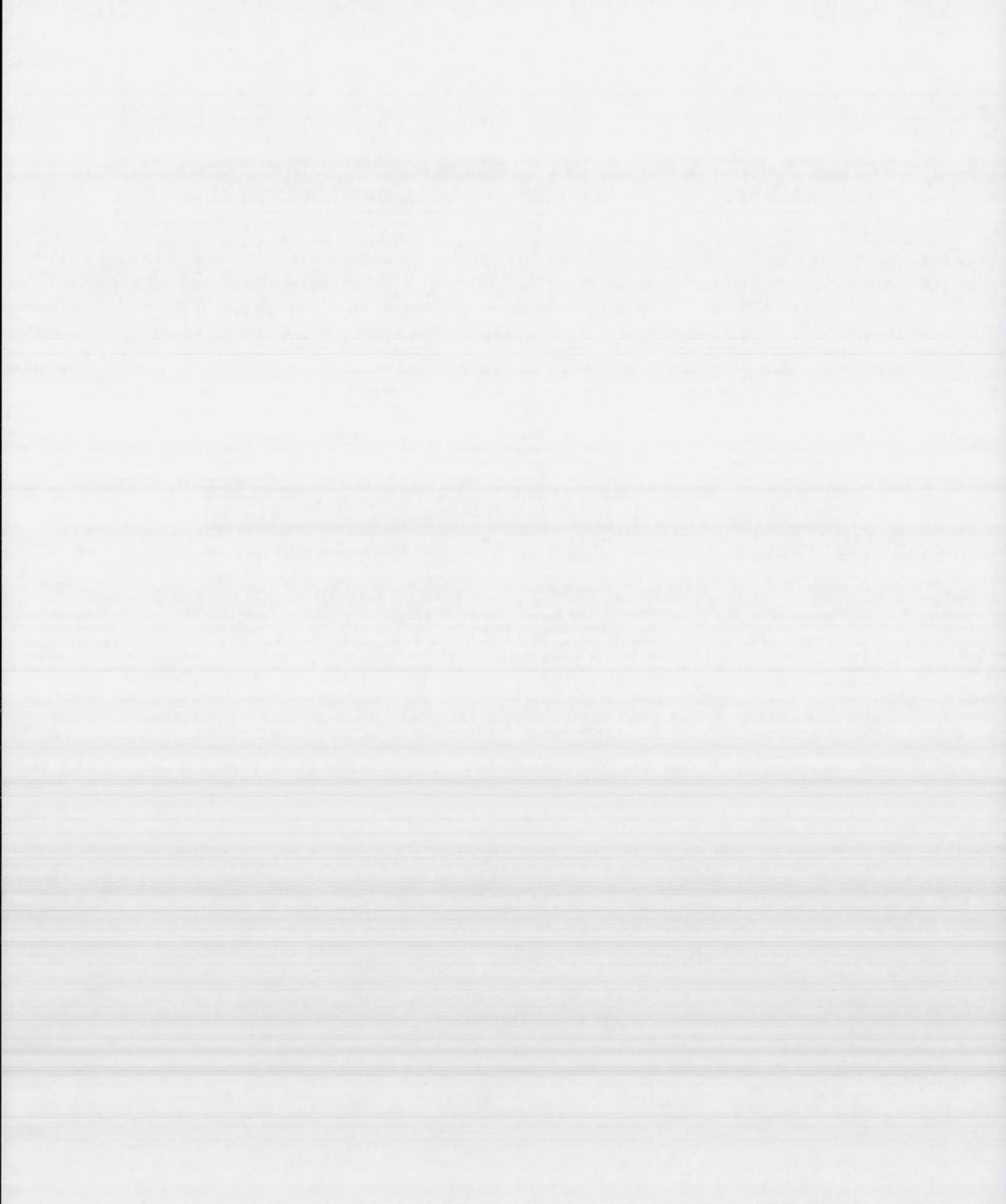
10903 New Hampshire Avenue
 Silver Spring, MD 20993
 Ph. 1-888-INFO-FDA(1-888-463-6332)
 Email FDA



For Government | For Press

[Combination Products](#)
[Advisory Committees](#)
[Science & Research](#)
[Regulatory Information](#)
[Safety](#)
[Emergency Preparedness](#)
[International Programs](#)
[News & Events](#)
[Training and Continuing Education](#)
[Inspections/Compliance](#)
[State & Local Officials](#)
[Consumers](#)
[Industry](#)
[Health Professionals](#)
[FDA Archive](#)


U.S. Department of Health & Human Services



APPENDICE G

TABLEAU III DE LA NORME GÉNÉRALE POUR LES ADDITIFS
ALIMENTAIRES (NGAA) CODEX ALIMENTARIUS

RENSEIGNEMENTS DÉTAILLÉS SUR L'ADDITIF ALIMENTAIRE

✱ Titanium dioxide (171)

Catégories fonctionnelles

| Colour

🔍 Recherche JECFA

Cliquez sur le lien pour rechercher dans la base de données JECFA les spécifications du ou des additifs avec N° SIN 171

Dispositions du Tableau 3 de la NGAA

Titanium dioxide est un additif alimentaire qui figure dans le **Tableau 3**, et en tant que tel, peut être utilisé dans les aliments ci-après, dans le respect des bonnes pratiques de fabrication (BPF), comme stipulé dans le Préambule de la NGAA Codex. Bien que ne figurant pas ci-dessous, Titanium dioxide peut être utilisé dans le babeurre traité thermiquement de la catégorie 01.1.1, et les épices de la catégorie 12.2.1. Notez que les catégories d'aliments figurant dans l'**Annexe du Tableau 3** ont été exclues en conséquence.

| Numéro | Catégorie de denrées alimentaires |
|----------|--|
| 01.1.2 | Dairy-based drinks, flavoured and/or fermented (e.g., chocolate milk, cocoa, eggnog, drinking yoghurt, whey-based drinks) |
| 01.3 | Condensed milk and analogues (plain) |
| 01.4.3 | Clotted cream (plain) |
| 01.4.4 | Cream analogues |
| 01.5 | Milk powder and cream powder and powder analogues (plain) |
| 01.6.1 | Unripened cheese |
| 01.6.2 | Ripened cheese |
| 01.6.4 | Processed cheese |
| 01.6.5 | Cheese analogues |
| 01.7 | Dairy-based desserts (e.g., pudding, fruit or flavoured yoghurt) |
| 01.8.1 | Liquid whey and whey products, excluding whey cheeses |
| 02.2.2 | Fat spreads, dairy fat spreads and blended spreads |
| 02.3 | Fat emulsions mainly of type oil-in-water, including mixed and/or flavoured products based on fat emulsions |
| 02.4 | Fat-based desserts excluding dairy-based dessert products of food category 01.7 |
| 03.0 | Edible ices, including sherbet and sorbet |
| 04.1.2 | Processed fruit |
| 04.2.2.2 | Dried vegetables (including mushrooms and fungi, roots and tubers, pulses and legumes, and aloe vera), seaweeds, and nuts and seeds |
| 04.2.2.3 | Vegetables (including mushrooms and fungi, roots and tubers, pulses and legumes, and aloe vera), and seaweeds in vinegar, oil, brine, or soybean sauce |
| 04.2.2.4 | Canned or bottled (pasteurized) or retort pouch vegetables (including mushrooms and fungi, roots and tubers, pulses and legumes, and aloe vera), and seaweeds |
| 04.2.2.5 | Vegetable (including mushrooms and fungi, roots and tubers, pulses and legumes, and aloe vera), seaweed, and nut and seed purees and spreads (e.g., peanut butter) |
| 04.2.2.6 | Vegetable (including mushrooms and fungi, roots and tubers, pulses and legumes, and aloe vera), seaweed, and nut and seed pulps and preparations (e.g., vegetable desserts and sauces, candied vegetables) other than food category 04.2.2.5 |
| 04.2.2.8 | Cooked or fried vegetables (including mushrooms and fungi, roots and tubers, pulses and legumes, and aloe vera), and seaweeds |
| 05.0 | Confectionery |
| 06.3 | Breakfast cereals, including rolled oats |
| 06.4.3 | Pre-cooked pastas and noodles and like products |
| 06.5 | Cereal and starch based desserts (e.g., rice pudding, tapioca pudding) |
| 06.6 | Batters (e.g., for breading or batters for fish or poultry) |
| 06.7 | Pre-cooked or processed rice products, including rice cakes (Oriental type only) |
| 06.8 | Soybean products (excluding soybean-based seasonings and condiments of food category 12.9) |
| 07.0 | Bakery wares |

| | |
|--------|--|
| 08.2 | Processed meat, poultry, and game products in whole pieces or cuts |
| 08.3 | Processed comminuted meat, poultry, and game products |
| 08.4 | Edible casings (e.g., sausage casings) |
| 09.3 | Semi-preserved fish and fish products, including mollusks, crustaceans, and echinoderms |
| 09.4 | Fully preserved, including canned or fermented fish and fish products, including mollusks, crustaceans, and echinoderms |
| 10.2.3 | Dried and/or heat coagulated egg products |
| 10.3 | Preserved eggs, including alkaline, salted, and canned eggs |
| 10.4 | Egg-based desserts (e.g., custard) |
| 11.6 | Table-top sweeteners, including those containing high-intensity sweeteners |
| 12.2.2 | Seasonings and condiments |
| 12.3 | Vinegars |
| 12.4 | Mustards |
| 12.5 | Soups and broths |
| 12.6 | Sauces and like products |
| 12.7 | Salads (e.g., macaroni salad, potato salad) and sandwich spreads excluding cocoa- and nut-based spreads of food categories 04.2.2.5 and 05.1.3 |
| 12.8 | Yeast and like products |
| 12.9 | Soybean-based seasonings and condiments |
| 12.10 | Protein products other than from soybeans |
| 13.3 | Dietetic foods intended for special medical purposes (excluding products of food category 13.1) |
| 13.4 | Dietetic formulae for slimming purposes and weight reduction |
| 13.5 | Dietetic foods (e.g., supplementary foods for dietary use) excluding products of food categories 13.1 - 13.4 and 13.6 |
| 13.6 | Food supplements |
| 14.1.4 | Water-based flavoured drinks, including "sport," "energy," or "electrolyte" drinks and particulated drinks |
| 14.2.1 | Beer and malt beverages |
| 14.2.2 | Cider and perry |
| 14.2.4 | Wines (other than grape) |
| 14.2.5 | Mead |
| 14.2.6 | Distilled spirituous beverages containing more than 15% alcohol |
| 14.2.7 | Aromatized alcoholic beverages (e.g., beer, wine and spirituous cooler-type beverages, low alcoholic refreshers) |
| 15.0 | Ready-to-eat savouries |
| 16.0 | Prepared foods |

Note: Sauf indication contraire, les dispositions relatives aux additifs alimentaires s'appliquent à la catégorie de denrées alimentaires indiquée (par exemple, Produits laitiers), ainsi qu'à toutes les sous-catégories de cette catégorie (par exemple Fromage, Fromages affinés, etc.)

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES RÉFÉRENCES

- Bata-Vidács, I., N. Adányi, J. Beczner, J. Farkas et A. Székács (2013). Nanotechnology and Microbial Food Safety. Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education (A. Méndez-Vilas, Ed.). Copyright FORMATEX: 155-169 p En ligne. <<http://www.formatex.info/microbiology4/vol1/155-169.pdf>>.
- Beaudoin, Simon, Louise Vandelac et Christian Papilloud. 2013. «Nanofoods: Environmental, Health, and Socioeconomic Risks or the Achilles' Heel of Nanotechnologies?». In *Nanotechnology and human health*, p. 18.
- Berge, Manon. 2013. «Le développement du nano-argent; entre représentations hygiénistes, déterminisme technoscientifique et marché : analyse sociologique». Montréal, Département de sociologie, Université du Québec à Montréal, 146 p.
- Beyer, D.L., F.P. DeBrincat, T.E. Jach, R.A. Jerome et D.L. Zak (1998). Edible products having inorganic coatings, Google Patents En ligne. <<http://www.google.com.mx/patents/US5741505>>.
- Bhushan, Bharat (2010). Springer Handbook of Nanotechnology 3rd Edition. Handbook of Nanotechnology. Professor Bharat Bhushan. USA, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010. 3: 1964 p En ligne. <www.springer.com/engineering/book/978-3-642-02524-2>.

- Bouwmeester, H., S. Dekkers, M. Y. Noordam, W. I. Hagens, A. S. Bulder, C. de Heer, S. E. ten Voorde, S. W. Wijnhoven, H. J. Marvin et A. J. Sips. 2009. «Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production». *Regul Toxicol Pharmacol*, vol. 53, no 1, p. 52-62. En ligne. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19027049>>.
- Brun, E., M. Carriere et A. Mabondzo. 2012. «In vitro evidence of dysregulation of blood-brain barrier function after acute and repeated/long-term exposure to TiO₂ nanoparticles». *Biomaterials*, vol. 33, no 3, p. 886-896. En ligne. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22027597>>.
- Bureau du vérificateur général du Canada (2003). Rapport de la commissaire à l'environnement et au développement durable à la Chambre des communes. Rapport de développement durable. Bureau du vérificateur général du Canada (BVG). Québec, Ministre des Travaux publics et des Services gouvernementaux Canada En ligne. <http://www.oag-bvg.gc.ca/internet/Francais/parl_cesd_200310_01_f_12935.html#ch1hd4b>.
- Buzea, Cristina, Ivan I. Pacheco et Kevin Robbie. 2007. «Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity». *Biointerphases*, vol. 2, no 4, p. 17-71. En ligne. <<http://link.springer.com.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/article/10.1116%2F1.2815690>>. Consulté le 22 août 2011.
- Chang, X., Y. Zhang, M. Tang et B. Wang. 2013. «Health effects of exposure to nano-TiO₂: A meta-analysis of experimental studies». *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, no 1, p. 1-10. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84875155180&partnerID=40&md5=921ef761d9efe0495678f311b0fc1dfe>>.
- Chaudhari, SB, AA Mandot et BH Patel. 2012. «Effect of nano TiO₂ pretreatment on functional properties of cotton fabric». *International Journal of Engineering Research and Development*, vol. 1, no 9, p. 24-29. En ligne. <<http://www.ijerd.com/paper/vol1-issue9/E0192429.pdf>>.
- ChemIndustry, Site web. 2013. «Chemindustry.com Inc.». En ligne. <<http://www.chemindustry.com/apps/chemicals>>. Consulté le 4 janvier

- Chorianopoulos, N.G., D.S. Tsoukleris, E.Z. Panagou, P. Falaras et G.-J.E. Nychas. 2011. «Use of titanium dioxide (TiO₂) photocatalysts as alternative means for *Listeria monocytogenes* biofilm disinfection in food processing». *Food Microbiology*, vol. 28, p. 7. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0740002010002108>>.
- CIRC (2008). World Cancer Report 2008. WHO Press. Edited by Peter Boyle and Bernard Levin. Lyons, France, Centre international de recherche sur le cancer, World Health Organisation, International Agency for Research on Cancer (WHO / IARC) En ligne. <<http://www.iarc.fr/en/publications/pdfs-online/wcr/2008/>>.
- (2010). Carbon black, titanium dioxide, and talc. WHO Press. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyons, France, Centre international de recherche sur le cancer, World Health Organisation, International Agency for Research on Cancer (WHO / IARC). Volume 93: 466 p En ligne. <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>>. Consulté le 20 juin 2011.
- Cournoyer, Laurent, et Catherine Objois (2011). Dossier spécial Rio Tinto. Contact Affaires, le magazine des gens d'affaires de Sorel-Tracy et région. Québec, Page Cournoyer Publications. 13: 88 p En ligne. <<http://contactsaffaires.com/numeros/sorel/CAFF-SOREL-A2011.pdf>>.
- DaNa2.0, Site web. 2013. «Coatings». En ligne. <<http://www.nanopartikel.info/cms/lang/en/Wissensbasis/page126.html>>. Consulté le 4 janvier 2014.
- Delgado, Gian Carlo. 2010. «Economics and governance of nanomaterials: potential and risks». *Technology in Society*, vol. 32, no 2, p. 137-144. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160791X10000230>>.
- DEOC (2011). Le gouvernement fédéral appuie la commercialisation des microsystèmes et de la nanotechnologie. Diversification de l'Économie de

l'Ouest Canada. Alberta, Gouvernement du Canada En ligne.
 <http://www.wd.gc.ca/fra/77_12718.asp>. Consulté le 22 juin 2011.

Díaz-Visurraga, J., M. F. Meléndrez, A. García, M. Paulraj et G. Cárdenas. 2010.
 «Semitransparent chitosan-TiO₂ nanotubes composite film for food package applications». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, no 6, p. 3503-3515. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1002/app.31881>>.

EFSA (2004). Scientific Opinion on a request from the European Commission related to the safety in use of rutile titanium dioxide as an alternative to the presently permitted anatase form. Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and materials in Contact with Food, The EFSA Journal 8pEn ligne. <<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/163.pdf>>.

----- (2009). Scientific Opinion on a request from the European Commission on the potential Risks Arising from Nanoscience and Nanotechnologies on Food and Feed Safety. Scientific Committee The EFSA Journal: 1-39 p En ligne. <<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/958.pdf>>.

EFSA, Site web. 2014. «Mandat pour la réévaluation de plusieurs colorants alimentaires dont l'usage a été autorisé dans l'UE avant le 20 janvier 2009 ». En ligne. <<http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/foodcolours.htm> - <http://registerofquestions.efsa.europa.eu/raw-war/mandateLoader?mandate=M-2008-0019>>. Consulté le 6 janvier.

Eigler, D. M., et E. K. Schweizer. 1990. «Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope». *Nature*, vol. 344, no 6266, p. 524-526. En ligne. <<http://www.nature.com.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/nature/journal/v344/n6266/abs/344524a0.html>>.

EL- Sharkawy, N.I., M.S. Hamza et E.H. Abou-Zeid. 2010. «Toxic Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) In Male Albino Rats with Special Reference to its Effect on Reproductive System». *Journal of American Science*, vol. 6, no 11. En ligne. <http://www.jofamericanscience.org/journals/am-sci/am0611/119_3959am0611_865_872.pdf>.

EPA environnement (2010). State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters. Technical U.S. Environmental Protection Agency: Scientific, research, Engineering and Modeling Support (STREAMS) Final Report. Washington D.C., The Eastern Research Group for the Environmental Protection Agency. EPA/600/R-10/089 : Contract No. EP-C-05-059, Task Order No. 94: 486 p En ligne.
<<http://www.epa.gov/nanoscience/files/NanoPaper2.pdf>>.

EPA water and sunscreen (2010). Nanomaterial Case Studies: Nanoscale Titanium Dioxide in Water Treatment and in Topical Sunscreen. Office of Research and Development National Center for Environmental Assessment–RTP Division. Research Triangle Park, NC, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-09/057F: 204 p En ligne.
<<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=230972#Download>>.

EWG, Site web. 2014. «Retintyl palmitate (vitamin A palmitate)». En ligne.
<http://www.ewg.org/skindeep/ingredient/705545/RETINYL_PALMITATE_%28VITAMIN_A_PALMITATE%29/>. Consulté le 6 janvier

Fabricius, Lars. 2011. «Human Exposure Assessment of Engineered Inorganic Nanoparticles in Food». , Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology (NTNU). En ligne. <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:446119/FULLTEXT01.pdf>>.

FAO/OMS (2009). FAO/WHO Expert Meeting on the Application of Nanotechnologies in the Food and Agriculture Sectors: Potential Food Safety Implications. Meeting report. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations : Nutrition and Consumer Protection Division / World Health Organization : Department of Food Safety and Zoonoses: 104 p En ligne.
<<http://www.fao.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/docrep/012/i1434e/i1434e00.pdf>>.

FDA (2013). Title 21 - Food And Drugs Chapter I - Food And Drug Administration Department Of Health And Human Services Subchapter D - Drugs For Human Use Part 352 - Sunscreen Drug Products For Over-The-Counter Human Use. Code of Federal Regulations (CITE: 21CFR352.10). Food and Drug Administration, FDA Home Medical Devices Databases En ligne.

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcr/CFRSearch.cfm?fr=352.10>>.

Feynman, Richard P. 1959. *Plenty of Room at the Bottom: Plenty of Room at the Bottom* (Pasadena, December). American Physical Society, 7 p. En ligne. http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf>.

Frazer, Lance. 2001. «Titanium dioxide : Environmental white knight?». *Environmental Health Perspectives*, vol. 109, no 4, p. 174-177. En ligne. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1240293/>>.

Friends of the Earth Australia (2006). *Nanomaterials Sunscreens and Cosmetics : Small Ingredients, Big Risks* En ligne. <http://nano.foe.org.au/nanomaterials-sunscreens-and-cosmetics-small-ingredients-big-risks>>.

----- (2009). *Beauty industry backs high risk small particles: Controversial nano-ingredients found in big name brands* En ligne. <http://www.nanolawreport.com/uploads/file/FOE-Australia%20Cosmetics%20Report.pdf>>.

Friends of the Earth London (2007). *Mining Madagascar – forests, communities and Rio Tinto’s white wash* En ligne. https://www.foe.co.uk/sites/default/files/downloads/mining_madagascar.pdf ≥.

Fujishima, Akira, Tata N. Rao et Donald A. Tryk. 2000. «Titanium dioxide photocatalysis». *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, p. 21. En ligne. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556700000022>>.

Gambogi, Joseph (2000). *Titanium*. U.S. Geological Survey En ligne. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/670400.pdf>>.

Goncalves, Luis Moreira, Veronica de Zea Bermudez, Helena Aguilar Ribeiro et Adelio Magalhaes Mendes. 2008. «Dye-sensitized solar cells: A safe bet for

the future». *Energy & Environmental Science*, vol. 1, no 6, p. 655-667. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1039/B807236A>>.

Gouvernement du Canada (2012). Règlement sur les Aliments et Drogues. C.R.C., ch. 870. Gouvernement du Canada. Ottawa, Ministère de la justice: 1265 p En ligne. <<http://www.lois-laws.justice.gc.ca/fra/index.html>>.

Hashimoto, Kazuhito, Horishi Irie et Akira Fujishima. 2005. «Invited review paper: TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future prospects». *Japanese journal of applied physics (printed with permission of the Institute of pure and applied physics (IPAP)*, vol. 44, no 12, p. 8269 - 8285 (part 8261). En ligne. <[http://faculty.washington.edu/qfzhang/Openings/1.%20TiO₂%20Photocatalysis_A%20Historical%20Overview%20and%20Future%20Prospects.pdf](http://faculty.washington.edu/qfzhang/Openings/1.%20TiO2%20Photocatalysis_A%20Historical%20Overview%20and%20Future%20Prospects.pdf)>.

Hayes, Tony, et Yang Liu (2011). Titanium Dioxide, A Shining Future Ahead. Specialty/ Industrial Metals. Toronto, Euro Pacific Canada: 13 p En ligne. <http://argex.ca/documents/Euro_Pacific_Canada_Titanium_Dioxide_August_2011%5B1%5D.pdf>.

IRGC (2008). Risk Governance of Nanotechnology Applications in Food and Cosmetics. Risk Governance of Nanotechnology Applications in Food and Cosmetics. International Risk Governance Council (IRGC). Geneva, Prepared for the IRGC by Dialogik GmbH: Antje Grobe, Ortwin Renn, Alexander Jaeger: 52 p En ligne. <http://www.irgc.org/IMG/pdf/IRGC_Report_FINAL_For_Web.pdf>.

Italcementi. 2003. «The new white cement Bianco TX Millennium for the Dives in Misericordia Church». *Press Release* (Rome, Via G. Camozzi, 124 24121 Bergamo, Italia), 24 octobre 2003. En ligne. <http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/7451E4AC-D325-4C24-B9F0-9539BCAF44C8/0/TX_millennium.pdf>.

Jacobs, J. F., I. van de Poel et P. Osseweijer. 2010. «Sunscreens with Titanium Dioxide (TiO₂) Nano-Particles: A Societal Experiment». *Nanoethics*, vol. 4, no 2, p. 103-113. En ligne. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20835397>>.

- JECFA (2010). Compendium of Food Additive Specifications. Monograph : Titanium Dioxide. Food and Agriculture Organisation of the United Nations (FAO). 73rd Meeting, Rome 2010, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) En ligne. <<http://www.fao.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/docrep/013/i1782e/i1782e.pdf>>.
- Jones, Tony, et Terry A. Egerton. 2012. «Titanium compounds (inorganic)». *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Copyright John Wiley & Sons, Inc., p. 62. En ligne. <<http://onlinelibrary.wiley.com.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/doi/10.1002/0471238961.0914151805070518.a01.pub2/abstract>>.
- Kahru, Anne, et Henri-Charles Dubourguier. 2010. «From ecotoxicology to nanoecotoxicology». *Toxicology*, vol. 269, no 2-3, p. 105-119. En ligne. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19732804>>.
- Kiser, M. A., P. Westerhoff, T. Benn, Y. Wang, J. Pérez-Rivera et K. Hristovski. 2009. «Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants». *Environmental science & technology*, vol. 43, no 17, p. 6757-6763. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/es901102n>>. Consulté le 2014/01/06.
- Kobayashi, Masaru, et William Kalriess (1997). Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide. *Cosmetics and Toiletries magazine*. Dayville, CT, USA, Allured Publishing Corp. / US Cosmetics Corp. En ligne. <<http://us-cosm.com/documents/Photocatalytic.pdf>>.
- Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley. 1985. «C60: Buckminsterfullerene». *Nature*, vol. 318, no 6042, p. 162-163. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-1542743726&partnerID=40&md5=b0cfe819986d29e45bf6198ff6758851>>.
- Kuo, Yu-Lin, Hua-Wei Chen et Young Ku. 2007. «Analysis of silver particles incorporated on TiO₂ coatings for the photodecomposition of o-cresol». *Thin Solid Films*, vol. 515, no 7-8, p. 3461-3468. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609006012466>>.

Kuznesof, Paul M., et M.V. Rao (2006). Titanium dioxide : Chemical and Technical Assessment (CTA). TiO₂ CTA. Food and Agricultural Organisation. Intl., U.N. / FAO. Volume 1 En ligne.
 <[ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/cta_TiO₂.pdf](ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/cta_TiO2.pdf)>.

Maniet, Françoise. 2010. «L'encadrement juridique des nanotechnologies au Canada et dans l'Union Européenne». Mémoire, Montréal, Institut des sciences de l'environnement, Université du Québec à Montréal, 258 p. En ligne.
 <<http://www.archipel.uqam.ca/3615/1/M11626.pdf>>.

Masakazu, Anpo. 1997. «Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light». *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 1, no 2, p. 169-179. En ligne.
 <<http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1019024913274>>.

Moellmann, Jonas, Stephan Ehrlich, Ralf Tonner et Stefan Grimme. 2012. «A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications». *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no 42, p. 424206. En ligne.
 <<http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=42/a=424206>>.

Newswire, Site web. 2013a. «Argex releases TiO₂ Preliminary Data Sheets». 2014 CNW Group Ltd. En ligne.
 <[http://www.newswire.ca/en/story/1140879/argex-releases-TiO₂-preliminary-data-sheets](http://www.newswire.ca/en/story/1140879/argex-releases-TiO2-preliminary-data-sheets)>. Consulté le 4 janvier.

-----, 2013b. «Argex selects Valleyfield as the site for its first TiO₂ production plant». 2014 CNW Group Ltd. En ligne.
 <[http://www.newswire.ca/en/story/1142777/argex-selects-valleyfield-as-the-site-for-its-first-TiO₂-production-plant](http://www.newswire.ca/en/story/1142777/argex-selects-valleyfield-as-the-site-for-its-first-TiO2-production-plant)>. Consulté le 4 janvier.

-----, 2013c. «Argex signs LOI for distribution of up to 25,000 tonnes of TiO₂ per year». 2014 CNW Group Ltd. En ligne.
 <[http://www.newswire.ca/en/story/1246145/argex-signs-loi-for-distribution-of-up-to-25-000-tonnes-of-TiO₂-per-year](http://www.newswire.ca/en/story/1246145/argex-signs-loi-for-distribution-of-up-to-25-000-tonnes-of-TiO2-per-year)>. Consulté le 4 janvier.

NIOSH (2011). Current Intelligence Bulletin 63, Occupational Exposure to Titanium Dioxide. Center for Disease Control and Prevention Department of Health and human services, National Institute for Occupational Safety and Health En ligne. <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>>.

NNI (2011a). Environmental Health and Safety Research Strategy. Engineering and Technology (NSET). National Science and Technology Council Committee on Technology (CoT). Subcommittee on Nanoscale Science. Washington D.C., Executive Office of the President, National Science and Technology Council En ligne. <<http://www.nano.gov/node/681>>.

----- (2011b). National Nanotechnology Initiative Strategic Plan. Engineering and Technology (NSET). National Science and Technology Council Committee on Technology (CoT). Subcommittee on Nanoscale Science. Washington D.C., Executive Office of the President, National Science and Technology Council. 20502 En ligne. <<http://www.nano.gov/node/581>>.

O'Reagan, Brian, et Maicahel Gratzel. 1991. «A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂». *Nature*, vol. 353, p. 737 - 740. En ligne. <<http://www.nature.com.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/nature/journal/v353/n6346/abs/353737a0.html>>.

Oberdörster, Eva. 2004. «Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass». *Environmental Health Perspectives*, vol. 112, no 10, p. 1058-1062. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-3543146722&partnerID=40&md5=bbe786e8ecee88049fd27d185d3ba92e>>.

Ochiai, Tsuyoshi, Ken Masuko, Shoko Tago, Ryuichi Nakano, Kazuya Nakata, Masayuki Hara, Yasuhiro Nojima, Tomonori Suzuki, Masahiko Ikekita, Yuko Morito et Akira Fujishima. 2013. «Synergistic Water-Treatment Reactors Using a TiO₂-Modified Ti-Mesh Filter». *Water*, vol. 5, no 3, p. 1101-1115. En ligne. <<http://www.mdpi.com/2073-4441/5/3/1101>>.

Ohno, Teruhisa, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda et Michio Matsumura. 2001. «Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase

- and Rutile Crystalline Phases». *Journal of Catalysis*, vol. 303, p. 5. En ligne.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701933160>>.
- Ohtani, B., O. O. Prieto-Mahaney, D. Li et R. Abe. 2010. «What is Degussa (Evonik) P25? : Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 216, p. 179-182. En ligne.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603010002959>>.
- Oxenford, John, et Julian Coward (2001). Heavy Minerals from Alberta's Oil Sands. Technical paper 2001-12, SGS Mineral Services En ligne.
<<http://www.sgs.com/~media/Global/Documents/Technical%20Documents/SGS-MIN-WA051-2001-12-Heavy%20minerals-EN-11-09.pdf>>.
- P. S. Rao, K. Mohana Krishna Chowdary, M. Vijay Sekhar Babu, C. P. Govinda Rao et A. Surya Prakash. 2012. «Synthesis of Nano Titanium Dioxide Powder using MWP (microwave plasma) and its Characterization». *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, vol. Vol.2, no Issue 3, p. pp-1150-1156. En ligne.
<http://www.ijmer.com/papers/vol2_issue3/CY2311501156.pdf>. Consulté le 2014/01/06.
- PEN, Site web. 2011. «Project on Emerging nanotechnologies». Woodrow Wilson Center for Scholars. En ligne. <<http://www.nanotechproject.org/>>. Consulté le 8 Janvier 2012.
- Phillips, Lance G., et M. David Barbano. 1997. «The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on The Sensory Properties of Lowfat Milks». *Journal of Dairy Science*, vol. 80, no 11, p. 6. En ligne.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030297762349>>.
- Ramsden, ChristopherS, TimothyJ Smith, BenjaminJ Shaw et RichardD Handy. 2009. «Dietary exposure to titanium dioxide nanoparticles in rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): no effect on growth, but subtle biochemical disturbances in the brain». *Ecotoxicology*, vol. 18, no 7, p. 939-951. En ligne.
<<http://dx.doi.org/10.1007/s10646-009-0357-7>>.

Ranganathan, P. 2011. «From microprocessors to nanostores: Rethinking data-centric systems». *Computer*, vol. 44, no 1, p. 39-48. En ligne.

<<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78651477996&partnerID=40&md5=1936146eb294cd35889551a4332148e5>>.

Rio Tinto (2012). 2012 Annual Report. Park Communications: 236 p En ligne.

<<http://www.riotinto.com/reportingcentre2012>>.

Robichaud, Christine Ogilvie, Ali Emre Uyar, Michael R. Darby, Lynne G. Zucker et Mark R. Wiesner. 2009. «Estimates of Upper Bounds and Trends in Nano-TiO₂ Production As a Basis for Exposure Assessment». *Environmental science & technology*, vol. 43, no 12, p. 4227-4233. En ligne.

<<http://dx.doi.org/10.1021/es8032549>>. Consulté le 2014/01/03.

Robin, Marie-Monique. 2011. *Notre poison quotidien: La responsabilité de l'industrie chimique dans l'épidémie des maladies chroniques*. Paris: Arte Éditions, 480 p.

Robinson, Douglas K. R., et Mark J. Morrison (2010). Nanotechnologies for food packaging: Reporting the science and technology research trends, Report for the Observatory NANO

RTFT (2008). Rapport de développement durable, La création de valeur.

Développement durable. Rio Tinto QIT, Fer et titane. Québec, RTFT, Complexe métallurgique, mine et terminal: 42 p En ligne.

<http://www.rtft.com/FRC/library/sustainable_development_reports.asp?searchKeyword1=year%202008>.

----- (2009). Rapport de développement durable, s'adapter. Développement durable. Rio Tinto Qit, Fer et Titane. Québec, RTFT, Complexe métallurgique, mine et terminal: 44 p En ligne.

<http://www.rtft.com/FRC/library/sustainable_development_reports.asp?searchKeyword1=year%202009>.

----- (2011). Rio Tinto prolonge la durée de vie de ses opérations au Québec dans le secteur du dioxyde de titane afin de répondre à la demande mondiale

croissante. Communiqué de presse. TiO₂050, Rio Tinto: 2 p En ligne.
<http://www.rftt.com/FRC/media/media_releases_1047.asp>.

----- (2012). Tour d'horizon, Suivi des projets réalisés et en cours à RTFT. Pour les employés de Rio Tinto, Fer et Titane. Fer et Titane Rio Tinto. 3 En ligne.
<http://www.rftt.com/documents/Ilmenite_Ete_2012.pdf>.

RTFT, Site web. 2013. «Notre histoire, Nos produits». En ligne.
<http://www.rftt.com/FRC/aboutus/179_our_history.asp -
http://www.rftt.com/index_ourproducts.asp>. Consulté le 8 décembre 2013.

Santé Canada (2010). Proposition de Santé Canada pour rehausser les exigences relatives aux colorants alimentaires dans le cadre de l'étiquetage des aliments. Direction des aliments Bureau d'innocuité des produits chimiques, Direction générale des produits de santé et des aliments. Canada, Gouvernement du Canada: 7 p En ligne. <http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/alt_formats/pdf/consultation/init/_feb2010-food-aliments-col/draft-ebauche-fra.pdf>.

----- (2013). Monographie sur les écrans solaires. Santé Canada – Direction générale des produits de santé et des aliments, Gouvernement du Canada. Version 2.0: 15 p En ligne. <<http://webprod.hc-sc.gc.ca/nhpid-bdipsn/atReq.do?atid=sunscreen-ecransolaire&lang=fra>>. Consulté le 2013.

SCCS, Scientific Committee on Consumer Safety, Ulrike Bernauer, Qasim Chaudhry, Gisela Degen, Elsa Nielsen, Thomas Platzek, Suresh Chandra Rastogi, Christophe Rousselle, Jan van Benthem, Pieter Coenraads, Maria Dusinska, David Gawkrödger, Werner Lilienblum, Andreas Luch, Manfred Metzler et Nancy Monteiro-Rivière. 2013. *Opinion On Titanium Dioxide (nano form)*: (july 22). European Commission. En ligne.
<http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_136.pdf>.

Scrinis, G., et K. Lyons. 2007. «The Emerging Corporate Paradigm: Nanotechnology and the Transformation of Nature, Food and Agri-Food Systems». *International Journal of Sociology of Food and Agriculture*, vol. 15, no 2, p. 23. En ligne. <<http://www.ij saf.org/contents/15-2/scrinis/index.html>>.

- , 2010. «Nanotechnology and the Techno-Corporate Agri-Food Paradigm». In *Food Security, Nutrition and Sustainability*, G. Lawrence, K. Lyons et T. Wallington, p. 23. London: EarthScan. En ligne. <<http://gyorgyscrinis.com/wp-content/uploads/2013/05/GS-NanoFood-Earthscan-Chapter-2010.pdf>>.
- Sekhon, Bhupinder. 2010. «Food nanotechnology—an overview». *Nanotechnology, science and applications*, vol. 3, no 10, p. 1-15. En ligne. <<https://www.dovepress.com/food-nanotechnology-ndash-an-overview-peer-reviewed-article-NSA-recommendation1>>.
- Smijs, Threes G., et S. Pavel. 2011. «Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness». *Nanotechnology, Science and Applications, Dove Press*. En ligne. <<http://www.dovepress.com/titanium-dioxide-and-zinc-oxide-nanoparticles-in-sunscreens-focus-on-t-peer-reviewed-article-NSA>>.
- Son, Hyun-Seok, Gwangpyo Ko et Kyung-Duk Zoh. 2009. «Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, p. 954-960. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408018050>>.
- Statistique Canada (2013a). Base de données sur le commerce international canadien des marchandises. CICM. Canada, Gouvernement du Canada En ligne. <<http://www5.statcan.gc.ca/cimt-cicm/home-accueil?lang=eng>>.
- (2013b). Système harmonisé de désignation et de codification des marchandises. SH. Canada, Gouvernement du Canada. 2013 En ligne. <<http://www.cbsa-asfc.gc.ca/trade-commerce/tariff-tarif/hcdcs-hsdc/m-menu-fra.html>>.
- TGA (2012). Australian regulatory guidelines for sunscreens. Therapeutic Goods Administration. Australian Government, Department of Health and Ageing. Version 1.0 En ligne. <<http://www.tga.gov.au/pdf/sunscreens-args.pdf>>.

The Royal Society (2004). Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and uncertainties. Nanoscience and Nanotechnologies. Science Policy Section. London, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering En ligne. <<http://www.nanotec.org.uk/report/Nano%20report%202004%20fin.pdf>>. Consulté le 22 juin 2011.

TitaniumCorp., Site web. 2013. «Oil Sands Projects». Titanium Corp. En ligne. <<http://titaniumcorporation.com/s/OilSands.asp?ReportID=137458& Type=Oil-Sands-Project& Title=Processing-Operation>>. Consulté le 4 janvier.

Trouiller, B., P. Solaimani, A. Westbrook, R. Reliene et R. H. Schiestl (2008). TiO₂ nanoparticles induce genetic instability and oxidative DNA damage in vivo in mice. Environmental Mutagen Society (EMS) 39th Annual Meeting En ligne. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19887611>>.

Uchino, T., H. Tokunaga, M. Ando et H. Utsumi. 2002. «Quantitative determination of OH radical generation and its cytotoxicity induced by TiO₂-UVA treatment». *Toxicology in vitro*, vol. 16, p. 7. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0887233302000413>>.

Upadhyayula, Venkata Krishna Kumar, David Edward Meyer, Mary Ann Curran et Michael Albert Gonzalez. 2013. «Evaluating the Environmental Impacts of a Nano-Enhanced Field Emission Display Using Life Cycle Assessment: A Screening-Level Study». *Environmental science & technology*. En ligne. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es4034638>>. Consulté le 2014/01/06.

USGS (2012). Mineral Commodities summaries 2012. U.S. Geological Survey U.S. Department of the Interior. Virginia, U.S. Geological Survey En ligne. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>>.

USGS, Site web. 2013. «Titanium Statistical Compendium». USGS.GOV. En ligne. <<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/stat/>>.

Wang, Jiangxue, Ying Liu, Fang Jiao, Fang Lao, Wei Li, Yiqun Gu, Yufeng Li, Cuicui Ge, Guoqiang Zhou, Bai Li, Yuliang Zhao, Zhifang Chai et Chunying Chen. 2008. «Time-dependent translocation and potential impairment on

central nervous system by intranasally instilled TiO₂ nanoparticles». *Toxicology*, vol. 254, no 1-2, p. 82-90. En ligne.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300483X08004411>>.

Wang, Jiangxue, Guoqiang Zhou, Chunying Chen, Hongwei Yu, Tiancheng Wang, Yongmei Ma, Guang Jia, Yuxi Gao, Bai Li, Jin Sun, Yufeng Li, Fang Jiao, Yuliang Zhao et Zhifang Chai. 2007. «Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration». *Toxicology Letters*, vol. 168, no 2, p. 176-185. En ligne.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378427406013798>>.

Warheit, David B., Christie M. Sayes, Kenneth L. Reed et Keith A. Swain. 2008. «Health effects related to nanoparticle exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks». *Pharmacology & Therapeutics*, vol. 120, no 1, p. 35-42, Financed by DuPont. En ligne.
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18703086>>.

Weir, Alex, Paul Westerhoff, Lars Fabricius et Natalie von Götz. 2012. «Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products». *Environmental science & technology*, vol. 46, no 4, p. 2242-2250. En ligne.
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22260395>>.

Ze, Y., L. Sheng, X. Zhao, X. Ze, X. Wang, Q. Zhou, J. Liu, Y. Yuan, S. Gui, X. Sang, Q. Sun, J. Hong, X. Yu, L. Wang, B. Li et F. Hong. 2014a. «Neurotoxic characteristics of spatial recognition damage of the hippocampus in mice following subchronic peroral exposure to TiO₂ nanoparticles». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 264, p. 219-229. En ligne.
<<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84888423851&partnerID=40&md5=a9132cf8a8c449da609b5be012967500>>.

Ze, Yuguan, Renping Hu, Xiaochun Wang, Xuezi Sang, Xiao Ze, Bi Li, Junju Su, Yuan Wang, Ning Guan, Xiaoyang Zhao, Suxin Gui, Liyuan Zhu, Zhe Cheng, Jie Cheng, Lei Sheng, Qingqing Sun, Ling Wang et Fashui Hong. 2014b. «Neurotoxicity and gene-expressed profile in brain-injured mice caused by exposure to titanium dioxide nanoparticles». *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 102, no 2, p. 470-478. En ligne.
<<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.34705>>.

Zhibo, Zhang, Wang Chen-Chi, Zakaria Rama et Ying Jackie Y. 1998. «Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no 52, p. 10871-10878. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/jp982948+>>. Consulté le 2014/01/02.