Techniques de l'Ingénieur

LES FOCUS TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

LES NANOTECHNOLOGIES ET LEURS ENJEUX INDUSTRIELS

- NANOTECHNOLOGIES : PROMESSES ET DÉBATS
- NANOTECHNOLOGIES DANS LE TEXTILE
- NANOTECHNOLOGIES ET ALIMENTATION

Décembre / 2013

SOMMAIRE

ÉDITO 3

NANOTECHNOLOGIES : PROMESSES ET DÉBATS 4

- NANOTECHNOLOGIES : ENJEUX ET RISQUES 5
- NANOMATÉRIAUX ET DÉVELOPPEMENT DURABLE 5
- NANOMÉDECINE 8
- TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION 10
- DÉBAT PUBLIC 12
- CONCLUSION 13

NANOTECHNOLOGIES DANS LE TEXTILE 16

- CONTEXTE 17
- LES TECHNOLOGIES 18
- APPLICATIONS DES NANOTEXTILES 27
- ASPECTS NORMATIFS, SANITAIRES ET RÈGLEMENTAIRES 30

NANOTECHNOLOGIES ET ALIMENTATION 34

- CONTEXTE 35
- PRODUITS ISSUS DES NANOTECHNOLOGIES DANS L'ALIMENTATION HUMAINE ET ANIMALE 35
- DONNÉES TOXICOLOGIQUES DISPONIBLES 37
- CONCLUSION 38

ÉDITO

Techniques de l'Ingénieur vous propose un dossier spécial sur les nanotechnologies : les bénéfices attendus et les questions soulevées ainsi qu'un panorama de leurs applications dans deux domaines clés de notre vie quotidienne, l'alimentation et le textile.

Nanotechnologies : promesses et débats

par **Jean-Yves BOTTERO**
Directeur de recherche CNRS au centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement, Aix-en-Provence

Jean-Marc GROGNET
Directeur de recherche au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

et **Louis LAURENT**
Responsable scientifique du projet de campus Paris-Saclay

Résumé : Les débats associés au développement des nanotechnologies illustrent bien les interrogations que suscite le progrès technologique de façon générale. D'une part, des bénéfices importants sont entrevus, exposés, parfois surexprimés par les scientifiques, les technologues ou des industriels mais, d'autre part, à coté des espoirs suscités et des progrès attendus, des questions sont soulevées quant à la maîtrise des conséquences que ces nouvelles technologies peuvent entraîner, ces questions, parfois ces critiques, venant autant des milieux scientifiques eux-mêmes que de représentants d'associations issues de la « société civile ». Le but de cet article est de prendre la mesure de ce débat très riche par quelques exemples tirés de trois secteurs clefs : les nanomatériaux et leurs applications dans le domaine du développement durable, dans celui de la santé et la médecine, enfin dans celui des technologies de l'information et de la communication.

1. Nanotechnologies : enjeux et risques

Le vingtième siècle a été témoin d'avancées spectaculaires dans notre compréhension de la matière qu'elle soit inerte ou vivante. À la suite d'une longue série de découvertes qu'il s'agisse de méthodes d'élaboration comme les techniques de synthèse chimique, l'épitaxie, la lithographie ou d'observation comme le microscope électronique, et récemment le microscope à effet tunnel ou le microscope à force atomique, il est désormais possible de « voir » et d'agir à l'échelle de la molécule voire de l'atome. Ces développements techniques ou scientifiques ont donné naissance aux nanosciences, qui ont pour objet l'étude et la manipulation de la matière à l'échelle du nanomètre (10^{-9} m ou le milliardième de mètre). Il ne s'agit pas d'une discipline mais plutôt d'un point de convergence de la physique, de la chimie, de la biologie et de l'ingénierie autour de cette échelle de longueur [1] [2] [3] [4]. Depuis la fin des années 1990, les nanotechnologies occupent le devant de la scène. C'est ainsi qu'au début des années 2000, les dépenses de recherche dans ce domaine ont dépassé les 3 milliards d'euros par an au niveau mondial. Il est vrai que les nanotechnologies mais plus généralement le produit de leur convergence avec d'autres sciences offrent d'importantes perspectives dans pratiquement tous les secteurs, en particulier en ce qui concerne trois thèmes importants aux yeux de nos sociétés :

— **le développement durable**. Les nanotechnologies permettraient d'utiliser l'énergie de façon plus rationnelle, de réaliser des produits moins gourmands en matières premières, de mettre au point de nouveaux procédés de dépollution ;

— **la santé**. En interfaçant la matière inerte au niveau moléculaire avec le vivant, on serait plus efficace pour concevoir des méthodes de diagnostic, des thérapies originales voire à plus long terme des substituts pour des organes défaillants ;

— **le traitement des informations et la communication**. On peut espérer traiter des données, les stocker et communiquer avec des capacités largement supérieures à celles dont on dispose de nos jours, avec toutes les retombées qu'on peut imaginer.

C'est simultanément avec cet essor des nanotechnologies que se font entendre des voix mettant en garde contre leurs possibles conséquences. Un article souvent cité comme point de départ est « Pourquoi le futur n'a pas besoin de nous » (« *Why the future doesn't need us* »), publié dans la revue *Wired* en 2000 par Bill Joy, cofondateur d'une grande société d'informatique [5]. Dans les dix années qui ont suivi, de très nombreux autres acteurs issus de la société civile, du monde de la recherche, des administrations et agences d'état, du politique sont intervenus. De très nombreux rapports ont été écrits et d'innombrables débats ont été organisés. Le point d'orgue en France a été le débat national organisé, à la suite du « Grenelle de l'environnement », par les pouvoirs publics français [6]. Les grandes lignes des conclusions de ce débat qui s'est déroulé fin 2009 début 2010 seront présentées à la fin de cet article.

Les interrogations suscitées par ces technologies sont très variées, aussi multiformes que les techniques employées elles-mêmes. Dans ce qui suit, on fera le point pour les trois domaines d'application cités précédemment : nanomatériaux et développement durable, santé et médecine, technologies de l'information et de la communication. Pour chacun d'entre eux, le potentiel des nanotechnologies et les potentielles embûches seront discutés.

2. Nanomatériaux et développement durable

2.1 Des nanoparticules pour le traitement de l'eau

2.1.1 Enjeux

Les nanotechnologies pourraient apporter beaucoup au nettoyage des sols et eaux souterraines pollués. Ces techniques n'en sont qu'à leurs débuts et leur développement ne se fera que moyennant une évaluation des risques pour l'environnement.

Les recherches sur les membranes de filtration ne sont pas encore sorties des laboratoires. En revanche, un des domaines privilégiés qui est maintenant en cours d'évaluation à l'échelle industrielle concerne le traitement *in situ* des eaux souterraines polluées par des produits organiques. Depuis maintenant plus de dix ans la réduction de ces contaminants par injection de fer métal nanométrique a fait l'objet de recherches intenses surtout aux États-Unis. Les enjeux sont importants sur le plan de la gestion foncière.

Rien qu'en France, le nombre de sites pollués, c'est-à-dire en l'état, non constructibles et/ou non valorisables, est estimé à 300 000, tous polluants confondus. Ces sites, souvent qualifiés de friches, sont très souvent situés dans des zones urbaines ou périurbaines. Ces terrains pollués pourraient être soit rendus à la nature, soit constituer des relais de croissance du secteur immobilier qui se heurte à la pénurie de foncier propre. Cela nécessiterait qu'ils soient réhabilités. La réhabilitation et reconversion durables de ces sites passent par une dépollution vertueuse des sols et des nappes, donc sans recourir à la mise en décharge de boues extraites et en accord avec les principes du développement durable.

Sur le plan de la ressource en eau, selon l'institut français de l'environnement, 90 % des points d'eau surveillés en rivière et 58 % des nappes contiennent des substances actives indésirables. Il s'agit en particulier des molécules chimiques issues de divers pesticides, fongicides et herbicides qui résistent aux procédés classiques mécaniques et biologiques actuellement utilisés dans les stations d'épuration et de potabilisation.

2.1.2 Techniques

En matière de réhabilitation des sites et des sols, il existe des techniques applicables aux divers problèmes rencontrés. Elles englobent des traitements *in situ* de type physico-chimique par ventilation, stripage, pompage de polluants flottants ou lourds, des traitements thermiques et des traitements biologiques. Dans certains cas, on est obligé d'excaver le sol et de traiter les terres sur des sites industriels spécifiques afin de les réhabiliter, ce qui implique parfois des transports de déchets sur plusieurs centaines de kilomètres. Aussi les orientations récentes en matière de dépollution des sites visent à traiter les sols et les eaux, les deux milieux récepteurs, le plus près possible de la source. Il ne s'agit plus d'excaver et de transférer la pollution vers l'extérieur, encore moins de couper les voies de transferts par des barrières plus ou moins pérennes, mais bien de dégrader du polluant à la source.

Le principe de base est la déshalogènisation réductive des molécules organiques ou la réduction de certains métaux toxiques. L'efficacité de la réactivité du fer métal, n'est plus à démontrer. Le fer a ainsi été largement utilisé et décrit dans le cadre du procédé barrière réactive de type « Tranchée ou Canal & Porte ». Plusieurs chercheurs étrangers ont montré, qu'en travaillant avec des particules de fer métal nanométriques, on augmentait la réactivité du fer, en multipliant par un facteur 100 les vitesses de réaction. L'une des causes de cette amélioration spectaculaire de réactivité est l'augmentation de la

surface réactive à cause de l'état de division du fer, mais on a constaté qu'on augmentait aussi la réactivité intrinsèque du matériau pour des raisons encore inconnues [8] [9]. Ceci rend ce type de traitement particulièrement intéressant d'un point de vue économique [10]. En outre, ce procédé fait appel à l'injection directe de nanoparticules de fer dans le milieu à nettoyer (figure **1**), procédé dont la mise en œuvre est beaucoup plus simple que celui d'une barrière réactive.

Les mécanismes d'action des nanoparticules de fer vis-à-vis de la réduction de contaminants organiques chlorés peuvent être décrits de la façon suivante. La nanoparticule de fer est un réducteur puissant qui agit par réaction à sa surface. Lors du processus de destruction du polluant, le fer va lui-même subir des transformations conduisant à une oxydation en magnétite Fe_3O_4 et maghémite γFe_2O_3. Le schéma réactif est le suivant :

La première réaction est une réaction de surface durant laquelle des électrons sont transférés du fer au chlore présent dans le composé organique chloré (« COCl ») à détruire :

$$Fe - H^+ + e^- \text{------>} Fe - H^\circ \text{------>} Fe + 1/2\,H_2 \quad (1)$$

$$Fe^\circ \text{------>} Fe^{2+} + 2\,e^- \quad (2)$$

$$\text{"COCl"} + n\,e^- + mH^+ \text{------>} \text{produits} + 3\,Cl^- \quad (3)$$

$$Fe^{a+} + b\,e^- \text{------>} Fe^{(b-a)+} \quad (4)$$

Les produits de la réaction sont des ions chlorures, de l'oxyde de fer et des produits de dégradation du composé chloré initial moins toxique ou pas toxique du tout. Les oxydes de fer deviennent aussi des adsorbants très réactifs [11] [12] [13].

Les deux questions majeures qui se posent pour la mise en œuvre de ce procédé sont :

- la capacité de diffusion des nanoparticules de fer jusqu'au polluant, c'est-à-dire leur diffusion dans le milieu poreux qu'est le sol. L'optimisation de la formulation de surface de ces nanoparticules avec des molécules organiques non toxiques permet de limiter le colmatage dans le milieu poreux en limitant l'agrégation et en adaptant la charge électrique des objets à celle des minéraux présents dans le sol. Mais aussi en analysant les processus cinétiques et de transformation de la matière (oxydation du fer, réduction des contaminants, analyse des molécules filles…) pour élaborer un procédé industriel de traitement ;
- la toxicité possible des nanoparticules de fer métal qu'on injecte en masse pour des micro-organismes présents dans le sol fait partie des études afin d'arriver à un procédé compatible avec les normes de dépollution mais aussi avec les modèles de risques environnementaux. Une étude récente [14] montre une faible toxicité liée à l'oxydation du fer métal sur des souches sauvages et mutées d'*Escherichia coli* pour des concentrations d'injection supérieure à 100 mg/litre. Dès que le fer a atteint son état d'oxydation final, la toxicité devient nulle.

2.2 Toxicité

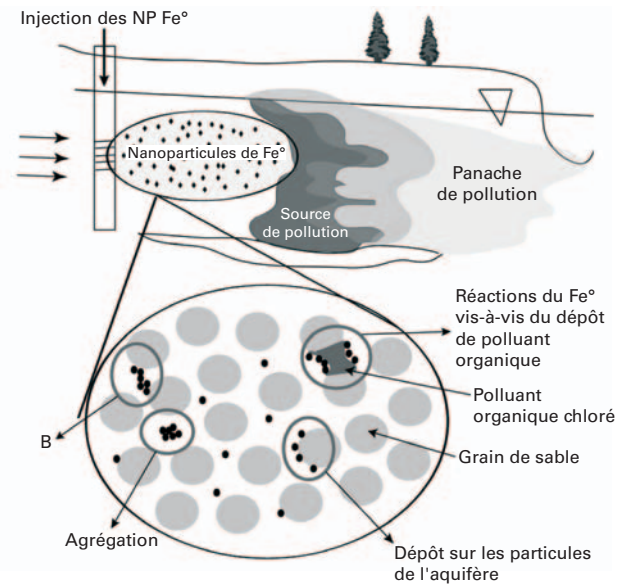
L'essor de ces nanotechnologies passe par une régulation de leur emploi au même titre que ce qui a été fait dans d'autres domaines. Cette régulation ne peut toutefois se faire qu'avec une connaissance suffisante des impacts sur la santé humaine et environnementale. Comme c'est le cas pour les produits chimiques, on s'attend à ce que certaines nanoparticules soient dangereuse et que d'autres le soient beaucoup moins. Toutefois, la difficulté que rencontre le toxicologue pour trancher est qu'une nanoparticule est un objet plus complexe qu'une molécule.

2.2.1 Mécanismes de toxicité

Les nanoparticules ont une masse, une charge et surtout une surface. Les atomes situés sur cette surface sont particulièrement réactifs, ils changent aisément d'état redox. Ainsi, lorsque les nanoparticules sont en solution aqueuse, les atomes de surface réagissent avec de nombreux composés présents dans l'eau. La méconnaissance de ces propriétés lors des toutes premières études sur la toxicité des nanoparticules a conduit à des résultats souvent très contradictoires, aboutissant à de véritables polémiques entre chercheurs. Par exemple, les divergences observées ces dernières années sur les effets biologiques des nanoparticules de carbone (C_{60}) peuvent être imputables, tout au moins en partie, à la présence de résidus de la synthèse et de solvant sur leur surface [15].

Il s'avère que les propriétés qui jouent un rôle important pour définir l'activité biologique des nanoparticules dispersées dans les milieux naturels sont très fortement dépendantes de leur taille, de leur nature minéralogique (exemple TiO_2), de la cristallinité [16]. Ces paramètres affecteront la toxicité [16] [17] comme suit :

- une nanoparticule peut agir sur le milieu via son potentiel oxydoréducteur et créer des espèces agressives comme les radicaux de l'oxygène tels que l'anion superoxyde O_2^-, le radical hydroxyle $^{\cdot}OH$, l'oxygène singulet $^1O_2$ et de l'azote tels



Le phénomène de transport dépend de la chimie (pH, force ionique, formulation de surface des NP de Fe°) et de la physique du milieu (vitesse du flux d'eau, taille des particules injectées, forces d'adhésion avc les roches, porosité du milieux poreux, cinétique d'oxydation des NP de Fe°).

Figure 1 – Principes de remédiation d'eaux souterraines polluées au moyen de l'injection de nanoparticules de Fe métal (d'après [9])

que le monoxyde d'azote NO, le péroxynitrite anion $ONOO^-$ et radical $ONOO^-$ et le trioxyde d'azote N_2O_3 (agent de nitration puissant) ;

- si la nanoparticule contient des métaux, elle peut charger le milieu en ions toxiques (Cd^{++}, Zn^{++}, Ag^+…) via leur dissolution ;
- elle peut coller sur sa surface et transporter de grandes quantités de toxiques avérés (As, Cd, Co…).

En ce qui concerne les risques directs pour la santé (inhalation, ingestion, contact avec la peau), la grande majorité des études ont porté sur des cellules humaines notamment :

— des cellules pulmonaires avec les nanotubes de carbone en raison du risque d'inhalation souvent mis en avant, et de la forme allongée su nanotube qui se rapproche de celle des fibres d'amiante ;

— des cellules de la peau avec les minéraux du titane (TiO_2) compte tenu de l'utilisation de ce produit dans les crèmes solaires et les cosmétiques [18].

La majorité des études s'attache à mettre en évidence la production des radicaux de l'oxygène par les nanoparticules dans les conditions abiotiques et biotiques, ainsi que leurs effets délétères sur les protéines, les lipides et le patrimoine génétique [19].

2.2.2 Effets toxiques

Les études de génotoxicité sont encore peu développées. Une revue exhaustive a été faite récemment [16]. Les potentialités génotoxiques des nanoparticules étudiées paraissent peu discutables et sont probablement dues à l'effet d'espèces réactives de l'oxygène qui endommagent l'ADN. Toutefois des effets génotoxiques directs ou via des toxiques adsorbés sur les nanoparticules ne sont pas à exclure. Dans tous les cas une réaction inflammatoire apparaît.

La réaction inflammatoire qui parait un relais important de la génotoxicité n'est certainement pas le seul mécanisme à envisager. Enfin les mécanismes génotoxiques ne sont vraisemblablement pas les seuls à conduire la cellule sur la voie de la mutagenèse et de la cancérogenèse. L'étude de certains mécanismes épigénétiques tels que, par exemple, l'impact sur les histones ou sur les microARN doit être également abordée.

2.2.3 Toxicité environnementale

Dans un scénario d'utilisation massive des nanoparticules, il faut prendre en compte leur présence possible dans l'environnement, à chacune des étapes du cycle de vie du produit qui les contient (conception, production, utilisation et fin de vie). Il s'agit d'étudier leur cycle de vie depuis la mine jusqu'à la mise en décharge et en particulier les risques sur la composante biologique des différents milieux réceptacles et notamment « concentrateurs » tel que le compartiment aquatique (colonne d'eau et sédiment) pour évaluer les impacts environnementaux. La difficulté majeure rencontrée est que la grande majorité des essais sont faits avec des particules « de laboratoire ». Les résultats permettent d'obtenir des résultats sur des cellules ou sur des organismes en terme de viabilité cellulaire en fonction de la dose, ou encore de réponse génotoxique [16]. Les études à partir de nanoparticules issues de produits en fin de vie sont quasiment inexistantes [20] [21] [22] [23]. Pourtant ce sont bien celles-ci que l'on va retrouver à terme dans l'environnement en particulier dans l'eau et la chaîne trophique. Les quelques travaux existant sur l'altération de matériaux comme les peintures ou les crèmes solaires contenant du TiO_2, ou encore les crèmes faciales contenant des fullérènes (n-C60) sont encore rares. On peut en citer trois :

- un travail sur les peintures au titane recouvrant les murs d'une rue de Dobbendorf en Suisse a révélé dans les eaux de pluie collectées que les teneurs en TiO_2 pouvaient être 10 à 15 fois supérieures [24] à la normale ;
- des résultats montrent que la forme rutile du TiO_2 présente dans les crèmes solaires est reléguée dans l'eau après altération. Toutefois, ces nanoparticules sont recouvertes lors de leur fabrication d'une couche d'hydroxyde d'aluminium. Celle-ci, pratiquement insoluble, empêchent la production d'espèces réactives de l'oxygène ;
- les travaux en cours montrent que l'altération de crèmes anti-oxydantes contenant des nanoparticules de C60 entraîne leur relargage dans l'environnement. Celles-ci, avec le temps, c'est-à-dire avec l'altération et leur hydratation montrent une forte activité oxydante [25].

Il y a donc de toute évidence nécessité de développer des modèles d'évaluation du risque basés sur le cycle de vie et sur les dangers possibles (figure **2**).

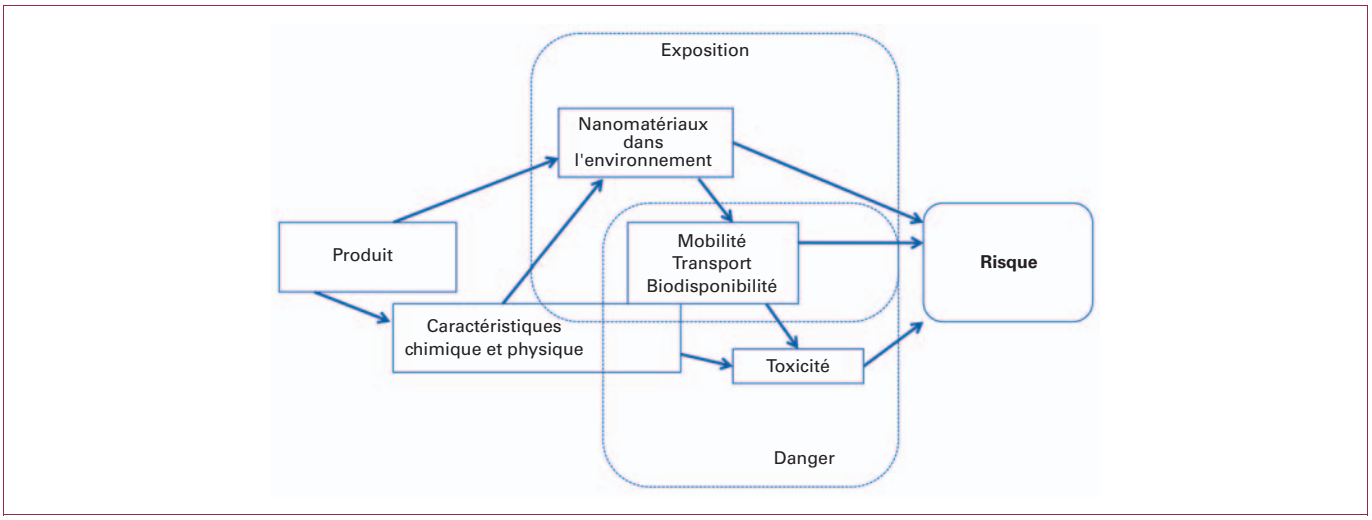


Figure 2 – Schéma général de l'évaluation du risque (d'après [26])

Très peu d'équipes dans le monde s'y intéressent. Dans le consortium américain CEINT (*Center for Environmental Implications of Nanotechnology*) dirigée par M. Wiesner, un modèle d'évaluation du risque environnemental a été développé. Il se base sur un schéma prenant en compte les différents aspects du risque : fuites des nanomatériaux, efficacité des traitements des effluents, altération des produits, stockage en fin de vie, transfert, biodisponibilité et dangers. Le tableau **1** résume les caractéristiques, les comportements et les effets qu'il faut étudier pour évaluer le risque.

2.2.4 Où en est-on en France

La France s'est véritablement préoccupée des aspects risques depuis 2004, qui correspond au premier rapport élaboré par l'office national des choix scientifique et technologique. Les agences comme l'AFSSA, l'AFSSET et l'AFSSAPS ainsi que des commissions interministérielles ont écrit des rapports d'expertise afin d'évaluer, à partir des connaissances issues d'une bibliographie la plus exhaustive possible, les risques. En 2006, l'AFSSET, suite à une expertise sur les effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, a proposé, entre autres, un effort pour des études épidémiologiques sur les travailleurs et l'inscription des nanomatériaux dans la directive REACH en cours d'élaboration, ainsi qu'une politique européenne d'étude des impacts. En 2008, l'AFSSA a rédigé un rapport sur les nanoparticules manufacturées dans l'eau. Ce rapport avait deux ambitions : faire le point sur le développement des technologies de traitement des eaux en utilisant les nanotechnologies, mais aussi évaluer les risques liés à l'utilisation de ces nanomatériaux vis-à-vis de la qualité de la ressource en eau. Une recommandation consistait à exclure l'injection de nanoparticules dans les nappes. Depuis il a été montré que le fer zéro valent présentait un fort intérêt pour le traitement de la pollution des nappes par des solvants chlorés et que son temps de vie sous cette forme était très court. Sa transformation en oxyde de fer (III) le rendait rapidement inoffensif vis-à-vis de la microfaune présente. En 2008 un rapport de l'AFSSET sur la sécurité au travail et pour les habitants proches des centres de production a conclu que la manipulation de ces nanoparticules doit suivre les mêmes règles que celles qui prévalent pour les matières dangereuses. L'AFSSET recommande la création d'une base de données répertoriant l'utilisation des nanomatériaux sur le territoire français, le nombre de travailleurs impliqués dans la manipulation ainsi que les types et les quantités utilisées. En 2010, un rapport de l'AFSSET sur les produits existant sur le marché (crèmes solaires, ciments contenant des nano-TiO_2, chaussettes contenant des nanoparticules d'argent, sucre ou sel en poudre contenant des nanoparticules de SiO_2) a conclu à un manque tragique de connaissances sur le devenir de ces matériaux dans l'environnement. Elle concluait à la nécessité de recherches sur le cycle de vie (dégradation en fin de vie, transfert dans l'environnement) mais aussi à continuer à développer des recherches sur les risques pour la santé humaine via l'inhalation et l'ingestion revenant ainsi à certaines préconisations déjà faites plus tôt. Bref le manque de certitudes, même si des données nombreuses existent sur les impacts *in vitro* tant pour des cellules humaines que sur des micro-organismes, ainsi qu'un manque de règles précises pour évaluer les effets, conduisent les états à mettre en avant le principe de précaution ou tout le moins à faire en sorte que des précisions sur le contenu et l'utilisation des produits soient bien spécifiés par les producteurs. Néanmoins les efforts de recherche faits par les états membres de l'OCDE devraient aboutir prochainement à des règles générales. En particulier pour l'Europe,une directive REACH pour les nanomatériaux est en discussion et pourrait voir le jour en 2012.

Tableau 1 – Quelques caractéristiques et comportements pouvant être associés à des dangers pour l'homme et l'environnement (d'après [26])

Caractéristiques physiques	Exposition	Danger
Composition	Capacités d'adsorption	Génération d'ERO
Nombre de particules	Capacité à traverser les barrières	Stress oxydant
Composition de la matrice biologique	Capacité de pénétration dans les poumons	Inflammation
Taille	Interactions avec des composés chimiques	Dégradation des protéines
Forme	Transformations	Allergies
Solubilité	Interactions avec des composés chimiques naturels des sols	Dommages pulmonaires
Agrégation		Dommages au système nerveux
Surface spécifique		Dommage à la biodiversité
Charge de surface		Altération de la chaîne trophique
Formulation de surface		
Réactivité de surface		

3. Nanomédecine

C'est à des échelles comprises entre le nanomètre et le micromètre qu'opère le vivant. Ainsi, les cellules unités fonctionnelles de quelques micromètres de diamètre réalisent les réactions chimiques nécessaires à leur survie, leur croissance ou leur multiplication au sein de compartiments de quelques nanomètres cubes. Le passage à l'intérieur des cellules de composés chimiques (médicaments, médiateurs, métabolites, etc.) se fait au travers de pores de quelques nanomètres. Les nombreuses molécules (protéines réceptrices, immunoglobulines, récepteurs membranaires) qui sont des agents de la réponse biologique ont des dimensions caractéristiques de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Il était donc naturel que les nanotechnologies rencontrent les sciences biologiques [4].

La convergence des nanosciences et de la biologie suit deux voies diamétralement opposées qui sont :

— la démarche, dite **top-down**, qui consiste à miniaturiser les outils d'investigation ou d'analyse que nous possédons, afin de passer de l'objet centimétrique ou millimétrique à un objet de fonction équivalente mais plus petit. En quelque sorte, on descend le long de l'échelle des tailles ;

— la démarche inverse, qualifiée de **bottom-up**, qui a pour objectif de remonter le long de cette même échelle et organise

de nouvelles structures originales à partir d'éléments nanoscopiques (des atomes ou des molécules) assemblés de façon adéquate.

La première approche regroupe la majorité des actions de la nanobiotechnologie car si la deuxième approche est séduisante, elle se heurte encore aujourd'hui à de nombreuses difficultés dont, entre autres, notre incapacité à prédire les propriétés des éléments conçus en ayant seulement connaissance des propriétés individuelles de leurs composants.

3.1 Des attentes fortes

Dans le domaine particulier de la nanomédecine, l'OPECST (Office parlementaire des choix scientifiques et technologiques), groupe de travail parlementaire français a dès 2004 réalisé un rapport sur « nanosciences et progrès médical » qui faisait le bilan de la situation scientifique et technique et dressait un panorama des attentes et des craintes exprimées [7]. De façon simple, on peut donc envisager que l'apport des nanotechnologies se fait selon trois axes : le diagnostic, la thérapeutique et la médecine régénératrice [7] [27].

3.1.1 Apport des nanotechnologies au diagnostic biomédical

Ce secteur constitue aujourd'hui celui pour lequel les avancées sont les plus évidentes et dont les applications pratiques sont à la porte des laboratoires d'analyse médicale. Le prototype en est la **puce à ADN** (voir encadré). De telles puces permettent de reconnaître spécifiquement la présence d'ADN contenant une séquence donnée. Cela peut permettre d'identifier une espèce de micro-organisme pathogène (bactérie ou virus) ou de détecter la présence d'un gène particulier que ce soit pour dépister une particularité génétique en vue de diagnostiquer une maladie génétique ou optimiser un traitement. Le concept des puces à ADN s'étend à d'autres macromolécules d'intérêt biologique, par exemple les protéines ou les polysaccharides. En effet de nombreuses actions biologiques se déroulent en raison de l'interaction entre protéines ou entre des protéines et des sucres (réactions immunitaires par exemple). De tels dispositifs permettront de réaliser un très grand nombre de mesures biologiques (plusieurs dizaines de milliers) sur un seul échantillon de taille réduite, alors que la règle commune est plutôt de n'être capable que de faire des mesures en quantités limitées sur des échantillons dont on dispose en volume important. Il est vite apparu que les technologies issues de la nanoélectronique (lithographie par exemple) permettraient la mise au point de dispositifs rendant possible la manipulation de volumes d'échantillons liquides de plus en plus petits. Il y a deux avantages à cela.

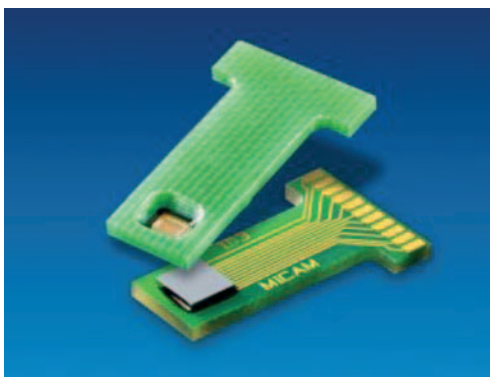


Figure 3 – Exemple de puce à ADN

Encadré – Les puces à ADN

Le principe consiste à positionner de façon sélective sur un support solide (verre, plastique, silicium) des arrangements ordonnés de fragments d'acides nucléiques obtenus par synthèse chimique (les sondes). Chaque arrangement est spécifique de l'expression d'un gène donné. L'échantillon sur lequel porte l'analyse est traité chimiquement pour en extraire le matériel produit par expression d'un gène, voire l'amplifier quand cela est nécessaire. Il s'agit, par exemple, d'un acide nucléique appelé ARN messager (ARNm). Ces ARNm sont en quantité supérieure quand un gène est activé. Ils ont la propriété de se lier aux sondes fixées sur le support. On suit la liaison plus ou moins intense entre la sonde et les ARNm par des méthodes physiques optiques telles que la fluorescence (figure **3**). La fabrication de ces puces requiert des outils ou méthodes développés pour les nanotechnologies, par exemple la lithogravure. Aujourd'hui il existe déjà sur le marché des systèmes basés sur des puces de haute densité (plus de 10 000 gènes pour des puces dites « souris » ou « homme ») destinés à des diagnostics extensifs permettant l'identification des gènes dont l'expression est modulée au cours d'un processus physiologique, pathologique ou thérapeutique.

Le premier est la rapidité. En effet la plupart des réactions chimiques sont limitées par la diffusion des molécules de telle sorte que la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la distance moyenne à parcourir par les partenaires de la réaction. Ainsi, si une réaction chimique (par exemple une réaction entre un anticorps et un antigène) met 24 heures à se réaliser dans un tube à essais de 1 cm de diamètre, cette réaction mettra quelques secondes si le dispositif de réaction est réduit à une taille de quelques micromètres.

Le second est d'ordre pratique, on cherche en effet à avoir de très nombreuses informations sur des petits échantillons voire sur le contenu d'une seule cellule. Cela n'est possible que si le test est hautement miniaturisé.

Le concept de microfluidique (voire de nanofluidique selon le volume manipulé) s'est développé afin de faire progresser, de faire se rencontrer et inter-réagir des réactifs divers. L'objectif ultime est de regrouper sur un même dispositif miniaturisé l'ensemble des fonctions qui sont effectuées dans un laboratoire d'analyse : traitement de l'échantillon pour extraire les substances à mesurer, suite de réactions chimiques pour révéler le produit à analyser, mesure physique pour quantifier la substance, traitement mathématique des données, conversion de la mesure et transmission de l'information. Ce laboratoire sur puce n'est plus aujourd'hui une vue de l'esprit car les briques technologiques permettant d'atteindre ce but sont en cours de développement voire développées pour certaines d'entre elles.

3.1.2 Apport à l'arsenal pharmacologique

Un médicament ne vaut que par sa capacité à atteindre sa cible, c'est-à-dire à être présent à la bonne concentration au bon endroit. Le médicament idéal ne se distribuerait pas au sein de l'organisme dans des organes inappropriés créant ou risquant d'y créer des effets qualifiés d'indésirables parfois graves. L'idée a été d'enfermer le principe actif du médicament dans des sphères minuscules de quelques nanomètres de diamètre obtenues par structuration de polymères chimiques. À l'abri dans sa coquille, le médicament peut voyager sans être détruit dans l'organisme et, en fonction des propriétés et/ou de la structure des nanoparticules, atteindre spécifiquement tel ou tel organe, éventuellement tel ou tel compartiment dans la cellule [28] [29] [30]. Trois fonctions sont à remplir.

■ **La protection du médicament**

La plupart des travaux ont porté sur la création de vésicules de type liposomes formés par organisation supramoléculaire de molécules amphiphiles, comme par exemple des phospholipides, des sphingolipides, des surfactants non ioniques, des stérols voire de lipides chimiquement modifiés [31]. Une phase lipidique se retrouve enfermée au sein du liposome qui exprime, à sa périphérie, des caractéristiques d'hydrophilicité qui facilitent leur dispersion dans des solvants aqueux. Ainsi des médicaments (souvent lipophiles) peuvent être circonscrits à l'intérieur du liposome. Certains essais reposent sur des encapsulations à l'intérieur de structures nanométriques tels que les fullerènes structures sphériques constituées de soixante atomes de carbone ou de nanotubes de carbone.

■ **Son guidage**

Celui-ci peut être chimique, par exemple en greffant sur la capsule, le liposome par exemple, des molécules ayant une affinité spécifique pour les organes voire pour les cellules pathologiques. D'autres travaux portent sur des nanoparticules magnétiques que l'on pourrait guider de l'extérieur de l'organisme par application d'un champ magnétique focalisé sur la zone à traiter.

■ **Le déclenchement de l'action thérapeutique**

On peut imaginer des dispositifs permettant d'activer la libération du médicament de l'extérieur de l'organisme. II faut noter que des essais ont également lieu sans médicament [30]. On utilise la capsule vide pour détruire la partie malade en la chauffant par exemple au moyen d'un champ radiofréquence [32]. Certaines sociétés à l'instar de Nanobiotix développent actuellement ces techniques.

Les micro- ou nanodispositifs qui libéreraient à la demande des médicaments compléteraient notre arsenal thérapeutique. Si l'on peut mettre sur une puce un laboratoire pourquoi ne pas essayer d'en faire un laboratoire à dispenser des médicaments ? C'est ce qui a été fait en aménageant au sein d'une puce en polymère des microcavités renfermant un médicament en solution. Chaque microcavité est scellée par une fine couche de métal. Par un dispositif de multiplexage, il est possible de spécifiquement faire passer un courant électrique dans une capsule déterminée et de détruire l'opercule libérant ainsi le médicament. On réalise une libération programmable et contrôlable d'un principe actif et on peut ainsi fractionner les doses administrées autant que nécessaire [33].

3.1.3 Apport à la médecine réparatrice

Certaines parties du corps humain (organes, cellules) se dégradent au cours du temps ou sont déficientes très tôt dans la vie. On peut espérer trouver au travers des nanotechnologies les moyens de compenser partiellement ou totalement ces déficits, voire rebâtir des édifices moléculaires ou cellulaires altérés. Une simple coupe de tissus observée au microscope nous enseigne que les tissus ne sont pas un simple amas anarchique de cellules mais au contraire qu'ils sont structurés à différentes échelles. Les membranes des cellules obéissent également à une structuration nanoscopique. On parle alors d'ingénierie tissulaire, spécialité pluridisciplinaire qui se situe aux confins de la biologie et des sciences de l'ingénieur. Cette ingénierie tissulaire vise à créer des matériaux hybrides qui allient des matériaux nanostructurés (polymères organiques ou matériaux minéraux) et des cellules vivantes pour remplacer des tissus défaillants Le grand défi consiste à réaliser des matériaux biocompatibles afin qu'ils se marient étroitement avec les tissus environnant sans être rejetés à terme.

Bien entendu, il ne faudrait pas oublier dans ce rapide panorama les possibilités offertes par la connexion entre un dispositif électronique et des cellules vivantes (cellules nerveuses ou neurones) qui pourront peut-être un jour servir à restaurer une connexion nerveuse rompue par un accident ou une maladie voire à remplacer un organe sensitif tel que les yeux [34].

On se doit de mentionner une autre évolution, plus incertaine, celle des interfaces entre le cerveau et des systèmes de traitement de l'information. Des recherches sont menées en ce sens depuis la fin des années 1990. Des essais ont eu lieu sur des malades entièrement paralysés et sur des primates. Ils visent à « brancher » les neurones d'un cerveau en activité, par exemple ceux du cortex moteur. Les résultats montrent qu'il est effectivement possible de contrôler une machine (par exemple un bras robot ou un curseur sur un écran) « par la pensée » à l'aide, dans les expériences les plus sophistiquées, d'un réseau de plusieurs centaines d'électrodes [35].

3.2 Questions d'éthique

La convergence de la technique avec le monde du vivant et l'humain est naturellement porteuse de questions variées qui touchent parfois les fondements mêmes de la nature humaine. On n'en citera que deux qui découlent directement des développements décrits précédemment.

3.2.1 Vers une forme de prédestination moderne ?

Des données jusqu'ici inaccessibles (prédisposition à une maladie, peut-être un jour d'autres caractéristiques comme celles liées au fonctionnement du cerveau) s'obtiendront simplement à partir d'une mesure de routine. Même s'il existe une réglementation sans faille garantissant le secret, on peut légitimement s'inquiéter de l'émergence d'une forme de prédestination moderne, le destin de l'individu se trouvant conditionné par ces données même si elles sont de nature probabilistes. En poussant la logique jusqu'au bout, dans la mesure où l'on décode progressivement les mécanismes du fonctionnement du vivant et de la cognition, on pourrait « expliquer » au moins partiellement toutes les actions. Cela amènerait alors une remise en cause de la notion de mérite ou de responsabilité, chacun étant de toutes manières déterminé par son « *wetware* ». Dans le même registre, des sociétés de « *neuromarketing* » proposent d'étudier l'impact de produits sur de potentiels consommateurs par imagerie cérébrale.

3.2.2 L'humain augmenté

On a évoqué ci-avant des systèmes implantés permettant de réaliser un diagnostic continu (voire l'injection de médicaments) ou des connexions entre le cerveau et une machine rendant la liberté de mouvement à des malades actuellement immobilisés. Ces techniques, qui appartiennent à un proche avenir, recevront un accueil sans aucun doute des plus chaleureux. À plus long terme, une nouvelle génération de dispositifs pourrait être encore plus innovants : rétines ou oreille interne artificielles, implants cérébraux, tissus artificiels. Ils ouvriraient l'opportunité de traitements révolutionnaires mais poseraient également des questions sans précédents qui sont en fait déjà abordées notamment aux États-Unis [35]. Que se passera-t-il si l'on réalise des dispositifs capables d'améliorer l'humain ? Si l'on est capable de réaliser une rétine artificielle sensible au spectre visible capable de se substituer à une rétine endommagée, ne pourra-t-on pas envisager une rétine voyant dans l'ultraviolet ou l'infrarouge offrant ainsi une vision nocturne. Que deviendraient les sociétés qui décideraient de renoncer à ces pratiques face à celles qui les prôneraient pour donner un avantage aux êtres humains qui les accepteraient pour eux-mêmes ? De même, si les techniques de réparation génétiques permettent de rendre guérissables certaines affections, que se passera-t-il si la même technique est envisagée pour améliorer un individu, si des parents peuvent modifier leurs enfants [36] ?

4. Technologies de l'information

4.1 Évolutions attendues

Du fait de la miniaturisation des transistors, le nombre de composants sur un circuit double tous les dix huit mois depuis

les années 1960 et cela se poursuivra sans doute encore pendant encore une décennie [37]. On appelle cette progression loi de Moore du nom de Gordon Moore qui l'a énoncée le premier. Les processeurs actuels, qui sont déjà structurés à une taille inférieure à 45 nm contiennent déjà parfois plus d'un milliard de transistors. Cette miniaturisation s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de ces dispositifs. Cette progression devrait se poursuivre jusque vers 2015, époque à laquelle les processeurs devraient avoir des capacités d'environ mille milliards d'opérations par seconde. Pour fixer les idées, les très gros calculateurs actuels dépassent mille fois cette puissance. Cette évolution a eu deux conséquences :

— ouvrir à de nouvelles utilisations. La démocratisation du traitement de texte puis d'image devrait rendre possible le traitement du langage naturel et de la vidéo, puis la synthèse ou l'analyse d'images 3D en temps réel ;

— la radicale modification de l'utilisation faite de l'informatique. En 1960, l'ordinateur était un gros objet géré de manière centralisée dans les entreprises puis, au début des années 1980, l'ordinateur personnel est apparu et, trente ans plus tard, beaucoup d'entre nous ne savent pas combien de processeurs sont contenus dans les objets les plus simples qu'ils possèdent (téléviseur, réveil, grille pain, etc.). Cette tendance s'accentue avec l'avènement de systèmes intelligents de petite taille, aptes à « s'informer » de leur « contexte » et sobres en énergie (voire capables de tirer l'intégralité de leur énergie du monde environnant) donc particulièrement autonomes [38].

Un autre élément clef est la possibilité de stocker des informations en masse. Au début des années 1990, on arrivait à écrire 0,02 gigabit/cm^2, au milieu des années 2000 on en est à plutôt à la dizaine de gigabit/cm^2 pour atteindre la cinquantaine de gigabit/cm^2 vers 2010. La progression devrait se poursuivre jusqu'à des densités cent fois plus élevées [39]. Un bit sera alors stocké sur un point sur le diamètre duquel on pourra aligner une vingtaine d'atomes. Un disque de cent mille milliards de bits, peut-être standard dans une quinzaine d'années, correspondrait à neuf ans de vidéo ou deux siècles de son au format MP3. Cette inflation de mémoire provoque l'apparition de nouvelles pratiques comme l'illustre le développement des appareils photos et baladeurs numériques. Le gain attendu au cours des quinze prochaines années permettrait d'arriver à des concepts d'appareils ayant une mémoire suffisante pour leur durée de vie.

Une troisième évolution forte est celle des réseaux. L'Internet qui s'est fortement développé dans les années 1990 est désormais complété par des liaisons sans fil. Compte tenu de l'évolution dessinée ci-avant vers une myriade de petits objets intelligents et communicants, une tendance est le passage d'un Internet des humains à un Internet des objets.

4.2 Nouveaux usages et questionnements

Les progrès de la technique laissent donc présager l'apparition de nouveaux produits ou services qui nous paraissent aujourd'hui extraordinaires : appareils capables de vous reconnaître et communiquant en langage naturel, « mémoire de toute une vie », environnements virtuels, etc. Une autre tendance réside dans la multiplication des systèmes d'informations ou de capteurs enfouis dans les objets et interconnectés. Nous pourrions être immergés dans un environnement intelligent s'adaptant au contexte pour mieux nous servir. La motivation serait de décharger les humains d'un maximum de tâches, les objets dialoguant entre eux pour agir au mieux (réglages, ouverture de fenêtre, maintenance, remplissage du réfrigérateur) ou de fournir à chacun des services d'une qualité inégalée (navigation prenant en compte la situation réelle, conseils, mesures d'urgence…). Comment transformer les progrès techniques en qualité de vie ? Les questions que pose le développement des technologies de l'information sont de nature variées et ne concernent souvent pas des objets nanométriques. Elles sont développées dans des ouvrages variés qui développent la question de la vie privée [40] [41], les questions de droit [42], les puces espions [43] [44]. Il est à noter que très récemment des instances issues de deux organismes de recherches ont réfléchi aux aspects éthiques [45] [46]. Ce questionnement est illustré par quelques exemples ci-après.

4.2.1 Information et vie privée

Le développement de la microélectronique a permis de baisser les coûts des petits systèmes d'information. L'exemple le plus connu est celui des étiquettes électroniques RFID (*Radio Frequency Identification Devices*). Il s'agit d'un « code barre » lisible à distance. Lorsqu'ils sont interrogés, ces dispositifs transmettent un code d'identification qui peut être unique (il y aura assez de chiffres pour cela) avec une portée qui va de quelques millimètres à une dizaine de mètres. On s'attend à ce que dans un avenir proche, un RFID ne soit pas plus cher qu'une étiquette papier standard. On pourrait alors imaginer un monde dans lequel la plupart des objets auraient ainsi un identificateur interrogeable à distance. Des applications triviales sont le suivi de stock, les marquages antivols, des badges d'accès, l'immatriculation des automobiles, et la généralisation d'objets capables d'informer leur environnement de leur présence. Ainsi, on peut imaginer qu'un réfrigérateur ou une valise « sauraient » ce qu'ils contiennent. Toutefois des associations de consommateurs américaines sont peu sensibles à cet « avantage » qui favorise surtout le commerçant et reprochent aux RFID de pouvoir être facilement dissimulés et de permettre par recoupement (chaque objet pourrait avoir un numéro unique au monde), d'accéder à des informations sur le porteur : son identité, sa localisation, ses goûts. La CNIL et les autorités européennes équivalentes ont pris position début 2004 sur ce sujet en assimilant les données issues des RFID à des identifiants personnels. Quelques principes généraux ont été suggérés pour que les RFID deviennent des objets « amicaux ». Tout d'abord l'encadrement de l'usage des RFID : signalisation de leur présence, transparence sur leur finalité, possibilité de les retirer ou de les inhiber après usage.

Plus généralement un nombre croissant d'appareils auront des capacités de géo localisation et de communication. Cela a commencé par les téléphones portables mais l'usage de tels systèmes se répand. Probablement à terme les automobiles seront concernées (accès internet à bord, assistance, régulation de trafic, service liés à la localisation…). On voit donc qu'il est souhaitable qu'existe une réglementation de l'accès aux données qu'elles soient sous forme de fichier unique ou réparties dans de multiples systèmes interconnectés.

4.2.2 Dilemmes

Dans d'autres cas, les progrès de la technique vont offrir de nouvelles possibilités, ce qui peut générer de nouveaux dilemmes. Par exemple, les possibilités offertes par la convergence des technologies de l'information et de la biométrie peuvent faire que des sociétés démocratiques soient confrontées à des choix difficiles. Chacun dispose d'un espace protégé du regard des autres, que ce soit au travers du secret médical, du huis clos ou de l'anonymat. Cet espace est un élément important pour la stabilité d'une société. La montée de l'insécurité, le terrorisme, voire un crime odieux peuvent pourtant amener un Etat à accepter une diminution de cet espace en échange de plus de sécurité. On peut citer un exemple emblématique, le *Megan's act* aux USA. À la suite d'un crime particulièrement odieux par un pédophile récidiviste, les USA ont adopté une loi autorisant la publication de données sur les délinquants sexuels qu'on trouve d'ailleurs facilement sur le web pour certains états. D'autres exemples sont la montée en puissance des systèmes de surveillance vidéo, les possibilités offertes par les fichiers d'empreintes génétiques dans la recherche et l'identification de criminels.

4.2.3 Science et évolution de la société

Les technologies de l'information peuvent avoir un impact fort, comme cela a été par exemple le cas pour la télévision, le téléphone et désormais l'Internet. Il s'agit d'une évolution collective qui résulte des choix de vie de chacun en fonction des possibilités qui lui sont offertes. Pour le futur, on imagine des aspects très positifs comme une accélération des échanges intellectuels, la création d'emplois et plus de prospérité, en particulier la croissance de biens immatériels grâce à l'essor de technologies de réalité virtuelle, à la traduction automatique. D'autres points restent cependant moins clairs.

Que se passera t-il si les distances et les barrières linguistiques sont abolies ? N'y aura-t-il pas délocalisation accélérée des services (on peut ici penser au télé appel de clients à partir de pays francophones où la main d'œuvre est moins chère) ? À moins que consommation et travail étant globalisés dans un monde virtuel, la question n'ait plus guère de sens. Plus déroutant, si des systèmes d'informations permettent de traiter des masses de données considérables et au moins d'imiter certains raisonnements humains, que deviendront des métiers comme juriste ou médecin ? Pour reprendre un exemple donné par Sonia Miller, juriste à New York et fondatrice du CTBA (*Converging Technology Bar Association*), entité qui se préoccupe de l'impact de progrès scientifique : « Si vous avez le choix, qui croiriez vous le plus : un juriste suceur de sang ou un ordinateur qui calcule froidement ? ».

Les innovations attendues, permettront à chacun, s'il le désire de vivre dans un monde virtuel au niveau planétaire (pour peu qu'il y ait une connexion croissante des services, que la barrière des langues soit abolie, que des interfaces hommes machines facilitent cette immersion). On peut s'interroger sur l'impact de cette tendance déjà bien amorcée avec la télévision, l'Internet et les réseaux sociaux. D'un côté ces technologies ont tendance à accroître l'isolement des individus vis-à-vis de leurs proches, mais d'un autre elles permettent le télétravail, une vie sociale au niveau mondial voire l'échange de données beaucoup plus intimes que ce qui est pratiqué aujourd'hui (voir l'exemple de la mémoire de toute une vie). On peut imaginer que la nécessité d'économiser l'énergie encouragera ce genre de relations qui a pour conséquence de diminuer les transports.

5. Débat public

Au cours du processus appelé « Grenelle de l'environnement » qui s'est achevé mi-2008, l'organisation d'un débat public sur le sujet des nanotechnologies est apparue comme nécessaire en réponse aux interrogations multiples que posaient leur développement. Les pouvoirs publics ont donc mandaté en février 2009 la Commission nationale du débat public (CNDP) pour mener ce débat qui devait s'articuler autour du développement et la régulation des nanotechnologies. Sept ministères ont cosigné la lettre de saisine : ministères chargé de l'écologie et le développement durable, de l'économie et de l'industrie, du travail, de l'agriculture, de la recherche, de la défense et de la santé. Ce débat public qui s'est déroulé d'octobre 2009 à février 2010 a donné lieu à un compte rendu détaillé disponible sur le site internet de la CNDP (voir la rubrique Sites Internet du Pour en savoir plus). Même s'il a été à maintes reprises perturbé par des communautés qui refusaient le débat, on doit noter que ce débat a été certainement une première mondiale dans la mesure où l'ensemble des parties prenantes du sujet ont pu exposer les questionnements et leurs propositions de réponses : associations de consommateurs, organisations des salariées, organisations professionnelles, chercheurs et enseignants, et enfin agences sanitaires et pouvoirs publics.

Ce débat a mis en évidence trois grands secteurs d'activité : technologies de l'information et de la communication (TIC), nanomédecine, nanomatériaux (au sens large incluant cosmétique, énergie et alimentation) qui s'inscrivent dans pratiquement tous les secteurs industriels. Non seulement les recherches y sont intenses mais des produits sont d'ores et déjà sur le marché. Chacun de ces secteurs appelle des commentaires ou des inquiétudes différentes. La question du respect de la vie privée est dominante sur le secteur des TIC alors que celui de la sécurité sanitaire et environnementale est centrale dans les applications des nanomatériaux et dans celui de l'alimentation. Les applications dans le domaine de la nanomédecine de toute évidence concentrent moins d'inquiétudes dans la mesure où dans ce secteur par essence même on évalue le rapport risque bénéfice. Toutefois, la nanomédecine comme la médecine traditionnelle n'est pas à l'abri de questionnements sur des utilisations non éthiques.

Le sujet apparait comme multiforme, parfois avec des contours flous. À l'issu de ce débat, la commission du débat public a recommandé un certain nombre d'actions que l'on pourrait résumer comme suit.

« Rationaliser » la perception du risque

Il s'agit tout d'abord d'informer le consommateur de la présence de composants « nano » dans les produits qu'il achète. Cette mesure semble s'imposer naturellement. On doit toutefois noter que les aspects pratiques sont beaucoup moins triviaux ! Il existe des structurations nanométriques dans tous les produits naturels ou artificiels en particulier l'alimentation. On risque assez rapidement de déboucher sur des notions comme « sans nano-ingrédient intentionnellement ajouté », « nano-ingrédients naturels ». Outre des questions de définitions qui, si elles sont trop compliquées, ne vont pas rassurer des débats sur les possibles contournements, un tel dispositif doit s'accompagner du développement de capacité de mesures. Pour résumer si une telle information semble nécessaire, son implémentation n'est pas triviale.

Un deuxième volet est l'accroissement des connaissances sur les effets toxiques. Probablement, à l'instar des produits chimiques, il se dégagera que certaines espèces sont toxiques, d'autres peu ou pas du tout. Comme l'a mentionné la CNDP, cela nécessite de former les experts qui pourront développer cette activité.

Mieux informer les citoyens sur ces sujets qui restent mystérieux parfois surnaturel.

Implémenter des règles

Il s'agit de permettre à la société (travailleur, consommateur, industriel, citoyen) d'utiliser de telles technologies dans un cadre clair. Cela passe en particulier par des règlementations ou des normes concernant :

— la protection de la santé des travailleurs ;

— la protection des consommateurs vis-à-vis de substances toxiques ;

— les libertés individuelles et collectives ;

— un encadrement éthique du développement des nanotechnologies.

Il est difficile d'appréhender ces questions au niveau national, les échanges étant désormais mondialisés. L'échelle minimum pour peser est celle de l'Europe.

Mettre en œuvre une gouvernance nouvelle

Comme le note la CNDP, il y a un fort déficit de confiance du citoyen envers l'État, mais aussi envers les mécanismes de l'économie. Souvent le thème du fait accompli revient qu'il s'agisse du développement de ces recherches ou de l'irruption de produits « nano » avant tout débat sur la question. Il y a une forte demande vers l'implémentation d'attitudes plus réflexives impliquant les citoyens.

6. Conclusion

Comme on a pu le voir dans cet article, les nanotechnologies, qui permettent la manipulation de la matière à l'échelle la plus petite concevable, apporteront un ensemble de modifications sensibles dans des secteurs aussi différents que l'environnement, la santé, ou l'information et la communication. Toutefois les nanotechnologies ne seront acceptables qu'accompagnées des études et analyses appropriées qui assureront des impacts harmonieux sur nos vies et nos sociétés. Il ressort de ces années de réflexion, de recherche, de doute que les nanotechnologies issues de recherches innovantes tant dans le domaine de la physique, que de la chimie mais aussi de la biologie présentent deux volets applicatifs : un volet dans le domaine médical et un autre dans le domaine de l'information et de la communication qui correspondent à de vrais efforts d'innovation. Ces domaines nécessitent des recherches très poussées. Ils sont directement liés à la santé et à la vie privée qui constituent le socle des démocraties. D'autres applications industrielles sont plus reliées aux craintes que ces objets minuscules deviennent des contaminants comme l'ont été l'amiante et des produits chimiques dont on mesure à l'heure actuelle les impacts douloureux après des décennies d'utilisation. Il s'agit d'évaluer les risques à l'heure où le développement durable est un nouveau paradigme de production. Le cycle de vie et l'évaluation du risque doivent rentrer dans les modes de production des nanomatériaux avant la mise sur le marché.

POUR EN SAVOIR PLUS

Nanotechnologies : promesses et débats

par **Jean-Yves BOTTERO**
Directeur de recherche CNRS au centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement, Aix-en-Provence

Jean-Marc GROGNET
Directeur de recherche au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

et **Louis LAURENT**
Responsable scientifique du projet de campus Paris-Saclay

Sources bibliographiques

[1] *Nanosciences et nanotechnologies*. Rapport RST 18 de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies aux éditions TEC & DOC Paris (2004).

[2] LAHMANI (M.), DUPAS (C.) et HOUDY (P.). – *Les nanosciences : nanotechnologies et nanophysique*. Belin (2004).

[3] LAHMANI (M.), BRECHIGNAC (C.) et HOUDY (P.). – *Les nanosciences : nanomatériaux et nanochimie*. Belin (2006).

[4] LAHMANI (M.), BOISSEAU (P.) et HOUDY (P.). – *Les nanosciences : nanobiotechnologies et nanobiologie*. Belin (2007).

[5] JOY (B.). – *Why the future doesn't need us*. Wired http://www.wired.com/wired/archive/8.04/joy_pr.html (2000).

[6] Bilan du débat public sur le développement et la régulation des nanotechnologies (15 Octobre 2009-24 Février 2010) Commission Nationale du Débat Public http://www.debatpublic-nano.org/informer/bilan_debat.html (Avril 2010).

[7] LORRAIN (J.-L.) et RAOULT (D.). – *Nanosciences et Progrès Médical*. Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Technologiques. AN n° 1588, Sénat n° 293 : 286 pages (2004).

[8] LOWRY (G.V.). – *Groundwater Remediation Using Nanoparticles*. In Environmental Nanotechnology : Applications and Impacts of Nanomaterials. Eds. M. Wiesner and J.Y. Bottero, McGraw-Hill, New York, NY, p. 297-333 (2007).

[9] WANG (C.B.) et ZHANG (W.X.). – *Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs*. Environ. Sci. Technol., 31 (7), 2154-2156 (1997).

[10] GAVASKAR (A.), TATAR (L.) et CONDIT (W.). – *Cost and Performance Report : Nanoscale Zero-Valent Ion Technologies for Source Remediation. CR-05-007-ENV*, Naval Facilities Engineering Command, Port Hueneme (2005).

[11] LOWRY (G.V.) et REINHARD (M.). – *Hydrodehalogenation of 1- to 3-Carbon Halogenated Organic Compounds in Water Using Palladium Catalyst and Hydrogen Gas*. Environ. Sci. Technol., 33 (11), 1905-1911 (1999).

[12] AUFFAN (M.), SHIPLEY (H.J.), YEAN (S.), KAN (A.T.), TOMOSON (M.), ROSE (J.) et BOTTERO (J.-Y.). – Chapter 10. *Nanomaterials as Adsorbents*. In Environmental Nanotechnology : Applications and Impacts of Nanomaterials. Eds. M. Wiesner and J.Y. Bottero, McGraw-Hill, New York, NY (2007).

[13] AUFFAN (M.), ROSE (J.), PROUX (O.), BORSCHNECK (D.), MASION (A.), CHAURAND (P.), HAZEMANN (J.L.), CHANEAC (C.), JOLIVET (J.P.), WIESNER (M.R.), VanGEEN (A.) et BOTTERO (J.Y.). – *Enhanced adsorption of arsenic onto nano-maghemites : As(III) as a probe of the surface structure*. Langmuir, 24, 7, 3215-3222 (2008).

[14] AUFFAN (M.), ACHOUACK (W.), ROSE (J.), CHANEAC (C.), WAITE (D.), MASION (A.), WOICIK (J.C.), WIESNER (M.R.) et BOTTERO (J.-Y.). – *Relation between the Redox State of Iron-Based Nanoparticles and Their Cytotoxicity toward Escherichia coli*. Environ. Sci. Technol., 42, 6730-6735 (2008).

[15] KOVOCHICH (M.), ESPINASSE (B.), AUFFAN (M.), HOTZE (E.), WESSEL (E.M.), XIA (T.), NEL (A.) et WIESNER (M.R.). – *Comparative Toxicity of C-60 Aggregates toward Mammalian Cells : Role of Tetrahydrofuran (THF) Decomposition*. Environmental Science & Technology, 43, 6378-6384 (2009).

[16] AUFFAN (M.), ROSE (J.), BOTTERO (J.-Y.), LOWRY (G.V.), JOLIVET (J.-P.) et WIESNER (M.R.). – *Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective*. Nature Nanotechnology, 4, 634-641 (2009).

[17] BENHAMEUR (L.) et BOTTA (A.). – Chapitre 6 : Mécanismes de nanotoxicité des nanoparticules : génotoxicité. In Tome IV : *Nanotoxicologie et Nanoéthique*. Belin (2010).

[18] MONTIERO-RIVIERE (N.A.) et ORSIERE (Th.). – Chapter 11 *Toxicological Impacts of Nanomaterials*. M.R Wiesner and J.Y Bottero Eds Mc Graw-Hill (2007).

[19] LI (N.) et XIA (T.) *et al.* – *The role of oxidative stress in ambient particulate matter-induced lung diseases and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles*. Free Radic Biol Med 44 (9) : 1689-99 (2008).

[20] BENN (T.M.) et WESTERHOFF (P.). – *Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*. Environ. Sci. Technol. ; 42 (11) : 4133-9 (2008).

[21] KAEGI (R.), ULRICH (A.) et SINNET (B.) *et al.* – *Synthetic TiO_2 nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment*. Environ. Pollut. ; 156 (2) : 233-9 (2008).

[22] AUFFAN (M.), PEDEUTOUR (M.), ROSE (J.), MASION (A.), ZIARELLI (F.), BORSCHNECK (D.), CHANEAC (C.), BOTTA (C.), CHAURAND (P.), LABILLE (J.) et BOTTERO (J.Y.). – *Structural Degradation at the Surface of a TiO_2 Based Nanomaterial Used in Cosmetics*. Environ. Sci. Technol. *44* (7), pp. 2689-2694 (2010).

[23] LABILLE (J.), FENG (J.), BOTTA (C.), BORSCHNECK (D.), SAMMUT (M.), CABIE (M.), AUFFAN (M.), ROSE (J.) et BOTTERO (J.Y.). – *Aging of TiO_2 nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment*. Environmental Pollution (in press) (2010).

[24] MUELLER (N.C.) et NOWACK (B.). – *Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment*. Environ. Sci. Technol ; 42 (12) : 4447-53 (2008).

[25] WIESNER (M.R.) et BOTTERO (J.Y.). – Communications personnelles.

[26] OGILVIE ROBICHAUD (C.), TANZIL (D.) et WIESNER (M.R.). – *Assessing Life-Cycle Risks of Nanomaterials*. Chapter 10. Nanomaterials as Adsorbents. In Environmental Nanotechnology : Applications and Impacts of Nanomaterials. Eds. M. Wiesner and J.Y. Bottero, McGraw-Hill, New York, NY (2007).

[27] GROGNET (J.M.). – *Nanotechnologies : des sciences de l'information à la pharmacologie*. Thérapie ; 63 (1) : 1-9 (2008).

[28] JAIN (K.K.). – *Nanomedecine : application of nanobiotechnology in medical practice*. Med. Princ. Pratc 17 : 89-101 (2008).

[29] DE JONG (W.H.) et BORM (P.J.A.). – *Drug delivery and nanoparticles : applications and hazards*. Intern. J. Nanomed 3 (2) 133-149 (2008).

[30] BOISSELIER (E.) et ASTRUC (D.). – *Gold nanoparticles in nanomedecine : préparations, imaging, diagnostics therapies and toxicity*. Chem Soc. Rev., 38 1759-1782.

[31] COUVREUR (P.) et VAUTHIER (C.). – *Nanotechnology : intelligent design to treat complex disease*. Pharm. Res. 23 (7) ; 1417-1450.

[32] HAINFELD (J.F), SLATKIN (D.N.) et SMILOWITZ (H.M.). – *The use of gold nanoparticules to enhance radiotherapy in mice*. Phys. Med. Biol 49 (18) N309-315.

[33] LAVAN (D.A.), McGUIRE (T.) et LANGER (R.). – *Small-scale systems for in vivo drug delivery. Nature Biotechnology* **21**, 1184-1191 doi: 10.1038/nbt876.

[34] FROMHERZ (P.). – *Neuroelectronic interfacing ; semiconductor ships with ion channels, nerve cells and brain in Nanoelectronics and information technology*. Wase R. ed. (pp. 783-808) Wiley-VCH Weinheil (2003).

[35] PAUTRAT (J.-L.). – *Des puces, des cerveaux et des hommes. Quand l'électronique dialogue avec le cerveau*. Fayard, Paris (2007).

[36] ROCO (M.C.) et BAINBRIDGE (W.S.) (eds). – *Converging Technologies for Improving Human Performance. Nanotechnology, Biotechnology, Information technology and cognitive science*. NSF/DOC-sponsored report, National Science Foundation http://www.wtec.org/ConvergingTechnologies/1/NBIC_report.pdf (2002).

[37] NAAM (R.). – *More than Human, Embracing the Promise of Biological Enhancement*. Broadway Books (New York) (2005).

[38] FANET (H.). – *Micro et nanoélectronique : bases, composants et circuits*. Dunod 206.

[39] DIENY (B.). – *Stockage de l'information : les acquis et les promesses du nanomagnétisme et de la spintronique*. Clefs CEA 56 (2007).

[40] HENNO (J.). – *Tous fichés*. Éditions télémaque (2005).

[41] BROWAEYS (D.B.). – *Le meilleur des nanomondes*. Buchet/Chastel (2009).

[42] Contributions coordonnées par Stéphanie LACOUR, *La sécurité aujourd'hui dans la société de l'information*, L'Harmattan (2007).

[43] LAURENT (L.) et PETIT (J.C.). – *Les nanotechnologies doivent elles nous faire peur*. Le Pommier (2005).

[44] ALBRECHT (K.) et McINTYRE (L.). – *The spychip threat*. Nelson Current (2006).

[45] DOWEK (G.), GUIRAUD (D.), KIRCHNER (C.), LE METAYER (D.) et OUDEYE (P.-Y.). – *Rapport sur la création d'un comité d'éthique en Sciences et Technologies du Numérique*. Groupe de réflexion sur la création potentielle d'un comité d'éthique à l'INRIA http://www.inria.fr/actualites/espace-presse/pdf/cp-rapportinria-ethiquestn.pdf.

[46] Groupe de réflexion sur l'éthique de la recherche en STIC composé de : MARIANI (J.), BESNIER (J.-M.), BORDE (J.), CORNU (J.-M.), FARGE (M.), GANASCIA (J.-G.), HATON (J.-P.) et SERVERIN (E.). – *Pour une éthique de la recherche en Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication (STIC)* http://www.cnrs.fr/fr/organisme/ethique/comets/docs/rapportComets091112.pdf.

Sites Internet

ST microelectronics
http://www.st.com/stonline/products/technologies/labonchip/labonchip.htm

Nanobiotix
http://www.nanobiotix.com

POUR EN SAVOIR PLUS

Nanotechnologies dans le textile

par **Yannick BRETON**
Docteur de l'université d'Orléans en physico-chimie des matériaux
Ingénieur recherche et développement, METIS

et **Bruno MOUGIN**
Docteur de l'université Claude Bernard (Lyon I) en matériaux polymères et composites
Ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF)
Ingénieur recherche et développement, METIS

Résumé : Les nanotechnologies ont permis de générer toutes sortes de nanomatériaux aux propriétés singulières, qu'il est opportun de marier aux fonctionnalités intrinsèques des textiles. Ainsi nanoparticules d'argent aux effets antibactériens, membranes à base de nanofibres et revêtements nanostructurés imitant la feuille de lotus se retrouvent déjà dans des produits textiles de grande consommation. Pour réaliser ces nanotextiles, les entreprises du secteur ont deux choix : incorporer des nanomatériaux préfabriqués avec les outils traditionnels ou faire évoluer cet outil industriel vers la production de nanocomposés (nanocouches, nanofibres principalement) directement intégrés aux textiles. Quelle que soit la stratégie adoptée, elle doit s'accompagner des précautions nécessaires à la manipulation de ces nouveaux produits, en particulier aujourd'hui dans un cadre règlementaire toujours en cours de définition.

Abstract : *Nanotechnology-based materials have singular properties that will bring textile products new opportunities. Nano-silver based antibacterial agents, nanofibres-based membranes, lotus leaf like coatings may already be found in mass market textiles. To produce these nanotextiles, companies have two choices : either incorporating manufactured nanomaterials using traditional equipments or integrating the production of nanomaterials on-site. Whatever the strategy, it will have to be compliant with the dedicated and future safety rules that occur when handling nanomaterials.*

Mots-clés : nanotechnologie, nanotextile, textile, nanomatériau, nanofibre, ennoblissement.

Keywords : *nanotechnology, nanotextile, textile, nanomaterial, nanofibre, finishing.*

Jusqu'à aujourd'hui cantonnées à des domaines très pointus, les applications des nanotechnologies s'étendent depuis le début du XXI^{e} siècle à des secteurs de la vie courante. Si quelques secteurs grand public comme la cosmétique ont été précurseurs en la matière, la rencontre de ces nouvelles technologies avec la population la plus large devait obligatoirement passer par un mariage réussi avec le secteur textile. Suivant une évolution des tricots et tissus vers des produits toujours plus techniques et fonctionnels, sur le marché apparaissent toutes sortes de textiles aux propriétés nouvelles, basées sur les utilisations de l'effet « nano ». Cependant la communication et la publicité qui accompagnent l'émergence des nanotechnologies et plus particulièrement des nanomatériaux dans des applications grand public doivent faire l'objet d'une attention particulière au regard des problématiques d'acceptation sociétale.

Le véritable intérêt des nanotechnologies vient de la capacité récente à structurer la matière à l'échelle nanométrique et de la découverte des propriétés insolites des matériaux ainsi conçus. Les applications de ces nanomatériaux confèrent des avantages à tous les stades de la chaîne textile, depuis la fabrication des fibres et des fils jusqu'à la confection et même l'usage quotidien du produit fini : résistance mécanique des fibres, durabilité des couleurs et textile électronique…

Chaque corps de métier de la filière textile est ainsi susceptible d'y trouver son intérêt.

Cet article se propose de faire un état de l'art des nanotextiles, issus de l'union de l'effet « nano » et du secteur textile, et d'en décrypter les avantages, les enjeux cachés et les problèmes classiques associés à la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux.

1. Contexte

1.1 Historique de l'innovation dans le domaine textile

Les historiens associent l'apparition des premiers procédés textiles à la période néolithique (de 10 000 à 4 000 ans avant notre ère). L'histoire du textile commence donc bien avant l'Histoire… À cette époque de sédentarisation, l'Homme domestique quelques espèces animales et utilise ces ressources fibreuses pour fabriquer des fils et confectionner des vêtements. Le procédé utilisé correspond au tissage : entrecroisement de fils de chaîne et fils de trame. Bien après, les premiers métiers à tisser voient le jour, vers 4 000 ans avant J.-C. Puis au cours des siècles on améliore, sans profonde modification des techniques, à la fois les procédés de tissage et d'ennoblissement. Ainsi la teinture et l'impression se modernisent et la sérigraphie remplace l'ancienne technique asiatique dite du pochoir (XVII^{e} et XIX^{e} siècles, prémices et essais de la sérigraphie au Japon).

La première révolution textile peut être qualifiée de **mécanique**. Elle correspond au XIX^{e} siècle et à la révolution industrielle initiée en Europe de l'ouest. À l'époque le lyonnais Joseph-Marie Jacquard met au point le premier métier à tisser automatisé permettant un contrôle de chaque fil de chaîne de manière isolé. Il devient possible avec une main d'œuvre réduite de réaliser un motif complexe par un procédé programmé.

La seconde révolution textile est **chimique**. Elle est aussi plus récente puisqu'elle est consécutive aux progrès réalisés dans la transformation des ressources pétrolifères en produits manufacturés dits polymères synthétiques. Ainsi le milieu du XX^{e} siècle verra l'explosion de l'apparition de nouvelles fibres polymères et des additifs et apprêts associés (figure **1**). On recense aujourd'hui plusieurs centaines de natures de fibres synthétiques contre quelques dizaines seulement de natures de fibres naturelles.

L'apparition antérieure des fibres artificielles et de l'acétate de cellulose en particulier a contraint les scientifiques à concevoir de nouveaux types de colorants. Ils se présentent sous forme de poudres très finement divisées, en suspension dans l'eau, dont les dimensions caractéristiques dans le bain de teinture sont inférieures au micromètre. La saturation du bain de teinture en molécules de colorant est garantie par la surface spécifique maximisée des poudres. Le processus de teinture résulte alors d'une affinité plus grande du colorant pour la fibre que pour le solvant [1]. Cet exemple typique illustre l'intérêt d'un contrôle de la taille à l'échelle nanométrique dans un procédé textile.

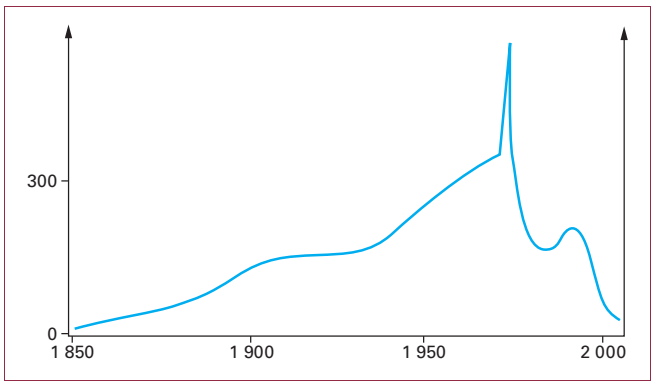


Figure 1 – Évolution de la mise sur le marché de colorants textiles de 1850 à 2005

La maîtrise de la matière à l'échelle du nanomètre ouvre de nouvelles perspectives. Les matériaux nanostructurés présentent en effet des propriétés exacerbées, parfois différentes des mêmes matériaux pris dans la masse. Comme la quasi-totalité des secteurs industriels, le secteur textile s'intéresse aux nanotechnologies et aux apports et bénéfices qu'il pourrait retirer de leur assimilation. On assiste ainsi à la naissance d'un nouveau genre de produits textiles, communément nommé « nanotextiles » et « textiles intelligents ». Ils se présenteront demain sous la forme de textiles autonettoyants, lumineux ou capables de libérer un principe actif sur commande et seront assurément issus de l'association de trois spécialités : le textile, l'électronique et les nanotechnologies.

1.2 Contexte global de l'article

L'article qui suit se limitera volontairement à la présentation et à l'étude des nanotechnologies utilisées ou utilisables par l'un des acteurs industriels de la filière textile. Il apparaît donc nécessaire de préciser à la fois les contours du secteur des nanotechnologies et ceux de la filière choisie.

1.2.1 Définition des nanotechnologies

Le préfixe « nano » tire son origine du mot grec νανός qui signifie « nain ». Selon la nomenclature internationale du système métrique, il désigne l'ordre de grandeur du milliardième de mètre. Les nanotechnologies représentent ainsi l'ensemble des technologies qui permettent le contrôle de la matière à une échelle de quelques nanomètres. Elles sont apparues au cours des années 1980, permises par les progrès des méthodes d'observation de la matière, capables de visualiser quelques atomes isolés.

Les matériaux structurés à l'échelle du nanomètre sont appelés nanomatériaux. La définition officielle du terme est décrite dans le rapport technique ISO TR 27687:2008 et peut se résumer ainsi : un nanomatériau est un matériau dont l'une des dimensions caractéristiques au moins est inférieure à 100 nanomètres. On peut donc distinguer selon le nombre de dimensions caractéristiques du matériau répondant à ce critère les nanocouches et nanofeuillets, les nanofibres, nanofilaments et nanotubes et enfin les nanoparticules et nanosphères. Les nanocomposites et nanohybrides sont des matériaux composés de l'association d'au moins deux matériaux dont la morphologie résultante doit être décrite à l'échelle du nanomètre.

Les technologies permettant de fabriquer ces nanomatériaux sont récentes et dérivées des approches dites *top-down* et *bottom-up*, qui consistent respectivement à diviser la matière jusqu'à obtenir des objets nanométriques ou assembler des briques nanométriques ou subnanométriques.

Dans le cas d'un textile il existe deux stratégies pour nanostructurer un produit :

— la première consiste à rapporter lors d'une des étapes de la filière textile, un nanomatériau préalablement fabriqué ;

— la seconde consiste à fabriquer le nanomatériau au cours d'une des étapes de la filière.

1.2.2 La filière textile

Le présent article se cantonnera à la filière textile définie par la succession des cinq étapes décrites ci-après.

■ **Étape 1** : **production de fibres et filaments**

À ce stade, c'est principalement la nature des fibres ou des filaments qui détermine leur faculté à être nanostructurés.

Selon leur origine, on classe les fibres et filaments en trois catégories. La première est constituée des fibres ou filaments naturels qui sont soit végétaux (par exemple le coton) soit animaux (par exemple la laine, la soie). Produits par la nature, leur

mise en œuvre correspond à une extraction et s'avère donc peu compatible avec une nanostructuration. Un traitement de la fibre extraite à base de nanomatériaux se révèle industriellement non rentable comparé à un traitement similaire réalisé sur la surface textile finie ou semi-finie. Les pistes de recherche actuelles pour le contrôle morphologique des fibres et filaments naturels se concentrent sur le domaine encore émergeant de la génétique.

La deuxième rassemble toutes les fibres et filaments artificiels, obtenues par les procédés de régénération de la cellulose. La dernière catégorie et la plus récente est composée des fibres synthétiques (65 % du total des fibres), principalement issues du pétrole. Ces fibres et filaments sont obtenus par extrusion à l'état liquide ou fondu. Régénération de la cellulose et extrusion-filage s'avèrent quant à eux bien adaptés à la nanostructuration. L'adjonction de nanoparticules dans une fibre synthétique et/ou le contrôle de l'architecture d'un polymère au niveau nanométrique comptent parmi les exemples les plus classiques de procédés nanotechnologiques industriels. La production de nanofibres quant à elle résulte d'avancées récentes dans les procédés classiques ou du développement de nouveaux procédés tels que l'*electrospinning*. La production de fibres minérales peut s'apparenter à celles des fibres synthétiques.

■ **Étape 2** : **filature**

L'ensemble des opérations nécessaires au passage des fibres à un fil textile s'appelle la filature. On retrouve les métiers traditionnels du cardage, du peignage, de l'étirage, du guipage et de la texturation pour les filaments. Les fibres et filaments nanostructurés produits à l'étape 1 sont parfaitement adaptés à ces diverses opérations.

Les nanofibres quant à elles, nanotubes de carbone ou nanofibres issues de l'*electrospinning* nécessitent encore des développements des procédés de filature et l'adaptation des outils industriels (espaces confinés) garantissant la sécurité des opérateurs.

■ **Étape 3** : **procédés textiles**

Il existe deux procédés textiles principaux permettant de transformer un fil en une surface : le tissage et le tricotage. Ces techniques ancestrales sont peu influencées en tant que telles par l'avènement des nanotechnologies. Leur mise en œuvre industrielle, par contre, doit s'adapter aux exigences nouvelles des matériaux utilisés. Comme pour l'étape de filature la manipulation de certains nanomatériaux nécessite quelques précautions et évolutions des pratiques auxquelles se préparent les professionnels.

Dans le cadre de cet article on ne détaillera pas les divers procédés de fabrication des non tissés et l'on considèrera que les adaptations des métiers du tissage et du tricotage présentés s'appliqueront de façon similaire à celui du tressage, pour la fabrication de cordes et semblables.

■ **Étape 4** : **ennoblissement**

Avec l'étape de la production de fibres et dans une moindre mesure celle de la confection, l'ennoblissement constitue l'étape la plus à même de permettre aux entreprises textiles de se différencier de la concurrence en utilisant des nanotechnologies. Les apports des nanotechnologies sont observés dans tous les domaines de l'ennoblissement : teinture, impression, enduction et finitions chimiques. Toutefois si cette étape paraît la plus adaptée à la nanostructuration et que les chimistes travaillent beaucoup en ce sens, on verra qu'il reste de nombreux verrous technologiques empêchant une diffusion massive des nanotechnologies dans les textiles *via* l'ennoblissement.

En marge de l'ennoblissement le procédé de contrecollage peut se révéler nanostructurant s'il consiste à rapporter une couche elle-même nanostructurée (membrane imper-respirante, nappe obtenue par *electrospinning*, *etc.*).

■ **Étape 5** : **confection**

Ultime étape permettant de passer d'une surface textile à un produit fini, elle devra s'adapter dans le cas de surfaces textiles semi-finies nanostructurées. C'est dans cette partie que seront détaillés les traitements « nano » destinés aux produits finis ou à un entretien de ces derniers.

1.3 Plan de l'article

Cet article traitera successivement des nanotechnologies utilisées ou utilisables au cours des étapes de fabrication d'un produit textile détaillées à la section 1.2. Un aperçu des fonctionnalités nouvelles et des produits et marchés associés de même qu'un point sur l'aspect normatif et réglementaire en cours de mise en place feront l'objet de deux parties complémentaires.

Tableau 1 – Approches et procédés pour la mise en œuvre de nanomatériaux

Type de procédé	Technologie de synthèse des nanomatériaux ou de nanostructuration	Approches
Technique en phase gazeuse	– CVD et associées (CCVD, CIVD, PECVD, Pyrolyse laser, *etc.*) – PVD et associées (vaporisation laser, évaporation, *etc.*)	*Bottom-up*
Technique en solution	– Solgel – Précipitation – *Layer By Layer* – Langmuir Blodgett film	*Bottom-up*
Technique en phase solide	– Gravure – Mécanosynthèse	*Top-Down*

2. Les technologies

2.1 Production de fibres et filaments

La nanostructuration d'un filament ou d'une fibre obtenue par coupage de ce filament peut se faire selon trois voies :

— la structuration à l'échelle nanométrique de la morphologie du filament (résultant de l'ingénierie des polymères). On obtient là aussi un **filament nanocomposite ou nanohybride** ;

— l'adjonction ou l'incorporation de nanomatériaux au filament. On obtient là aussi un **filament nanocomposite ou nanohybride** ;

— la production d'un filament dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. On obtient un **nanofilament** (industriellement la production des filaments et du fil non texturé sont vus comme une seule et même étape).

2.1.1 Cas des fibres artificielles

La matière naturelle la plus utilisée pour les fibres artificielles est la cellulose principalement extraite du bois et régénérée pour être filable. D'autres fibres de ce type sont produites à partir de protéines de lait, de soja ou encore à partir d'alginates. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les fibres obtenues à partir de la cellulose, mais les procédés décrits s'adaptent en théorie à toutes les natures de fibres précitées.

Quelques rappels sur les procédés de régénération de la cellulose.

Le premier procédé mis au point pour la régénération de la cellulose est le procédé viscose qui donna son nom à la fibre textile éponyme. Il consiste en la solubilisation de la cellulose contenue dans les déchets du bois à l'aide d'une succession de traitements à la soude et au disulfure de carbone pour finir par son filage dans un bain de coagulation contenant de l'acide sulfurique.

Il existe d'autres procédés réputés moins polluants basés sur l'utilisation de solvants tels que le NMMO (N-méthylmorpholine-N-oxide, procédé Lyocell de la société Lenzing) ou une solution cuproammoniacale (basique) appelée liqueur de Schweitzer (hydroxyde de cuivre ammoniacal) pour solubiliser la cellulose des linters de coton (fibres composant le duvet des graines de coton) utilisé pour la fabrication de fibres Cupro® (Société Asahi Kasei).

Les procédés de production des fibres de cellulose régénérée ont l'immense avantage de se dérouler en milieu liquide ce qui les rend favorables à l'incorporation des nanomatériaux, le plus souvent disponibles en solution ou à l'état dispersé.

La principale difficulté à ce niveau réside dans la formulation de la solution à filer ; les additifs incorporés sont de nature à modifier la stabilité de la solution, sa viscosité et, de manière générale, ses propriétés d'écoulement.

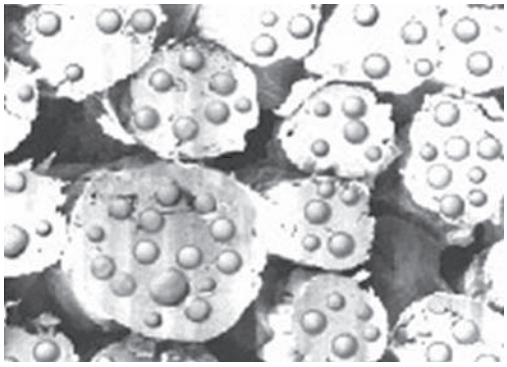
Si l'intérêt d'incorporer les additifs à cœur est évident en termes de durabilité des propriétés fonctionnelles (anti-UV, antibactérien, *etc.*), la difficulté majeure du procédé réside dans l'obtention d'une dispersion homogène dans le filament, donc de propriétés textiles optimales (résistance mécanique notamment). Une attention particulière devra être portée, à ce stade, à la présence de métaux lourds qui dégradent le solvant NMMO, au même titre que la présence de nanocomposés dont la surface peut catalyser des réactions d'altération du solvant et/ou de la cellulose elle-même.

Une fois ces problématiques surmontées, il est possible d'incorporer toutes sortes d'objets dans un filament de cellulose régénérée.

Exemples : La **Smartcel™ clima** de la société Smartfiber est issue de l'incorporation de microcapsules de paraffine pour des propriétés de régulation thermique [2]. La limite actuelle réside dans le teneur limitée en microcapsules et par voie de conséquence l'intensité réduite de l'effet thermorégulant visé. De plus, comme le montre l'image de la figure **2** la distribution de diamètres des filaments est élargie de par la présence des microcapsules. Les microcapsules dont le diamètre est inférieur à 5 µm imposent donc des diamètres de filaments de quelques dizaines de microns.

La **Smartcel™ bioactive** de la société Smartfiber est issue de l'incorporation de matériaux échangeurs d'ions dans la cellulose lors du filage suivie d'une imprégnation de ces résines par un nitrate d'argent (jusqu'à 80 g d'argent par kilogramme de fibres) pour obtenir un effet antibactérien. L'activité antibactérienne est issue du relargage continu des ions argent en présence d'humidité [3].

Au stade du laboratoire, et toujours pour rendre la cellulose antibactérienne, le TITK (Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung) a mis au point un procédé pour le filage d'une solution de cellulose incorporant une suspension de nanoparticules d'argent (diamètre de 5-20 nm). Ce procédé tel que décrit dans [4] permet de minimiser la quantité d'agent bactéricide (50 mg/kg) en en maximisant la surface spécifique. Pour comparaison, la même cellulose est rendu bactéricide pour des concentrations en argent de 3 990 mg/kg lorsque l'argent utilisé est sous forme moins divisée (MicroSilver BG™, 80-140 nm).



Les fibres de cellulose incorporent des microparticules thermorégulantes.

Figure 2 – Coupe transversales des fibres de cellulose

2.1.2 Cas des fibres synthétiques

Les fibres synthétiques sont obtenues majoritairement par deux types de procédés. Le premier se rapproche de celui qui est mis en œuvre pour les fibres artificielles à base de cellulose, c'est-à-dire que le filage est réalisé à partir d'un polymère en solution. Ce procédé est utilisé pour les polymères dont le point de fusion est soit trop élevé, soit inexistant.

Le second, et le plus répandu, consiste en l'extrusion/filage d'un polymère et a donc lieu en voie fondue.

2.1.2.1 Filage en solution

Les principaux produits obtenus par cette technique sont les polyamides aromatiques tels que le Kevlar®, le Nomex® de Dupont et le Technora®, le Teijinconex®, le Twaron® de Teijin. De par leur agressivité, les solvants de dissolution de ces matériaux (tel que H_2SO_4 fumant à 80 °C pour le Kevlar®) ont longtemps freiné l'incorporation de charges dans les filaments de ces polymères. Aujourd'hui, Teijin propose un para-aramide aux propriétés de conduction thermique améliorées (Technora®) incluant des nanoparticules de carbone. Cette nouvelle propriété de la fibre Technora® est utilisée dans les équipements de protection individuelle (EPI) pour les pompiers et permet de réduire de 40 % les risquent de brulures aux second et troisième degrés, en parallèle d'une réduction de poids de 15 %. Le procédé utilisé par Teijin est confidentiel, mais se rapproche certainement des travaux décrits par Dupont dans la demande de brevet US2008287598 concernant l'incorporation de nanotubes de carbone dans un para-aramide. Il comprend une première étape de synthèse d'un nanocomposite nanotubes de carbone/para-aramides par polycondensation *in situ* de l'aramide en présence d'une suspension de nanotubes de carbone enrobés avec un matériau polymère. La seconde étape consiste en la dissolution dans l'acide sulfurique puis le filage du nanocomposite préalablement isolé. Cette technique permet d'obtenir des teneurs en nanotubes de carbone de l'ordre de 0,1 % en masse.

Poussée à l'extrême, une technologie dérivée, encore au stade du développement pilote, permet d'obtenir des **monofilaments de nanotubes de carbone**. Le procédé de mise en forme des nanotubes de carbone en filament repose sur la technique de la coagulation d'une dispersion aqueuse de nanotubes (stabilisée par des tensio-actifs) par injection dans un bain de PVA en mouvement. Lorsque la suspension de nanotubes entre en contact

avec le bain de PVA, celui-ci vient s'infiltrer entre les nanotubes et fixe la forme. On obtient ainsi un composite nanotubes/PVA. Un effet d'orientation des nanotubes dans l'axe du filament est observé dû au cisaillement provoqué par le mouvement du bain de coagulation [5]. En l'état et après une étape d'étirage à chaud, les filaments nanotubes/PVA possèdent des propriétés d'absorption d'énergie qui surclassent le Kevlar® et la soie d'araignée, supérieure à 500 J/g contre 40 et 160 J/g respectivement [6]. Cette propriété d'absorption d'énergie fait de ces filaments de très bons candidats pour les prochaines générations de protections balistiques. Pour obtenir un fil 100 % nanotubes, il suffit alors de dissoudre le PVA dans l'eau ou de le dégrader thermiquement. Les propriétés mécaniques résultantes seront toutefois amoindries après cette opération.

Un autre procédé original en solution permettant d'obtenir un **filament composé exclusivement de nanotubes de carbone** a été mis au point par une équipe de l'université Rice de Houston [7]. Il utilise les propriétés de solubilisation et d'orientation en cristaux liquides des nanotubes de carbone monoparoi dans l'acide chlorosulfonique. Cette solution peut être extrudée puis coagulée dans un bain d'acide dilué, comme c'est le cas pour la fabrication des filaments de Kevlar®. Le procédé a donc l'énorme avantage d'être très proche d'un procédé déjà éprouvé industriellement. L'inconvénient majeur de la technique provient de l'utilisation de nanotubes monoparois aujourd'hui non disponibles en quantité industrielle.

2.1.2.2 Filage en voie fondue

Les principaux produits obtenus par cette technique sont les polyamides, les polyesters, les propylènes et autres polyoléfines.

La voie fondue autorise une structuration des filaments par l'incorporation de charges nanométriques. Cette structuration peut être localisée (cœur, écorce, *etc.*) dans le cas d'un procédé d'extrusion/filage bicomposant.

L'obtention d'un mélange de deux polymères structurés à l'échelle nanométrique est aujourd'hui accessible dans des cas particuliers.

> **Exemple :** On citera la fibre, de chez BASF, MOOO>™ qui est obtenue par un mélange de polypropylène et de polyester en voie fondue. Le polyester est réparti de manière homogène sous forme d'inclusions sphériques de diamètre avoisinant les 100 nm. On obtient une fibre polypropylène que l'on peut teindre par un procédé classique de teinture du polyester par des colorants dispersés. Cette technique est une des voies d'obtention d'un polypropylène teignable.

Il existe trois voies de préparation des nanocomposites et nanohybrides :

— polymérisation *in situ* puis extrusion/filage (voie 1) ;

— incorporation lors de l'étape d'extrusion puis filage (voie 2) ;

— synthèse de la charge au cours de l'étape d'extrusion puis filage (voie 3).

La **voie 1** est réservée à des réactions de polymérisation par polycondensation (famille des polyamides, polyesters, *etc.*).

Les difficultés de mise en œuvre de cette technologie associées à des coûts de production élevés priment sur les bons résultats généralement obtenus en termes d'homogénéité de dispersion des charges et font que la technique est peut répandue au niveau industriel.

La **voie 2** est au contraire très largement utilisée pour la réalisation de nanocomposites. Les nanocharges ne sont pas directement introduites dans le polymère qui sera filé, mais préalablement dispersées dans un polymère pour lequel elles ont une grande affinité et lui-même miscible dans le polymère final. Le mélange intermédiaire est appelé mélange maître ou prémélange, il contient de 30 à 70 % de charges suivant leur nature ; 30 % pour des nanotubes de carbone et au-delà pour des nanoparticules ou des argiles. Il est obtenu par mélange dans une extrudeuse double vis.

La tendance actuelle des fabricants de nanomatériaux est de les fournir sous forme de mélanges maîtres, donc directement incorporables par les procédés de mise en forme des polymères ce qui évite aussi la manipulation des nanomatériaux par l'utilisateur. C'est le cas des sociétés Arkema et Nanocyl, principaux fournisseurs européens de nanotubes de carbone.

La principale difficulté rencontrée est l'obtention d'une dispersion homogène de nanomatériaux dans le polymère, laquelle conditionne ses propriétés intrinsèques. Les énergies nécessaires à la désagglomération puis la désagrégation des poudres ne sont pas disponibles dans un procédé d'extrusion. Les poudres sont donc traitées en surface afin d'améliorer leur compatibilité avec la matrice et donc leur dispersion. Cette fonctionnalisation permet à la fois de maximiser les interactions entre les charges et la matrice hôtes et de minimiser la tendance des nanocharges à se ré-agglomérer.

Parmi les fonctionnalisations les plus classiques, on compte les ammoniums quaternaires destinés aux argiles (montmorillonites) permettant du point de vue morphologique d'atteindre l'exfoliation des feuillets et du point de vue mécanique de maximiser les transferts de charges entre la matrice et le renfort. Dans le cas des nanotubes de carbone fonctionnalisés pour être dispersés en matrice polymère, les premiers produits commerciaux étaient ainsi enrobés par des copolymères à blocs en voie solvant (EP1893689) ou par des polymères tels que le poly(aryleneethynylene) (US7296576). Ces nanotubes enrobés peuvent ensuite servir de base à la préparation de mélanges maîtres et permettre de viser des applications de type : conducteurs électrique et thermique, capteurs de contraintes mécaniques, capteurs de températures, capteurs de vapeurs, capteurs d'humidité.

Cette technique du mélange s'adapte à une grande diversité de natures de nanocharges : argiles, oxydes métalliques, noirs et nanotubes de carbone, argent, *quantum dots*, *etc.* Le contrôle relatif des paramètres industriels des procédés de mélange associé à la forte propension des nanocharges à s'agréger et à s'agglomérer confèrent à ces technologies une nature empirique certaine.

> **Exemples :** Trois exemples d'incorporation de nanomatériaux par la voie 2 sont aujourd'hui commercialisés :
>
> — des nanoparticules d'argent pour leur effet antibactérien ;
>
> — des nanoparticules de bambou carbonisé pour des effets « bien être » ;
>
> — des nanoparticules d'oxyde de zirconium pour leur propriété d'augmentation de la température de l'épiderme par réflexion des infrarouges.
>
> Ces produits sont commercialisés respectivement sous les marques Cleancool (Sinotextiles), Eco-fabric (Greenyarn) et Zirtex ou Zargun (proposé en France par les sociétés Chamatex, Bel Maille et Pamotex).

La **voie 3** n'est actuellement pas utilisée industriellement. Les travaux de recherche dans le domaine consistent à partir d'un précurseur organique qui se transforme en nanocharges au cours du procédé de mise en forme par extrusion.

2.1.3 Procédés de mise en forme de nanofibres et nanofilaments

Deux techniques permettant d'obtenir des filaments dont le diamètre est inférieur au micromètre sont décrites : l'extrusion/filage avec des têtes de filières évoluées, au stade de la production industrielle, l'électrofilage (*electrospinning*), encore au stade du développement.

Les fils textiles issus de ces techniques sont composés d'un nombre très importants de filaments de diamètres nanométriques. Les applications actuelles de ces fils sont la filtration de l'eau et de l'air et l'habillement (gestion de l'humidité et aspect décoratif). D'autres applications tireront avantage des très grands facteurs de forme, de la grande surface spécifique des filaments et du potentiel dans la biomimétique.

Le premier de ces procédés est une extrusion filage bicomposant de deux polymères non miscibles. La coupe transversale du filament ainsi obtenu est schématisée dans la figure **3** et est nommée **« îles dans la mer »** *(island in the sea)*.

Les nanofilaments sont obtenus par la dissolution du polymère qui constitue la matrice (généralement en milieu alcalin). Cette technique est exploitée depuis longtemps pour la réalisation des microfibres et l'amélioration du procédé permet, depuis le début des années 2000, d'atteindre des diamètres inférieurs au micromètre.

Les deux principaux acteurs sur ce segment sont les japonais Teijin et Toray.

Exemples : Teijin propose commercialement un fil 100 % polyester de 35 dTex comprenant 8360 filaments d'environ 700 nm de diamètre (figure **4**) et a développé un fil dont les filaments ont un diamètre de 300 nm. Le procédé de Teijin est décrit dans la demande de brevet (JP2007291567).

Toray quant à lui a repoussé un peu plus loin les limites du procédé en maîtrisant l'orientation des chaînes polymères et en contrôlant sa viscosité lors de l'extrusion et propose ainsi un fil de polyamide de 44 dTex comportant 1,4 millions de filaments. Le savoir faire de Toray est décrit dans le brevet (US2006057350). La figure **5** montre une coupe de ce fil de polyamide dont les filaments ont des diamètres inférieurs à 100 nm.

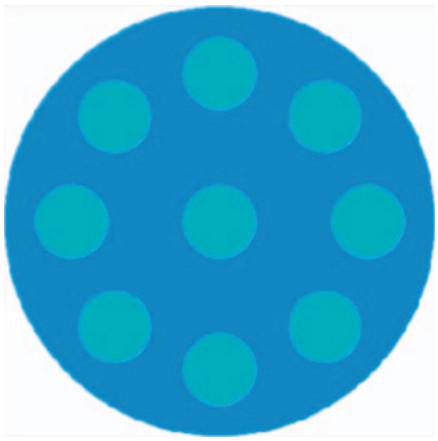


Figure 3 – Coupe transversale d'un filament avant (gauche) et après (droite) dissolution de la matrice ©Teijin

Un exemple original de **structure cœur/écorce multicouche** dont la morphologie du cœur est à l'échelle submicronique est commercialisé par Teijin sous les noms Morphotex® et Morphotone®. Comme le montre la figure **6**, le cœur est constitué d'une alternance de couches à haut et bas indice de réfraction, un polyester et un polyamide. Cet empilement est à l'origine d'effets d'interférence et d'une coloration physique du filament.

La morphologie du multicouche qui constitue le cœur du filament est contrôlée lors de l'étape de mise en œuvre (extrusion). Les épaisseurs des couches et leur nature déterminent la couleur (tableau **2**). L'écorce du filament quant à elle est composée de polyester.

C'est l'épaisseur des 61 couches qui détermine la longueur réfléchie et donc la couleur du filament.

Le tableau **2** présente la concordance entre couleur et épaisseur des couches.

Une description plus large de la fabrication de ces filaments est consultable dans le brevet déposé par Nissan et Teijin (US6430348).

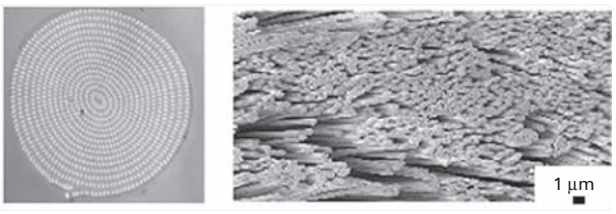
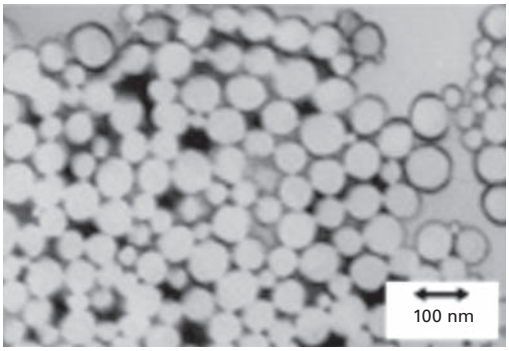
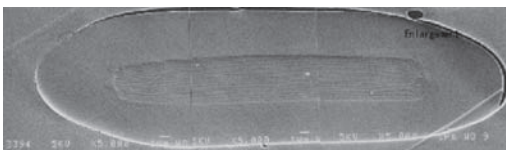


Figure 4 – Coupe transversale d'un filament avant (gauche) et après dissolution (droite) de la matrice ©Teijin



Ces nanofilaments sont produits par Toray©.

Figure 5 – Coupe transversale des nanofilaments



Le filament est produit par Teijin©.

Figure 6 – Coupe d'un filament Morphotex®

Tableau 2 – Relation entre l'épaisseur des couches et la couleur des filaments Morphotex®, Teijin©

Couleur observée	Longueur d'onde réfléchie	Épaisseur des couches
Violet	430 nm	69 nm
Bleu	480 nm	76 nm
Vert	520 nm	83 nm
Rouge	630 nm	101 nm
Angle d'incidence $\theta = 0^\circ$		

Le second procédé, l'électrofilage (*electrospinning*), permet aussi de produire des fils textiles composés de nanofilaments. Il est adapté aux polymères thermoplastiques et thermodurcissables et s'avère plus versatile que le procédé « îles dans la mer ». Son principe repose sur l'étirage d'un polymère en solution au moyen d'un champ électrostatique créé par une haute tension entre deux électrodes. La première électrode est constituée par le système à l'origine de la formation du filament de polymère : un capillaire, un cylindre baignant dans la solution (procédé Nanospider™ notamment commercialisé par la société Elmarco). La seconde électrode constitue la zone de dépôt des nanofilaments dont les diamètres les plus petits sont de quelques dizaines de nanomètres [8].

L'électrofilage est utilisé industriellement pour la réalisation de surfaces qui sont constituées d'un enchevêtrement de nanofilaments ; ces surfaces textiles sont classées dans le domaine des surfaces non tissées et utilisées notamment comme membrane pour les vêtements imper-respirants ou la filtration de l'air.

Le procédé d'électrofilage, dont les premières traces remontent au tout début des années 1900, permet en plus des surfaces non tissées, de réaliser des fils continus ou discontinus par différentes voies de collecte des nanofilaments.

De nombreux procédés de mise en forme de fils par électrofilage sont décrits dans le chapitre qui leurs est consacré par Smith *et al.* [8]. Chacun de ces procédés vise à obtenir une orientation des nanofilaments dans les fils. À titre d'exemple, la technique brevetée par l'université de Singapour (WO2007013858) est la plus productive (80 m/min), mais reste toutefois très en deçà de l'extrusion filage (5 000 m/min en moyenne). Elle consiste en un dépôt des nanofilaments à la surface d'un bain dont le centre est le siège d'un vortex qui les collecte et les aligne pour former un fil qui est ensuite bobiné.

Du fait qu'il s'agisse d'un procédé à basse température et en solution, l'*electrospinning* présente un autre attrait remarquable : l'incorporation aisée d'additifs de toutes sortes (nanoparticules, bactéries, *etc.*) au cœur de la surface ou du fil textile.

2.2 Filature

Les seules nanofibres qui nécessitent des procédés de filature spécifiques sont les nanotubes de carbone.

L'obtention de fils textiles exclusivement composés de nanotubes de carbone sans passage par un mélange nanotubes/polymère ou une solution fait l'objet de travaux de développement. Deux de ces procédés les plus représentatifs sont décrits ci-après.

Le premier se rapproche de la fabrication traditionnelle des fils à fibres courtes ou longues (coton, laine) [9]. Les fibres de coton ou de laine sont alignées (cardées), le ruban obtenu est étiré et tordu pour obtenir un fil avec une cohésion mécanique satisfaisante. Dans le cas des fils de nanotubes, on part d'un « tapis » de nanotubes parallèles entre eux, une partie est extraite en périphérie puis on tire en appliquant une torsion pour former le fil. On obtient ainsi un fil 100 % nanotubes tel que celui visible dans la figure **7**. Le « tapis » de nanotubes est obtenu par CVD catalytique.

L'autre méthode de fabrication de fils 100 % nanotubes de carbone consiste en l'extraction desdits nanotubes directement dans la zone d'échappement des gaz lors de leur synthèse par CVD. Ce procédé exclusif a été inventé par une équipe de l'université de Tianjin [10]. Dans le cas d'un mélange acétone/éthanol comme source carbonée, ils ont en effet mis en évidence la propension des nanotubes de carbone à s'auto-assembler sous la forme d'une « chaussette » multicouche dans le flux de gaz (figure **8**). Cette structure multicouche est extraite et étirée pour la réalisation d'un fil textile. Ce procédé permet en jouant sur les conditions expérimentales d'obtenir un fil dont les nanotubes qui le composent sont plus ou moins alignés par rapport à son axe.

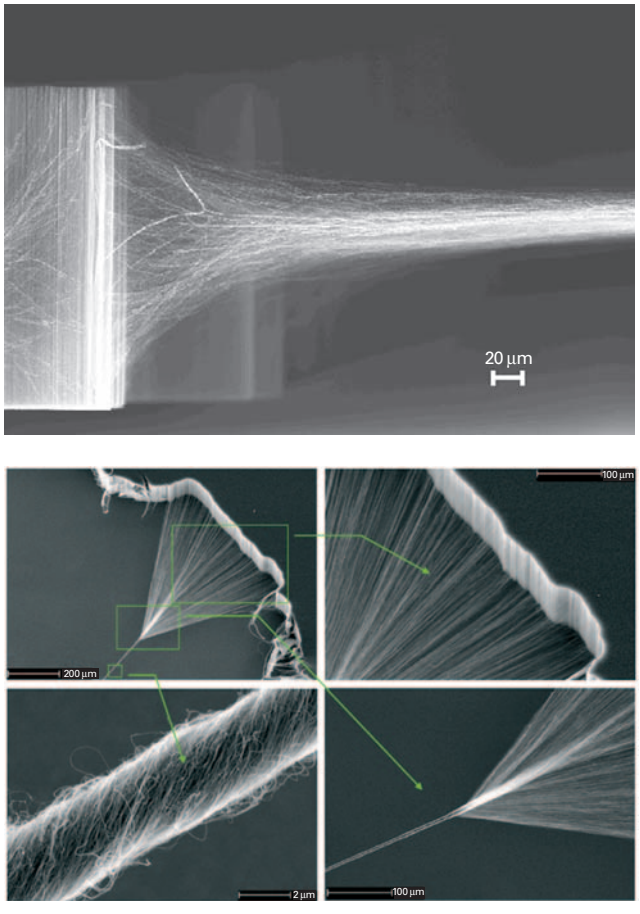
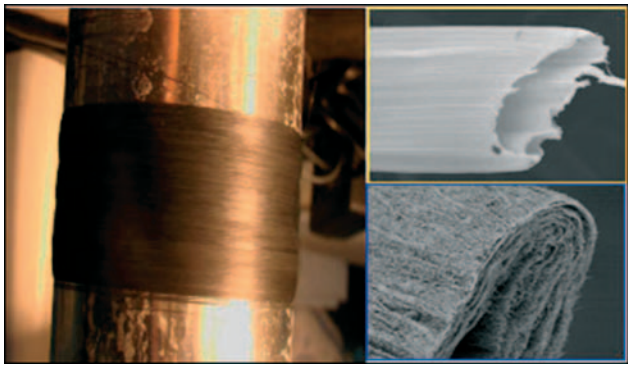


Figure 7 – Principe de filature des fils de nanotubes de carbone (d'après [9])



Les fils de nanotubes ont été obtenus selon le procédé décrit dans [10].

Figure 8 – Fils de nanotubes

Il s'agit d'une opération continue produisant 20 m/min de fil.

2.3 Procédés textiles

Précautions : lorsque le risque de dissémination de nanomatériaux est avéré, il est nécessaire de réaliser les opérations de tissage, de tricotage ou de tressage en milieu confiné. Ceci est le cas, par exemple, des fils comportant des nanotubes de carbone. La majorité des fils textiles à base de nanoparticules type oxyde métalliques, argiles, *etc.* sont tissés, tricotés ou tressés sans adaptation particulière des outils industriels.

Les fils sont généralement préparés (ensimés ou encollés) pour faciliter leur mise en œuvre par les machines de production textile. Lorsque l'on demande à l'ensimage de jouer les rôles successifs de lubrifiant et de primaire d'adhérence pour les applications composites, une solution innovante consiste à disperser des nanomatériaux dans la formulation de celui-ci. La présence de nanomatériaux à l'interface renfort/matrice peut modifier localement la structure de la matrice et donc les propriétés finales du composite.

Exemple : L'ajout de nanotubes de carbone à l'ensimage des fibres de verre en particulier permet dans le cas de fils fibres de verre/polypropylène de type Twintex® qui est un composite thermoplastique « prêt à l'emploi » d'améliorer les propriétés mécaniques du composite final. Ainsi les travaux du Leibniz Institute of Polymer Research de Dresde [11] ont montré que l'ajout de 0,05 % en masse de nanotubes de carbone à l'ensimage des fibres de verre permet :

— de « cicatriser » la surface des fibres de verre ;

— d'améliorer l'adhésion entre la matrice de polypropylène et les fibres de verre.

Cette technologie d'incorporation de nanotubes de carbone dans l'ensimage des fibres de verre fait l'objet d'un développement conjoint entre les sociétés Nanocyl et 3B-Fibreglass pour apporter des propriétés de conduction électrique aux futures pièces composites pour l'automobile ou l'éolien et améliorer leurs propriétés mécaniques en cisaillement, à l'impact et au délaminage.

2.4 Ennoblissement

L'ennoblissement confère une ou plusieurs caractéristiques ou propriétés au textile par l'ajout de matière ou par traitement mécanique. Teintures, impressions, apprêts, décoration sont les différents procédés mis en œuvre par les ennoblisseurs. Techniquement et économiquement, il apparaît opportun de choisir cette voie pour marier textiles et nanomatériaux. Ainsi les produits sur le marché incorporant des nanotechnologies sont issus d'une collaboration entre un chimiste, qui maîtrise en amont la production, la formulation et le conditionnement des nanomatériaux, et l'entreprise textile, qui adapte ses procédés de dépôts et traitements mécaniques ultérieurs à la présence de ces nouvelles matières.

Les problématiques relatives à l'incorporation de nanomatériaux, telle que la stabilité des vecteurs ou les risques liés à leur manipulation, sont de la sorte mieux prises en compte. Il est par exemple difficile de s'affranchir d'une agitation et d'un contrôle strict de la formulation d'un bain contenant des nanoparticules, si l'on souhaite conserver l'homogénéité du traitement dans le volume et dans le temps.

L'émergence de ces nouvelles technologies s'accompagne de l'apparition d'un nombre croissant d'acteurs capables de produire à façon des solutions de haute technicité s'adaptant au mieux à une application et à un procédé d'ennoblissement donnés.

2.4.1 Teinture

2.4.1.1 Bénéfices des nanotechnologies dans le domaine de la teinture

La teinture correspond d'un point de vue physico-chimique à l'accroche d'une molécule de colorant sur la fibre textile. Les interactions sont de différentes natures : covalentes ou faibles (hydrogène, hydrophobe, stérique) en fonction de la nature du colorant et de celle de la fibre. On comprend donc qu'un type de colorant soit spécifique à un type de fibre. Dans le cas des polyoléfines, et du polypropylène (PP) en particulier, la matrice polymère qui constitue la fibre présente peu de sites d'accroche pour les colorants. La technique consiste alors à incorporer artificiellement ces sites sous forme d'argiles (montmorillonites) modifiées (par des ammoniums quaternaires) ou en l'inclusion de polyester lors de l'extrusion/filage. Le PP ainsi obtenu peut être teint avec les colorants acides ou dispersés. Un exemple commercial a été détaillé dans la section 2.1.2.2.

Plutôt que de conférer des propriétés nouvelles de teignabilité à une fibre, les entreprises textiles cherchent à **améliorer le rendu couleur des fibres existantes**. Deux intérêts peuvent motiver cet objectif : diminuer les coûts en abaissant les quantités de colorants utilisées ou gagner en intensité et/ou profondeur de couleur en augmentant l'absorption de colorants. La chimie de surface des feuillets d'aluminosilicate et leur coût relativement faible font des argiles des matériaux de choix pour cette application, dans le cas des fibres synthétiques. Des alternatives à base d'autres matériaux sont en cours de développement dans le cas des fibres naturelles.

Exemple : On citera le cas de nanoparticules de chitosan (polyoside issu de la carapace des crustacés ou de certains champignons) déposées sur de la soie, qui améliorent la montée des colorants acides ou réactifs, de par leur caractère cationique en condition acide.

Dans le cadre de la teinture, beaucoup d'espoirs sont associés à l'utilisation de nanomatériaux dans un souci de diminuer les quantités de colorants utilisées et leurs impacts sur l'environnement.

2.4.1.2 Teinture comme technique d'avenir

Deux approches nouvelles sont nées du croisement des nanotechnologies et de la teinture.

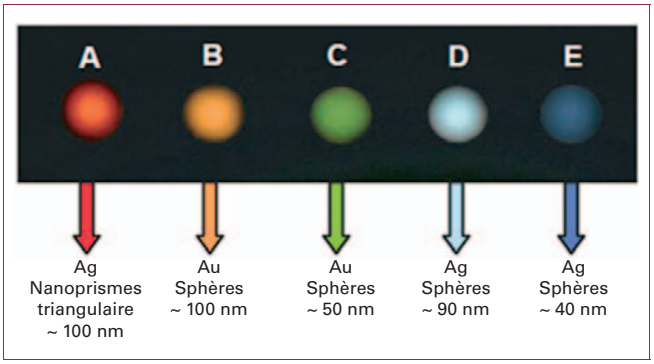


Figure 9 – Influence du diamètre et de la morphologie des nanoparticules sur la couleur

La première consiste à dériver la chimie caractéristique de l'accroche des colorants sur les fibres vers l'accroche d'autres objets de très petites tailles sur les mêmes fibres. Le procédé de teinture est en effet avant tout une interaction physico-chimique entre deux réactifs minimum : le polymère (qui constitue la fibre) et le colorant ou son précurseur. Il est ainsi possible de greffer en surface de la cellulose du coton des capsules contenant des principes actifs, et a fortiori n'importe quel autre objet de taille similaire (cf. brevet FR2897617).

Une technologie en cours de développement mérite que l'on s'y attarde davantage : **la teinture de fibre à l'aide de nanoparticules métalliques**. Pour l'instant adaptée aux fibres protéiniques naturelles (laine, soie), le principe de coloration repose sur l'effet plasmon, effet de confinement observé au niveau des nanoparticules d'or et d'argent en particulier et qui se traduit par une couleur dépendant du diamètre et de la forme de l'objet [12] comme le montre la figure **9**.

La nanoparticule en elle-même est obtenue par réduction aqueuse d'un sel chloré d'or ou d'argent par de l'acide tannique en présence de la fibre textile. La multiplicité des sites de germination sur et dans la fibre favorise la faible taille des nanoparticules formées et du coup l'apparition de la couleur. Si la nature exacte des interactions entre le polymère et le « nano-colorant » n'est pas clairement identifiée, les résultats des tests de vieillissement laissent penser qu'il s'agît d'interactions suffisamment fortes (a priori, entre des fonctions soufrées et/ou azotées) pour résister à l'usure classique des textiles : frottements et lavage. De plus, du fait de la nature métallique des nanoparticules, la tenue au vieillissement photochimique est sensiblement supérieure à celle des colorants classiques. Ce type de procédé de coloration par des nanoparticules métallique est décrit dans le brevet US6136044.

2.4.2 Techniques d'impression

Parmi les quatre procédés d'impression utilisés dans le milieu textile, l'impression au cadre rotatif et l'impression par transfert sont certainement les plus productives. En contrepartie elles ne soufrent pas ou peu les modifications de procédés et de matériaux de bases (l'impression par transfert est basée sur la sublimation et la migration d'un colorant d'un papier vecteur vers le textile). Elles sont donc peu adaptées à l'intégration d'innovations issues des nanotechnologies. Les surfaces textiles sont en effet très complexes, et les avancées réalisées dans le domaine de l'impression sur films de nanomatériaux ou de nanocouches par héliogravure et flexographie (production de cellules photovoltaïques souples, dépôt d'encre conductrice à base de nanoparticules métalliques pour l'électronique souple, *nanoimprint* lithographie pour la réalisation de motifs iridescents) ne sont pas transposables en l'état à des surfaces tissées ou tricotées.

On trouve dans les laboratoires des développements de dépôts de nanomatériaux sur des textiles par sérigraphie ou impression numérique jet d'encre. Dans les deux cas l'utilisation d'un épaississant dans la pâte d'impression ou en préparation sur le support rend complexe le contrôle des interactions entre les nano-objets et les fibres textiles et limite les quantités déposées. Particulièrement adaptées à la production de petites séries, ces deux techniques (respectivement la plus ancienne et la plus récente) s'avèrent aussi être les plus facilement adaptables.

2.4.3 Apprêts en voie humide

L'attention portée par les entreprises spécialisées dans l'ennoblissement pour les traitements à base de nanomatériaux est particulièrement forte. S'il est vrai que les procédés par voie humide semblent bien convenir à l'incorporation de nanomatériaux dans les textiles, il ne faut pas sous-estimer les nécessaires travaux d'adaptation. En termes de stabilité, de réactivité, une nanoparticule ne peut pas être considérée comme une particule classique ou comme un colorant.

Les techniques de dépôt qui sont couramment utilisées dans les domaines de la micro-électronique, de l'énergie, du revêtement du verre se positionnent dans l'industrie textile. Bien que les fournisseurs de formulations à base de nanomatériaux s'adaptent à la technique du foulardage, ils s'accordent à lui préférer le dépôt par spray qui évite à la fois la sédimentation et l'utilisation de volumes conséquents. Le couplage d'un système à ultrasons au niveau d'une buse de spray permet en outre d'apporter l'énergie nécessaire à la désagglomération des nanoparticules en suspension et garantie l'homogénéité de la formulation.

Exemple : La société Sono-Tek propose ce genre de buse, widetrack.

2.4.3.1 Accroche de nanomatériaux en milieu humide

L'arrivée des premiers nanomatériaux et la maîtrise de leur morphologie (taille, état de surface) ont permis de repenser entièrement le monde de l'ennoblissement, non plus comme la simple association entre un textile et un agent de finition (résine, adoucissant…) mais comme l'interaction entre un textile et une fonction. En effet, ce sont les interactions physico-chimiques qui sont à l'origine des propriétés du produit final et de leur durabilité. Il est aujourd'hui possible de synthétiser des objets de taille nanométrique présentant des morphologies de type cœur-écorce, de structures cristallines définies, avec des fonctionnalités de surface choisies quelle que soit ou presque la nature du cœur du nano-objet, et ceci, soit en amont d'un traitement sur textile, soit au cours du traitement.

Les interactions entre le textile et les nanomatériaux sont de deux types : faibles ou fortes. Dans le premier cas, il s'agît des classiques interactions de type Van Der Waals, hydrogène ou hydrophobe associées à des interactions dites de structures (porosité, rugosité) plus efficaces compte-tenu de la petite taille des objets et donc de leur surface disponible. La preuve de ces interactions existe : il est ainsi facile de déposer de la silice, du dioxyde de titane nanométrique ou des nanotubes de carbone sur un textile en coton, par simple trempage dans une suspension aqueuse desdites particules. Les objets sont adsorbés sur la surface des fibres, mais le produit obtenu ne présente pas de durabilité intéressante. Dans le second cas il s'agît d'interactions de type covalentes, ou ioniques, même si ces dernières dans le cas de nanoparticules ne sont pas mises en œuvre. On s'approche alors de la notion de **greffage**. Cette dernière technique qui consiste à accrocher chimiquement un objet ou une molécule à la fibre textile, c'est-à-dire à la chaine polymère, a pour objectif premier d'accroître le rendement du procédé et la durabilité des traitements. Elle vient en compétition de la teinture, et nécessite évidemment la présence

de sites chimiques réactifs sur la fibre, soit naturels, soit rapportés (cf. section 2.4.4). L'accroche covalente des nanoparticules aux fibres est une stratégie de plus en plus retenue, qui permet aussi de s'affranchir des risques de contact avec la peau d'un utilisateur ou de diffusion vers un écosystème des nano-objets. On maîtrise mieux la fin de vie du matériau. Pour ce faire, deux approches existent : soit modifier la surface du nano-objet pour qu'il s'accroche, soit greffer un polymère en surface des nano-objets qui permet de noyer ceux-ci dans une résine de finition. Ainsi il est possible de greffer à la surface de nanoparticules d'argent un poly(thiolacrylate) dont le but est de comptabiliser les nanoparticules avec une résine acrylique [13].

Nota L'idée la plus simple qui consiste à procéder en deux étapes successives de dépôt des nanomatériaux puis d'une résine de finition, visant à protéger le dépôt dans le temps ne permet pas d'aboutir à des résultats économiquement intéressants : deux passages en foulardage sont nécessaires, engendrant des pertes de produits et des propriétés finales peu convaincantes. Quant au mélange direct des nanoparticules dans la formulation de résine de finition il s'avère difficile à mettre en œuvre, à cause de la grande sensibilité de la stabilité de la dispersion des nanoparticules à son environnement chimique [14]. Un contrexemple sera néanmoins abordé dans la section 2.4.3.2.

Rares sont les industries textiles qui se lancent dans l'ingénierie des nanoparticules. Ce travail est celui du chimiste fournisseur qui livre alors une solution prête à l'emploi, même dans le cas de la génération du matériau au cours du traitement. La reformulation éventuelle doit être méticuleuse, pour ne pas perturber le système physique stable contenant les nanoparticules. L'agrégation de celles-ci n'est pas réversible et les propriétés au final s'en verraient altérées, y compris au niveau de l'aspect visuel.

La technique de foulardage est la plus populaire des techniques de dépôt en voie humide. Elle est suivie d'une étape de séchage (rame) et parfois de lavage. Pour des raisons de quantité de produits nécessaire, et de perte d'homogénéité du bain dans le temps, elle est souvent remise en question à la fois par les fournisseurs de produits chimiques et par les équipementiers, lui préférant des techniques dérivées de l'héliogravure (Coatema®, Montfort®) ou même le spray (Nano Care®). En effet, la stabilité des suspensions de nanoparticules (en particulier dans le cas de mélange avec des résines) est difficile à garantir et le succès du procédé nécessite de concevoir une agitation permanente du bain, plus efficace que celle générée par le simple passage du textile. De plus, dans le cas du dépôt par spray ou par héliogravure, la suspension de nanoparticules ne présente pas ou peu de risque de souillure par la présence du textile.

En théorie n'importe quelle nature de nanoparticules doit pouvoir être déposée sur un textile. Ce sont les interactions entre les surfaces des nanoparticules et des fibres qui gouvernent le taux d'emport. L'affinité effective de la nanoparticule pour la fibre est contrebalancée par un effet de gravitation, ce qui dans la pratique ne permet pas de prédire aisément ledit taux d'emport.

Les dendrimères sont un exemple particulier de nanoparticules issus de techniques de polymérisation spécifiques lesquelles aboutissent à des structures sphériques de taille nanométrique présentant un gradient isotrope de densité de matière. Parfois utilisés comme capsules, ils présentent l'intérêt dans le domaine textile de pouvoir concentrer à leur surface une fonctionnalité choisie. Adaptée à l'utilisation de monomères à chaine carbonée en C6, cette technologie présente l'avantage de ne pas relarguer d'acides perfluorooctanoïques (PFOA) qui sont connus pour leur faculté de bioaccumulation. Ils constituent alors une alternative aux résines fluorées classiques.

Exemple : La société Rudolf Group propose des dendrimères pour apprêts hydrophobes, Bionic Finish®C_6. La société française Polyrise possède une technologie dendrimère applicable aux textiles.

2.4.3.2 Nanostructuration de surface en milieu humide

La nanostructuration la plus simple est l'obtention d'une couche d'épaisseur nanométrique. Un nouveau procédé connu sous le nom de GRAFTFAST© consiste en l'accroche par des liaisons chimiques covalentes d'un revêtement acrylique sur tout type de surfaces y compris textiles. Le principe repose sur la chimie des sels de diazonium utilisés à la fois comme initiateur de polymérisation et agent de couplage. Ainsi favorisée, l'adhésion du revêtement s'avère plus durable. Les épaisseurs de revêtements ainsi obtenues vont de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Réalisable à température ambiante, le long temps de réaction (ordre de la dizaine de minutes) reste l'inconvénient majeur de ce procédé.

La nanostructuration dans l'épaisseur d'un revêtement est aussi réalisable. La maitrise de la physico-chimie d'interface est à l'origine de dépôts dont la morphologie est contrôlée ; ce contrôle conditionne l'obtention de certaines propriétés telles que l'effet autonettoyant caractéristique de la feuille de Lotus. En effet, il est nécessaire d'avoir à la fois une surface de nature hydrophobe et structurée à l'échelle submicronique pour obtenir un haut degré de déperlance, la structuration de la surface amplifiant la propriété intrinsèque à la nature chimique du revêtement.

Exemples : Schoeller et BASF en ont tiré partie en mettant au point les produits Nanosphere® et MINCOR TX TT respectivement. Ces deux revêtements sont basés sur l'incorporation de nanoparticules de silice dans une formulation fluorocarbonée qui apportent la rugosité de surface nécessaire. Concernant la technologie Nanosphere®, en jouant sur l'état de surface d'un mélange de nanoparticules (silice et polymères), les inventeurs ont réussi à forcer l'établissement d'un gradient de concentration en nanoparticules, faible au niveau de l'interface textile/revêtement et forte à l'interface revêtement/air (cf. brevet US7056845).

2.4.3.3 Technique solgel

La technique solgel permet de générer des nanocouches d'oxydes métalliques et d'hybrides organiques-inorganiques sur toutes sortes de surfaces.

De nouveaux traitements textiles basés sur la chimie du silicium ont vu le jour au cours de la dernière décennie. Encore peu répandus, ils s'adaptent pourtant aisément à l'outil de production industriel classique. Ils consistent en un dépôt en phase aqueuse ou hydro-alcoolique d'une fine couche d'oxydes optiquement transparente. Le procédé est appelé solgel en référence à l'apparente gélification observée au cours de la réaction d'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde métallique en un hybride organique/inorganique. La couche obtenue après séchage s'apparente à un réseau inorganique tridimensionnel, dont la densité évolue en fonction de la température de recuit. Sa dureté évoque celle d'une résine phénolique.

La chimie des alkoxydes métalliques est aujourd'hui bien maîtrisée dans le cas du silicium. Les récents développements ont montré qu'il était opportun de mélanger des alkoxydes de métaux différents (silicium et cérium en particulier), et le large choix de type d'alkoxydes ouvre des perspectives intéressantes en termes de propriétés annexes du traitement et de son adhésion. Il devient possible d'associer à une bonne résistance à l'abrasion (entre 3 et 4 fois meilleure qu'une résine polymère polyuréthane classique) moult propriétés allant de l'hydrophilie, à l'antibactérien en passant par la conduction et l'hydrophobie.

La technologie s'adapte à toutes les natures de fibres textiles et l'on dispose de traitements hydrophobes (fluorés) à l'efficacité comparable à celle des traitements classiques. Au foulardage on lui préfèrera un mode de dépôt par spray, lequel s'affranchit des problématiques d'homogénéisation du bain dans le temps et de la quantité de matière. En comparaison d'un traitement

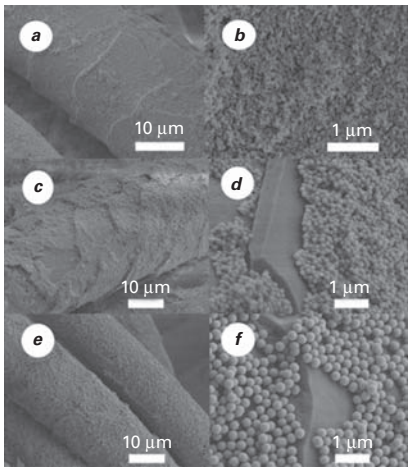


Figure 10 – Fibres de laine revêtues de nanoparticules de silice

classique, les avantages d'un traitement solgel sont sa très bonne tenue en température, l'absence de rejet de composés organiques volatiles (COV) et des températures de séchage plus basses. L'attrait pour le traitement solgel provient de la possibilité de designer la chimie de surface du revêtement et de la facilité d'obtenir un revêtement multifonctionnel.

En développement en laboratoire, on trouve le traitement de la laine avec des sols de silice (dispersion de précurseurs organiques de silices préhydrolysés et précondensés). Réalisé en milieu acide (à pH 3 ou 4, la laine présente une surface cationique, due à la protonation des groupes amines), les sols de silice sont attirés facilement à la surface des fibres. Un recuit à 80 °C permet de terminer la réaction de condensation. Moins agressifs que des traitements enzymatiques et aussi plus durable qu'un traitement plasma, ils permettent d'obtenir une laine aux propriétés hydrophiles renforcées et par là même un vêtement plus confortable parce que plus efficace dans la gestion de l'humidité. La laine (figure **10**) est en effet recouverte d'une couche de graisse naturelle qui la rend hydrophobe [15].

Une technologie de la société Alexium Ltd développée conjointement avec l'US Department of Defense est basée sur l'utilisation de précurseurs solgel destinés à être greffés en surface des fibres textiles (cf. brevet US2009176424). Ce procédé utilise le rayonnement micro-onde pour apporter l'énergie nécessaire aux réactions. L'énergie apportée au système est suffisante pour traiter des surfaces connues pour leur inertie chimique telles que les fibres aramides.

2.4.4 Procédés émergeants en voie sèche

Les apprêts mécaniques (grattage, rasage, tondage, gaufrage et autres calandrages) ne peuvent pas structurer la matière à l'échelle nanométrique. Fortement impactant pour l'état de surface du textile, ils seront déconseillés en traitement consécutif à un traitement « nano », mais envisageables dans le cas où l'additif nanométrique est présent dans la masse de la fibre textile.

On voit apparaître, dans l'industrie textile, l'utilisation de techniques de préparation de surface telles que le traitement Corona ou à décharge à barrières diélectriques (DBD). De la même manière un traitement plasma (en présence d'oxygène) a pour conséquence une oxydation momentanée de la surface des fibres par génération de fonctionnalités chimiques oxygénées (alcools, aldéhydes, acides). Cette oxydation de surface correspond macroscopiquement à une propriété hydrophile du textile, celle-ci pouvant être recherchée dans le cadre de la gestion de l'humidité (absorption et transport des molécules d'eau), ou d'amélioration de l'adhésion.

Pour le sujet qui nous intéresse dans cet article, les traitements Corona, DBD et plasma, sous vide ou atmosphérique, sont utilisés en préparation d'une opération de dépôt et ont pour effet d'augmenter l'accroche des nanomatériaux dans le cadre du greffage. Le principe est connu depuis plusieurs décennies dans le cas de l'accroche de peinture ou de colorant sur des polymères et dans les métiers du contrecollage et de l'adhésion. Il a été démontré en laboratoire que la préparation de surface textile avant teinture par des techniques Corona et plasma contenant au moins 10 % de dioxygène augmentait le rendu coloristique (intensité et profondeur). Les techniques de dépôt à considérer se rangent dans deux catégories : les dépôts sous vide et les dépôts en phase liquide. La première englobe la PVD (thermique ou magnétron), la CVD, la PECVD. Elles sont utilisées pour réaliser des couches conductrices de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur sur des textiles (procédé Masa™, société Suzutora par exemple) ou des fils (société Tersuisse). Les secondes sont des technologies de couplage entre une technique Corona ou DBD et un dépôt liquide par spray.

Exemples : Quelques procédés existent actuellement Coatingstar® (société Ahlbrandt), Aldyne® (société Air Liquide) ou Dow Corning Plasma Solutions. Ces procédés peuvent permettre de se rapprocher des résultats des techniques plasmas sous vide tout en conservant la souplesse d'un traitement à pression atmosphérique au déroulé.

Les techniques de dépôt sous vide (CVD, PVD et PECVD) présentent l'avantage certain d'éviter les problèmes de traitements des effluents. Ce qui limite leur déploiement massif dans l'industrie textile est qu'elles sont peu adaptées aux procédés au déroulé et que les coûts d'équipement et de maintenance restent encore prohibitifs.

2.4.5 Membranes

Le secteur des matériaux polymères bénéficie des mêmes avancées en termes de nanotechnologie que celui du textile et fournit à ce dernier des membranes nanostructurées aisément contrecollables. Ces nouvelles membranes sont constituées de nanofilaments obtenus par électrofilage (Société Finetex) ou contiennent des nanoparticules incorporées lors de leur fabrication (RUCO-MEMBRANE® PU 10 SILVER PLUS), ou encore sont recouverte d'une couche nanométrique d'aluminium (Sympatex Reflexion) qui protège des ondes électromagnétiques et réfléchit les infrarouges pour améliorer le confort.

Il convient au contrecolleur d'adapter ces procédés et en particulier la formulation et le dépôt de colle pour valoriser au mieux les propriétés de ces membranes.

Dans le cas de la recherche d'un effet antibactérien, une stratégie disponible pour le contrecolleur consiste en l'incorporation d'un additif antibactérien dans la formulation de la colle. Si cet agent se présente sous forme de nanoparticules (argent), il fonctionne en présence d'eau et nécessite que l'une des couches au moins soit perméable. L'effet obtenu est ainsi plus durable dans le temps et la propriété résiste mieux aux lavages. Pour diminuer encore sa vitesse de diffusion, on peut déposer l'agent antibactérien entre deux membranes imper-respirantes.

2.5 Confection

La confection consiste en l'ensemble des étapes nécessaires à l'achèvement d'un produit textile. Pour l'assemblage des différentes pièces, il existe des fils à coudre incorporant des nanoparticules fluorescentes émettant une signature en réponse à une excitation dans une gamme de longueurs d'ondes spécifiques utilisable pour l'anti-contrefaçon.

Les deux avantages d'un traitement sur un produit fini tel que le réalise la société P2i (procédé Ion Mask) sont la possibilité de traiter les produits par lots donc l'accès aux techniques plasmas basse pression et la possibilité de traiter l'intégralité de la surface du produit y compris, les coutures et les fermetures à glissières.

Le traitement des produits finis ou pendant leur durée de vie est aussi réalisable.

Exemple : La société Holmenkol propose des solutions de traitements d'entretien des textiles à base de nanoproduits (traitement solgel).

3. Applications des nanotextiles

Les textiles incorporant des nanotechnologies sont déjà sur le marché grand public, dans des applications techniques. Ils représentaient un marché d'environ 13 milliards d'euros en 2007 [16] qui devrait décupler en 2012.

Dans les paragraphes suivants sont explicitées les principales propriétés existantes dans le domaine textile, issues des nanotechnologies.

3.1 Effets de types antibactériens et anti-odeur

On qualifie d'antibactérien ou d'antimicrobien, un produit dont on ne sait pas si l'action est bactéricide ou bactériostatique, c'est-à-dire respectivement qui détruit l'ensemble des micro-organismes procaryotes (microbes, bactéries…) ou qui en limite leur prolifération. On qualifie d'antifongique, d'antimycosique ou d'antiparasitaire, l'effet d'un produit sur les champignons, les algues, les parasites, etc. (micro-organismes de type eucaryote). Le terme antiviral est réservé à une action sur les virus et le terme **biocide** englobe l'ensemble de toutes les activités précédemment décrites.

Il existe de nombreux nanomatériaux présentant une activité biocide. L'efficacité de ceux-ci dépend fortement de la quantité d'actifs présents dans ou sur la fibre et des conditions d'utilisation. En particulier, les principes actifs de type métalliques supportés ou non sur des zéolites (ou des résines échangeuses d'ions) nécessitent la présence d'eau pour fonctionner. En effet, l'eau intervient à un stade du mécanisme de l'action du biocide : solubilisation du métal (ions) ou génération de l'espèce active dans le cas du dioxyde de titane. Ce dernier nécessite en plus une irradiation par un rayonnement ultraviolet. Les nanoparticules d'argent sont actuellement les matériaux les plus « à la mode » dans le secteur textile. Les récents développements des dérivées silylés d'ammoniums quaternaires sont à l'origine de leur plus grande durabilité et d'un certain regain d'intérêt. Le chitosan quant à lui ne présente qu'une activité bactériostatique.

Exemples : La fibre Crabyon® introduite par la société japonaise Omikenshi Company produite à partir de chitine et de cellulose par un procédé de type viscose.

La gamme SmartSilver® de la société NanoHorizons, Inc. s'adapte à tous les substrats textiles et tous les procédés d'incorporation. Le principe actif est constitué de nanoparticules d'argent de 15 nm de diamètre en moyenne.

HeiQ Materials fournit une formulation d'agglomérats de silice comportant des inclusions d'argent destinée à être incorporée dans la masse du fil. Des fils incorporant ce principe sont produits par RadiciGroup.

La solution Aegis incorporant des ammoniums quaternaires silylés est proposée par la société Devan.

Isys® AG de la société CHT R. Beitlich GmbH consiste en une formulation solgel applicable en finition contenant des nanoparticules d'argent.

Les composés malodorants proviennent principalement du métabolisme de micro-organismes qui prolifèrent à la surface de la peau. Il existe donc deux stratégies pour conférer au textile un effet antiodeur :

1. Utiliser un effet antibactérien pour limiter la prolifération des bactéries ;
2. Piéger les mauvaises odeurs dans des molécules cages.

Exemple : La société Wacker Silicones propose une finition textile antiodeur à base de cyclodextrines sous le nom Cavatex®.

3.2 Effets hydrophobes, oléophobes et autonettoyants

Dans l'optique de diminuer le relargage de PFOA et pour améliorer encore les performances des apprêts, les fournisseurs de résines de finition hydro/oléophobes développent de nouvelles stratégies. Les solutions à base de produits fluorés fonctionnent grâce à un mécanisme de déperlance aux liquides (eau, huiles) alors que les solutions comportant du TiO_2 jouent sur l'effet photocalytique et la dégradation chimique des salissures. Cet effet est le plus prononcé dans la forme anatase du TiO_2.

Exemple : Les technologies NanoSphere® et Mincor TX TT développées respectivement par Schoeller Textiles et BASF qui imitent la surface de la feuille de lotus.

Les traitements basés sur la technologie solgel restent plus confidentiels et sont proposés par de petites entreprises telles que NanoCare, Sarastro, spin-off de l'INM (Institut für Neue Materialen) de Sarrebrück.

Un des rares exemples d'entreprise connue pour fournir un traitement sur produits confectionnés est la société P2iLabs qui utilise la technologie plasma basse pression pour déposer un revêtement fluorocarboné très fin. Ce revêtement est plus durable qu'une finition classique à base de résine.

Un effet autonettoyant par photocatalyse (dioxyde de titane) est développé par l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) pour l'autonettoyage des assises des sièges d'avions [17].

3.3 Retardateur de flammes

L'utilisation toujours plus importante des retardateurs de flammes, notamment dans les articles pour l'ameublement et le transport associée à une législation de plus en plus drastique sur l'emploi de certains composés tel que le déca-BDE (décabromodiphényléther), a eu pour résultat le développement et l'apparition de nouvelles solutions basées sur les nanotechnologies.

Exemple : La société suisse incoat© basée à Neuhausen am Rheinfall propose un revêtement à base TiO_2 qui procure aux textiles une propriété de résistance au feu. Ce revêtement est déposé par un procédé plasma.

L'autre stratégie consistant à charger les polymères avec des nanoparticules (silice, argile, carbone, etc.) qui permet de diminuer les quantités nécessaires d'additifs halogénés est en plein développement dans le secteur des fabricants de matériaux polymères.

3.4 Protection UV

La protection des personnes et des textiles contre les rayonnements ultraviolets solaires est un domaine dans lequel l'utilisation de nanomatériaux est déjà répandue. Les matériaux les plus utilisés (ZnO et TiO_2) ont déjà fait leur preuve dans le domaine de la cosmétique. L'intérêt des nanoparticules pour cette application réside aussi dans leur transparence dans le domaine visible. Cette transparence aux rayonnements est

malheureusement aussi effective dans le proche UV, et cette lacune d'absorption de l'ensemble du rayonnement UV est à l'origine d'une protection non satisfaisante dans le cas des matériaux les plus sensibles. Des stratégies de couplage TiO_2/filtres organiques répondant à cette problématique sont en cours de développement au niveau des laboratoires. De même des stratégies de protection des substrats contre l'effet photocatalytique de TiO_2 consistent en la couverture des nanoparticules par une fine couche de silice ou d'apatite.

Exemples : Le plus gros producteur de TiO_2 en Europe est la société Evonik Industrie. Le procédé qu'il utilise est la pyrolyse. Le grade proposé et le plus utilisé est l'Aeroxide® P25.

La société Sachtleben fournit une dispersion aqueuse de TiO_2 sous la gamme Hombitec® directement incorporable en bain. Le TiO_2 est du rutile recouvert d'une couche d'alumine.

La société Pulcra Chemicals fournit une protection UV à base de ZnO applicable sur les fibres de coton.

Un composite TiO_2/SiO_2 obtenue par technologie solgel est proposé par la société CHT R Beitlich GmbH. Le produit iSys® SUN se présente sous la forme d'une suspension de nanoparticules de TiO_2 dans un sol de silice. Il est applicable au foulard ou au spray.

3.5 Cas des nanotubes de carbone

L'attrait pour les nanotubes de carbone dans le domaine textile est très important. Leurs utilisations potentielles et en cours de développement sont dans les domaines :

— de la conduction électrique ;
— de la conduction thermique ;
— des retardateurs de flamme ;
— des propriétés mécaniques.

Les principaux fournisseurs de nanotubes de carbone et de mélanges maîtres au niveau industriel sont Arkema (Graphistrength®), Nanocyl (Nanocyl™ NC 7000, Plasticyl™, Epocyl™, Pregcyl™, Sizicyl™, Aquacyl™, Staticyl™, Thermocyl™) et Bayer MaterialScience (Baytubes®).

3.6 Propriétés des textiles incorporant des nanomatériaux et procédés de mise en forme

Le tableau **3** associe les différents nanomatériaux aux propriétés qu'ils apportent et aux procédés de mise en œuvre qui sont les plus adéquats.

Tableau 3 – Propriétés des textiles incorporant des nanomatériaux et procédés de mise en forme

Propriétés	Matériaux	Procédés d'incorporation (X) indique que le procédé n'est pas le plus approprié							
		Masse	Ensimage ou dépôt sur le fil	Teinture	Impression	Foulard/ Bain	Spray	Plasma/ Évaporation	Produit fini
Antibactérien (bactéricide, bactériostatique fongicide, virucide, germicide)	– Argent,	X	X	(X)	(X)	X	X	(X)	X
	– Sels d'argent,					X	X		X
	– Ag@SiO_2,	X			(X)	X	X		
	– Ag@zéolite,	X							
	– Cuivre,	X	X			(X)	(X)		
	– Sulfure de cuivre,		X						
	– Oxyde de cuivre,		X						
	– CuAg@zéolite,	X							
	– Chitosan,	X	X			X	X		
	– Ammonium quaternaires silylés,		X			X	X		
	– TiO_2		X			X	X	(X)	
Anti-odeur	– Antibactérien								
	– Cyclodextrine,			X	(X)	X	X		(X)
	– Ethercouronne			X	(X)	X	X		
Effet Autonettoyant – Photocatalytique	TiO_2		X		(X)	X	X	(X)	
– Déperlant	C_xF_y					X		X	X
	SiO_2@C_xF_y,					X	X		
	$SiO_xC_yH_z$				(X)	X	X	X	

Tableau 3 – Propriétés des textiles incorporant des nanomatériaux et procédés de mise en forme (suite)

Propriétés	Matériaux	Procédés d'incorporation (X) indique que le procédé n'est pas le plus approprié							
		Masse	**Ensimage ou dépôt sur le fil**	**Teinture**	**Impression**	**Foulard/ Bain**	**Spray**	**Plasma/ Évaporation**	**Produit fini**
Coloration	– Au, Ag			X	X				
	– Multicouche oxydes métalliques							X	
	– TiO_2@Mica	X			X	X			
Conductivité électrique (antistatisme)	– Noirs, nanotubes et nanofibres de carbone,	X	X		X	(X)			
	– ITO, ATO	X	X		X	X	X	X	
	– Métaux		X	(X)	X			X	
Conductivité thermique	– Noirs, nanofibres et nanotubes de carbone,	X	X			X			
	– Métaux		X		X	X		X	
Retardateur de flamme	– Argiles (Montmorillonite, Halloysite)	X							
	– SiO_2	X							X
	– TiO_2							X	
	– Nanotubes de carbone	X							
	– Dendrimères à forte teneur en azote					X	X		
Hydrophilie	Chitosan,		X		(X)	X	X		
	SiO_x				(X)	X	X	X	
Propriétés mécaniques	– Argiles,	X	X*						
	– Nanotubes de carbone	X	* (composites)						
Protection UV (transparente)	– TiO_2	X	(X)		(X)	X	X	(X)	X
	– ZnO	X	(X)		(X)	X	X	(X)	X
	– Al_2O_3	X	(X)		(X)	X	X	(X)	X
Résistance à l'abrasion	- SiO_2,	X	X			X	X	(X)	
	- Al_2O_3	X	X			X	X		
Teignabilité	- Argiles,	X							
	- SiO_2	X	X			X			
	- Chitosan		X			X	X		
Traçabilité Anti-contrefaçon	- Terres rares,	X	X		(X)	(X)	(X)		
	- Semi-conducteurs	X	X		(X)	(X)	(X)		

4. Aspects normatifs, sanitaires et règlementaires

L'acceptation sociétale des textiles incorporant des nanotechnologies est délicate, en particulier en Europe. L'évaluation des risques associés depuis la fabrication jusqu'à la fin de vie de ces textiles est une tâche d'importance fondamentale qui doit être prise en compte. Le peu de recul des scientifiques dans ce domaine s'ajoute à un manque de connaissances et freine la mise en place d'une réglementation commune.

4.1 Mesures et détections adaptées aux nanotextiles

Depuis quelques années, on voit apparaître au niveau des laboratoires des méthodes de caractérisations spécifiquement adaptées aux textiles contenant des nanomatériaux. L'étude globale sur le cycle de vie des nanotextiles rendue par l'EMPA confirme les voies potentielles de diffusion des nanomatériaux dans l'environnement : des matières premières à la fin de vie, ce sont les étapes d'utilisation (usure et entretien) et de fin de vie qui posent le plus de problèmes.

Le laboratoire suisse de l'EMPA a montré que des nanoparticules d'argent se retrouvaient dans l'eau de lavage de nanotextiles aux propriétés antibactériennes à base d'argent [18]. La quantité perdue varie en fonction de la nature du traitement (méthode d'incorporation de l'argent dans le textile), entre 1 et 45 %, et est maximale lors du premier lavage. Dans le cas d'une incorporation de nanoparticules d'argent, cette même étude montre que la taille des objets influence leur résistance au lavage : plus ils sont gros, moins ils tiennent aux lavages. Par contre la distribution de tailles des particules rejetées est peu dépendante de celle des particules d'origine. L'effet abrasif du lavage est primordial dans le relargage des particules alors que la présence d'additifs (acide peracétique, eau oxygénée) sensés favoriser la dissolution de l'argent ne jouent pas de rôle majeur. Cette étude est pionnière dans le domaine et assoit les bases des réflexions futures. Il n'existe pas actuellement de méthode de mesure du relargage de nanoparticules (argent ou autre) lors du lavage qui soit standardisée.

Partant de l'hypothèse que l'abrasion des nanotextiles constituait aussi un risque de relargage de nanomatériaux pendant la durée de vie du produit, deux laboratoires développent des **méthodes de détection de nanoparticules couplées à des tests d'abrasion**. Réalisée au CEA, l'une d'entre elle est dérivée du taber-test : l'abrasimètre classique est maintenu dans un environnement contrôlé et un flux gazeux permet d'entraîner les particules et nanoparticules libérées lors des frottements. Celles-ci sont alors comptées et caractérisées en dispersion de tailles. On obtient ainsi une représentation graphique de la concentration en nanoparticules en fonction d'un équivalent diamètre moyen. La méthode étant basée sur l'usure par frottements d'un échantillon de textile, elle est représentative quel que soit le niveau d'incorporation des nanomatériaux (incorporation dans la masse, dépôt en surface des fibres, greffage ou non). Toutefois l'interprétation des résultats doit tenir compte des limites de la technique, laquelle n'est pas capable de différencier une grosse particule d'un agglomérat de petites. Le procédé décrit par l'ITV Denkendorf est similaire. La détection des nanoparticules est en effet identique bien que le type de frottement soit différent (Martindale test).

Le développement de mesures fiables de quantification de nanomatériaux dans les utilisations des produits textiles revêt une importance de premier ordre dans l'acceptation sociétale de ces nouvelles technologies. L'harmonisation entre les différents organismes nationaux et mondiaux constitue le point de départ d'une législation.

4.2 Normes et labels « nano » dans le secteur textile

Au niveau international, le rapport technique ISO/TR 12885/2008 pose les définitions des nanomatériaux et présente de façon général les grandes classes et les principes d'utilisation généraux de ces produits. Le groupe de travail ISO/TC 229 rédige actuellement le support technique des futures standardisations dans le domaine.

Sont considérés selon la définition internationale comme nanomatériaux au minimum tous les matériaux suivants :

— noirs de carbone finement divisés, fullerènes, graphène, nanotubes et nanofibres de carbone ;

— oxydes métalliques répondant aux critères de taille : dioxyde de titane, silice, alumine… ;

— nanoparticules métalliques : argent, or… ;

— *quantum dot* ;

— dendrimères ;

— nanofibres (obtenues par *electrospinning* ou autres procédés) ;

— micelles, liposomes, protéines, polyplexes…

Au niveau européen, la règlementation REACH ne prend pas en compte les effets de tailles. Un réajustement futur des textes devrait prochainement être mis en vigueur.

Des labels délivrés par des laboratoires ou des entreprises indépendantes existent et prennent en compte l'utilisation de nanotechnologies ou de nanomatériaux lors de la mise en œuvre des produits et lors de leur utilisation. Parmi ces labels, certains certifient que la propriété du produit final est bien relative à la présence de nanomatériaux et d'autres certifient que les procédés de fabrication et l'utilisation des produits respectent certains critères (environnementaux, sociaux…).

Le label Bluesign® : Contrairement à un écolabel, bluesign® ne concerne pas uniquement l'aspect sécurité du consommateur. Il couvre tous les aspects en termes de respect de la sécurité, de la santé et de l'environnement tout au long de la filière textile ; rejets dans l'air et l'eau, santé au travail et gestion des ressources.

L'Hohenstein Quality Label Nanotechnology est délivré par l'Hohensteiner Institute et certifie que les propriétés conférées au textile proviennent bien de la présence d'une nanostructuration du textile.

L'ITV Denkendorf délivre aussi un label, « *self-cleaning – inspired by nature* », pour les produits qui revendique une propriété d'ultra-hydrophobie. Lors de la procédure de certification, la surface des fibres est examinée par microscopie électronique à balayage pour valider la présence prérequise d'une nanostructuration de surface.

Exemple : La société Schoeller Textiles est labélisée bluesign® pour sa production et son produit Nanosphere® est le premier produit à avoir reçu le label Hohenstein Quality Label, Nanotechnology.

4.3 Aspects sanitaire et toxicologique

Les études d'évaluation des effets des nanoparticules sur les organismes vivants sont financées par les organismes supranationaux (Europe, OCDE) et les états industrialisés. On citera le projet européen NanoSafe et sa suite NanoSafety. Beaucoup de travaux sont réalisés sur les nanotubes de carbone et les nanoparticules argent qui comptent parmi les plus médiatisés et diffusés commercialement. Les résultats démontrent que les nanoparticules d'argent sont capables de pénétrer dans l'organisme humain *via* les pores de la peau. Des effets à courts termes (inflammation, lésion) ont été mis en évidence

en laboratoire pour les nanotubes de carbone. Il apparaît aussi que la dimension de ces derniers joue un rôle important [19]. Quelle que soit la nature des nanomatériaux, les effets à longs termes (bioaccumulation) sont moins connus, de même que leurs mécanismes exacts d'interaction avec les organismes, le corps humain et les écosystèmes. En réponse à cette problématique, les études les plus récentes réalisées sur les nanoparticules d'argent tendent à prouver que les actions de ces objets sur les cellules sont multiples : dégradation de la membrane, interaction avec l'ADN et perturbation du métabolisme et favorisation de l'apoptose (mort programmée de la cellule).

Nota : Le risque encouru est proportionnel à la toxicité et à l'exposition. La toxicité des nanomatériaux n'étant pas connue, la stratégie communément adoptée vise à annuler l'exposition.

L'entreprise Arkema travaille ainsi sur un approvisionnement en nanotubes de carbone basé sur un packaging spécifique directement intégrable à l'outil de production de ses clients.

POUR EN SAVOIR PLUS

Nanotechnologies dans le textile

par **Yannick BRETON**
Docteur de l'université d'Orléans en physico-chimie des matériaux
Ingénieur recherche et développement, METIS

et **Bruno MOUGIN**
Docteur de l'université Claude Bernard (Lyon I) en matériaux polymères et composites
Ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF)
Ingénieur recherche et développement, METIS

Sources bibliographiques

[1] BROADBENT (A.D.). – *Basic principles of textile coloration*. Society of Dyers and Colourists, 592 p. (2001).

[2] MEISTER (F.), GERSCHING (D.) et MELLE (J.). – *ALCERU-thermosorb – a innovative, active thermoregulating cellulose fiber*. Chemical Fibers International, 6, 355-356 (2005).

[3] BÜTTNER (R.), MARKWITZ (H.) et KNOBELSDORF (C.). – *ALCERU®silver – A new ALCERU® fibre with versatile application potential*. Lenzinger Berichte, 85, 131-136 (2006).

[4] WENDLER (F.), MEISTER (F.), MONTIGNY (R.) et WAGENER (M.). – *A New Antimicrobial ALCERU® Fibre with Silver Nanoparticles*. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15 (5-6), 64-65 (2007).

[5] VIGOLO (B.), PENICAUD (A.), COULON (C.), SAUDER (C.), PAILLER (R.), JOURNET (C.), BERNIER (P.) et POULIN (P.). – *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes, Science*. 290, 5495, 1331-1334 (2000).

[6] DALTON (A.B.), COLLINS (S.), COLLINS (S.), MUNOZ (E.), RAZAL (J.M.), EBRON (Von H.), FERRARIS (J.P.), COLEMAN (J.N.), KIM (B.G.) et BAUGHMAN (R.H.). – *Super-tough carbon-nanotube fibres*. Nature, 423, 703 (2003).

[7] DAVIS (V.A.), PARRA-VASQUEZ (A.N.G.), GREEN (M.J.), RAI (P.K.), BEHABTU (N.), PRIETO (V.), BOOKER (R.D.), SCHMIDT (J.), KESSELMAN (E.), ZHOU (W.), FAN (H.), ADAMS (W.W.), HAUGE (R.H.), FISCHER (J. E.), COHEN (Y.), TALMON (Y.), SMALLEY (R. E.) et PASQUALI (M.). – *True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials*. Nature Nanotechnology ; 4 (12) ; 830-4 (2009).

[8] BROWN (P.J.) et STEVENS (K.). – *Nanofibers and nanotechnology in textiles*. WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, 544 p. (2007).

[9] ZHANG (M.), ATKINSON (K.R.) et BAUGHMAN (R.H.). – *Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology*. Science, 306, 1358-1361 (2004).

[10] ZHONG (X.-H.), LI (Y.-L.), LIU (Y.-K.), QIAO (X.-H.), FENG (Y.), LIANG (J.), JIN (J.), ZHU (L.), HOU (F.) et LI (J.-Y.). – *Continuous Multilayered Carbon Nanotube Yarns Advanced Materials*. 22 (6), 692-696 (2009).

[11] MÄDER (E.), ROTHE (C.) et GAO (S.-L.). – *Commingled yarns of surface nanostructured glass and polypropylene filaments for effective composite properties*. J. Mater. Sci., 42 (19), 8062-8070 (2007).

[12] JIN (R.), CAO (Y.W.), MIRKIN (C.A.), KELLY (K. L.), SCHATZ (G.C.) et ZHENG (J.G.). – *Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms*. Science, 294 (5548), 1901-1903 (2001).

[13] NISKANEN (J.), JUN (S.), TENHU (H.), HUA (J.), KAUPPINEN (E.), BARRANCO (V.), PICO (F.), YLINIEMI (K.) et KONTTURI (K.). – *Synthesis of copolymer-stabilized silver nanoparticles for coating materials*. Colloid and polymer science, 288 (5) (2010).

[14] BERINGER (J.). – *Effektiver Permanenter Textiler UV-Schutz Mit Nanoschichten*. Nr 13729 BG/1-3 (2005).

[15] CHEN (D.), TAN (L.), LIU (H.), HU (J.), LI (Y.) et TANG (F.). – *Fabricating Superhydrophilic Wool Fabrics*. Langmuir, 26 (7), 4675-4679 (2010).

[16] Nanotechnology Opportunity Report, CIENTIFICA (2008).

[17] BOZZI (A.), YURANOVA (T.) et KIWI (J.). – *Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO2-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature*. J. Photochem. Photobiol. A., 172, 27-34 (2005).

[18] GERANIO (L.), HEUBERGER (M.) et NOWACK (B.). – *The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing*. Environ. Sci. Technol., 43, 8113-8118 (2009).

[19] POLAND (C.A.), DUFFIN (R.), STONE (V.), BROWN (S.), MACNEE (W.) et DONALDSON (K.). – *Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study*. Nature Nanotechnology, 3, 423-428 (2008).

À lire également dans nos bases

GAFFET (E.). – *Aspects sécurité des nanomatériaux et nanoparticules manufacturés*. [NM 8 010], Nanotechnologies (2009).

Sites Internet

Nanostructure Fiber Developed for Advanced Firefighting Suits
http://www.teijin.co.jp/english

3B the fiberglass company est à la pointe des composites renforcés fibre de verre grâce à un partenariat avec Nanocyl pour le développement d'une nouvelle génération de fibres à base de CNT (nanotubes de carbone).
http://www.3b-fiberglass.eu

Événements

Nanotech Conference and expo 2009, SOM C. – Safe nanotextiles from a life cycle perspective http://www.nsti.org/Nanotech2009

Normes et standards

ISO Nanotechnologies-Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies ISO/TR 12885:2008.

Brevets

Method of preparing aramid polymers incorporating carbon nanotubes US2008287598.

Production of dyed textile materials comprising polypropylene fiber US20100035497.

Polymer materials containing carbon nanotubes, method for preparing same from a premix with a dispersant EP1893689.

Polymers for enhanced solubility of nanomaterials, compositions and methods therefor US7296576.

Nanofiber structure material, method for producing the same and textile product JP2007291567.

Nanofiber aggregate, polymer alloy fiber, hybrid fiber, fibrous structures, and processes for production of them US2006057350.

Method and apparatus for producing fiber yarn WO2007013858.

Fiber having optical interference function and use thereof US6430348.

Capsules à surface modifiée pour greffage sur des fibres FR2897617.

Stable coloring by in situ formation of micro-particles US6136044.

Finishing of textile fibers, tissues and fabrics US7056845.

Method for Attachment of Silicon-Containing Compounds to a Surface and for Synthesis of Hypervalent Silicon-Compounds US2009176424.

Nanotechnologies et alimentation

par **Julien JEAN**
Docteur en pharmacie
Chargé de projet scientifique et technique

et **Gilles RIVIERE**
Docteur en toxicologie
Responsable de l'unité évaluation des risques physico-chimiques

Résumé : Dans le champ alimentaire, les applications des nanotechnologies sont envisageables aussi bien pour les matériaux au contact des aliments (emballages, capteurs, etc.) que pour les denrées alimentaires elles-mêmes (ingrédients, additifs, arômes, agents technologiques, etc.). Néanmoins, la réalité commerciale de ces applications reste difficile à cerner, la plupart d'entre elles étant encore au stade de la recherche et développement. En Europe, le cadre réglementaire évolue progressivement vers la prise en compte de ces nouvelles technologies.
Il existe encore très peu de données sur la toxicité des nanomatériaux administrées par voie orale. Les résultats des quelques études sont souvent contradictoires et les caractéristiques physicochimiques des substances étudiées ou leur interaction avec la matrice alimentaire rarement documentées.
Étant donné le manque important de connaissances scientifiques sur ce type de substances, il est difficile à ce jour d'évaluer les risques sanitaires liés à l'ingestion de nanomatériaux copntenus dans un produit alimentaire.

Abstract : *Nanomaterials could be used for many applications within the food industry : These ranged from the food contact materials field (packaging, sensors…) to the food itself (ingredients, additives, processing aids etc…). Nevertheless, the presence of nanomaterials on the market place is difficult to establish since many applications are still in the research and development phase. In Europe, the regulatory framework currently evolves to consider these new technologies.*
The toxicology of nanomaterials administered orally is not well studied yet. Contradictory results can be found and physico-chemical characteristics of the substances are not fully documented.
Due to the paucity of the scientific knowledges about nanomaterials in food, risk assessment remains difficult.

Mots-clés : Nanomatériaux, alimentation, exposition, toxicité, évaluation de risque

Keywords : *Nanomaterials, food, exposure, toxicity, risk assessment*

Points clés
Domaine : évaluation de risques sanitaires
Degré de diffusion de la technologie : émergence
Technologies impliquées : nanotechnologies
Domaines d'application : alimentaire

1. Contexte

Du fait de leurs propriétés nouvelles, les nanomatériaux sont l'objet de recherches et de développements dans des domaines industriels très divers.

Dans le champ de l'alimentation humaine et animale, les applications envisageables des nanotechnologies concernent les matériaux au contact des aliments, les agents antimicrobiens, le développement de nanocapteurs, les ingrédients/nutriments, les arômes, les agents texturants…

Si l'essentiel de ces applications est encore à l'état de projets de recherche, certains développements feraient déjà l'objet de commercialisation, bien que la réalité commerciale soit difficile à objectiver.

Les propriétés particulières des nanomatériaux sont aussi à l'origine d'interrogations sur de possibles risques pour l'environnement et pour l'homme. Des travaux et réflexions ont été engagés par diverses instances au niveau national et international [1] à [14].

Tous soulignent l'insuffisance des données disponibles pour évaluer les **risques associés aux nanomatériaux dans l'alimentation** en lien avec leurs propriétés particulières, et la nécessaire adaptation des méthodologies d'évaluation actuellement appliquées aux risques liés aux substances chimiques :

— insuffisance des études permettant d'analyser la toxicité par voie orale (la plupart des informations disponibles dérivant de la toxicité par inhalation) ;

— besoin de méthodes pour la détection, la quantification, le suivi de ces nanoparticules dans les différentes matrices (pour déterminer l'exposition) et dans l'organisme (pour la toxicocinétique notamment) ;

— propriétés physicochimiques spécifiques aux nanoparticules : passage des barrières biologiques (pénétration dans le corps), phénomène d'adsorption des protéines, etc.

Ce dossier s'appuie sur les réflexions conduites par l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA) en 2008 et 2009 [1] [2] visant à faire un état de la situation en France, notamment en ce qui concerne :

— la disponibilité des produits issus des nanotechnologies dans l'alimentation humaine et animale ;

— l'évolution progressive du cadre réglementaire ;

— la synthèse des principales données scientifiques relatives à la toxicité des nanomatériaux par voie orale.

2. Produits issus des nanotechnologies dans l'alimentation humaine et animale

2.1 Définitions

Diverses organisations ou instances scientifiques ont proposé des définitions couvrant les champs des nanotechnologies, nanoparticules et nanomatériaux [15].

Dans ce dossier, sont pris en considération les nouveaux matériaux, structures, dispositifs, substances faisant intervenir des particules ou structures primaires dont au moins une dimension est de l'ordre de 100 nm ou moins.

Les nanomatériaux ainsi produits peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des substances non nanoparticulaires, liées notamment à une aire surfacique plus importante. Le tableau **1** illustre la relation qui existe entre la taille d'une nanoparticule et le nombre de particules et la surface totale en cm^2 par unité de masse.

Tableau 1 – Relation entre le diamètre d'une nanoparticule et le nombre de particules et la superficie totale par unité de masse [11]

Diamètre de la particule (nm)	**Nombre de particules** (g^{-1})	**Superficie totale** (cm^2/g)
1 000	$1{,}9 \times 10^{12}$	60 000
100	$1{,}9 \times 10^{15}$	600 000
10	$1{,}9 \times 10^{18}$	6 000 000

2.2 Un encadrement réglementaire en évolution

Certaines catégories de produits/ingrédients font l'objet d'un cadre réglementaire prévoyant une autorisation préalable subordonnée à une évaluation des risques à travers l'expertise d'un dossier industriel. Il est cependant difficile d'identifier les produits commercialisés relevant des nanotechnologies à partir de notifications ou d'autorisations existantes en l'état actuel de l'ensemble de la réglementation dans le champ alimentaire. En effet, jusque très récemment, les exigences réglementaires ne caractérisaient pas la notion de taille particulaire (*a fortiori* nanoparticulaire) comme un critère sensible et déterminant de l'autorisation.

De ce fait, aucun produit présenté comme issu des nanotechnologies ou de taille nanoparticulaire n'a jusqu'alors été évalué en tant qu'additif, auxiliaire technologique, arôme alimentaire, complément alimentaire et nouvel aliment ou ingrédient alimentaire (*Novel Food*).

Le champ d'application du règlement (CE) n° 258/97 relatif aux *nouveaux aliments ou ingrédients alimentaires* concerne entre autres « les aliments et ingrédients alimentaires auxquels a été appliqué un procédé de production qui n'est pas couramment utilisé, lorsque ce procédé entraîne dans la composition ou dans la structure des aliments ou des ingrédients alimentaires des modifications significatives de leur valeur nutritive, de leur métabolisme ou de leur teneur en substances indésirables ».

Dans le champ du conditionnement au contact de l'aliment, des difficultés similaires sont rencontrées, notamment avec les matériaux intelligents ou actifs, qui constituent la niche privilégiée d'applications potentielles des nanotechnologies.

Certains de ces règlements ont été récemment révisés. Ainsi le nouveau règlement sur les additifs de 2008 (applicable depuis janvier 2010) prévoit notamment que lorsqu'un additif est déjà autorisé et qu'il intervient une modification dans la taille des particules, par exemple par l'emploi de nanotechnologies, l'additif produit est considéré comme un additif différent. D'autres sont en cours de révision, et envisagent notamment la prise en compte en tant que « nouveaux aliments » des denrées contenant des nanomatériaux. Très récemment (depuis mai 2009), l'Europe vient de se doter d'une réglementation qui prévoit que les « constituants actifs » des emballages actifs et intelligents, dont ceux issus des nanotechnologies, soient évalués. Par ailleurs, la loi du Grenelle 2 oblige désormais les fabricants, importateurs ou distributeurs à déclarer l'utilisation des substances

nanoparticulaires, en l'état ou contenues dans des mélanges sans y être liées, ou des matériaux destinés à rejeter de telles substances dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation.

Cependant, il convient de noter dans le cadre des additifs ou auxiliaires technologiques, que des substances peuvent avoir été autorisées sous une forme conventionnelle et être depuis développées, commercialisées et utilisées dans l'alimentation sous forme nanoparticulaire sans obligation de nouvelle notification, évaluation ou autorisation préalable.

Le **dioxyde de silice (SiO_2)** est autorisé comme additif alimentaire (E551) mais des silices de taille nanométrique sont utilisées depuis longtemps dans l'alimentation pour leurs propriétés rhéologiques sous le même numéro d'additif (silices précipitées et silices pyrogénées par exemple).

Il en est de même pour le **dioxyde de titane (TiO_2)** autorisé comme additif alimentaire (E171).

Dans le dispositif réglementaire actuel, le développement des nanotechnologies dans le champ alimentaire s'avère en conséquence beaucoup plus difficilement contrôlable que dans le champ des médicaments (qui prévoit une évaluation bénéfice/risque de chaque préparation et de ses composants, dans son conditionnement de commercialisation).

Ce n'est que tout récemment, dans le contexte général des diverses réflexions engagées sur les nanotechnologies, que l'Agence européenne de sécurité alimentaire (EFSA) a explicitement considéré l'évaluation de certains produits au regard de la taille nanoparticulaire.

Hydrosol d'argent : en réponse à une demande de la Commission Européenne, l'EFSA a adopté le 26 novembre 2008 une opinion scientifique (rendue publique le 17 décembre 2008) évoquant l'insuffisance des données pour l'évaluation des nanoparticules d'un hydrosol d'argent au titre de la directive 2002/46/EC relative aux compléments alimentaires.

Lycopène synthétique : l'EFSA précise, dans son avis du 10 avril 2008, que les trois formulations évaluées en tant que « nouvel aliment » ne correspondent pas, pour différentes raisons, à la définition de nanoparticules.

Nitrite de titane (TiN) nanoparticulaire dans du polyéthylène téréphtalate (PET) pour bouteille au contact d'aliments liquides : c'est le seul exemple d'évaluation européenne de dossier industriel clairement identifié comme relevant des nanotechnologies. L'EFSA dans son opinion du 27 novembre 2008 (publiée le 16 décembre 2008) a estimé qu'en l'absence de toute migration à travers les simulants conventionnels et les modèles de diffusion, il n'était pas requis de données toxicologiques pour cette application.

2.3 Applications possibles dans l'alimentation humaine

Dans le champ de la nutrition, la diversité des produits relevés sur Internet, associant souvent des allégations de santé ou une meilleure biodisponibilité au concept de nanotechnologie, paraît relever plus souvent d'un positionnement d'accroche commerciale que d'une réalité technologique. Une part importante des applications alléguées pour les produits alimentaires est en relation avec un renforcement des effets nutritionnels escomptés, que ce soit par une meilleure absorption, une modification de solubilisation, de cinétique de diffusion ou une vectorisation vers des organes cibles [16].

De nombreux compléments alimentaires présentés comme relevant de nanotechnologies sont commercialisés notamment aux États-Unis, avec diverses allégations de santé ou s'appuyant sur une meilleure biodisponibilté.

L'encapsulation sous forme nanoparticulaire fait l'objet de recherche et de développement, dans le champ des arômes notamment, mais aussi de diverses autres substances ou nutriments (phytostérols, lycopène, beta-carotène, oméga 3, etc.), à des fins de modification organoleptique, de protection de molécules fragiles (par exemple, la protection contre l'humidité et l'oxygène) ou de contrôle de la libération dans l'aliment ou l'organisme.

Selon l'Association nationale des industries alimentaires (ANIA) et les premières réflexions au sein de la Confédération des industries agroalimentaires de l'union européenne (CIAA), le champ des nanotechnologies ne peut actuellement être considéré comme une réalité commerciale en France, en ce qui concerne les denrées elles-mêmes, mais il est l'objet de recherches et de développements dans certains secteurs comme l'**encapsulation**, les **matériaux de conditionnement** ou de **revêtement de surface**. Les conclusions des investigations d'autres instances européennes (EFSA, Agences de sécurité sanitaire irlandaise ou allemande par exemple) aboutissent au même constat. La faiblesse des techniques de détection et de caractérisation, le manque de données toxicologiques par voie orale, les impacts possibles sur l'absorption, ainsi que les possibles évolutions réglementaires et les interrogations qui leur sont liées sont autant d'éléments conduisant à un positionnement prudent des industries agroalimentaires vis-à-vis de formulations de denrées intégrant les nanotechnologies.

2.4 Applications possibles dans les matériaux au contact des denrées alimentaires (MCDA)

Dans le domaine des MCDA, certaines propriétés nouvelles et spécifiques ne peuvent être atteintes que par l'assemblage maîtrisé de briques élémentaires nanométriques (monomères, polymères, nanoparticules/nanotubes, nanoclusters, etc…), communément dénommées NBB (*NanoBuilding Blocks*). Ainsi, pour les MCDA, les nanomatériaux sont rarement en contact direct avec l'aliment mais généralement enrobées dans des liants ou matrices polymères pour former des **nanocomposites** ou **revêtements**.

L'utilisation de nanomatériaux dans les MCDA peut conférer aux matériaux des propriétés particulières : renfort, transparence, solidité, effet barrière, protection UV… avec les objectifs suivants [17] :

— l'augmentation des propriétés barrière (CO_2, O_2, H_2O) des matériaux existants (nanoparticules d'argile) ;

— la substitution de structures multicouches par un nanomatériau (intérêt en termes de recyclabilité ou plus généralement, de respect de l'environnement) ;

Un matériau multicouches est généralement constitué de plusieurs polymères différents. Cette variété de matière rend difficile le recyclage usuellement spécifique d'un type de polymère. La nanotechnologie permettrait de réduire le nombre de couches jusqu'à une seule couche de polymère tout en conservant les mêmes propriétés de sélectivité.

— la modification des propriétés de surface par nanostructuration (généralement par addition de nanoparticules) et obtention de propriétés interfaciales telles que :

- la résistance à la rayure,
- le contrôle de la mouillabilité (surfaces hyperhydrophobes),
- les surfaces autonettoyantes (par effet photocatalytique),
- le caractère antimicrobien (nanoparticules d'argent).

Parmi les applications développées dans le cadre des matériaux intelligents, on trouve également des systèmes de détection basés sur la mise en œuvre de nano-objets. Des bio-indicateurs miniaturisés sont d'ores et déjà en cours de développement pour détecter rapidement *in situ* (sans transfert d'échantillons au laboratoire) des contaminants, des toxines ou des agents pathogènes dans l'aliment. Ces outils sont incorporés directement dans l'emballage contenant l'aliment et ainsi permettent de suivre l'évolution de la qualité du produit pendant le transport, le stockage voire jusqu'au moment de la consommation.

La littérature est abondante dans le domaine des nanomatériaux, notamment pour les applications antibactériennes ou de matériaux barrières qui ont fait l'objet d'importants efforts de recherche et de développement industriels ces dernières années.

Les références d'une dizaine de produits industriels impliquant l'utilisation des nanotechnologies ont été relevées dans la littérature : revêtement de réfrigérateur, emballages, planche de coupe, films, voire produits de nettoyage. Toutefois, dans ce domaine également, la distinction précise entre stade avancé de développement/recherche ou commercialisation/utilisation effective de produits en Europe dans les industries agroalimentaires reste difficile (absence d'enregistrement, de déclaration, insuffisance d'information fiable).

2.5 Applications possibles dans l'alimentation animale

Rien ne permet d'exclure le développement futur de nanotechnologies appliquées à l'alimentation animale à des fins nutritionnelles ou zootechniques.

À ce jour, la seule application recensée de nanotechnologies en alimentation animale concerne le **développement d'argiles**. Les argiles ont fait l'objet de travaux de recherche [18] [19] [20] y compris chez l'homme, pour réduire la toxicité des aflatoxines.

L'**aflatoxine** est une mycotoxine produite par des champignons proliférant sur des graines conservées en atmosphère chaude et humide.

Le principe des adsorbants de toxines est basé sur le fait que la taille du complexe « argile-toxine » formé ne permet plus à cette dernière d'être absorbée au niveau du tractus digestif. Ainsi, une part importante des toxines ingérées est donc excrétée dans les fécès, ce qui limite non seulement leur effet délétère sur les animaux mais aussi le transfert de ces toxines ou de leurs métabolites dans les produits animaux (lait, viande, œufs,…).

Un produit à base d'argiles, recensé comme appartenant au domaine des nanotechnologies et commercialisé aux États-Unis et en Asie, a pu être identifié en alimentation animale. Cependant, le dispositif réglementaire européen actuel d'évaluation/autorisation des additifs pour l'alimentation animale n'envisage pas de distinction particulière des produits au regard de leur taille particulaire.

Comme pour les additifs à usage humain, le cadre réglementaire actuel ne permet donc pas, à ce jour, de distinguer le développement nanoparticulaire d'un additif « conventionnel » déjà évalué et autorisé par ailleurs, et donc de s'assurer de son innocuité.

2.6 Applications possibles dans les procédés de traitement des eaux

Les nanotechnologies sont très étudiées dans les procédés de traitements des eaux destinées à la consommation humaine.

À l'étranger, quelques systèmes de traitement des eaux ont fait l'objet de brevets et sont disponibles sur internet (filtres céramiques avec nanoparticules d'argent ou filtres recouverts de nanoparticules d'oxyde de titane).

En France, les dispositifs de traitement des eaux doivent être préalablement autorisés. Les produits et procédés de traitement utilisés dans les usines de potabilisation sont soumis à une réglementation stricte. À ce jour, aucune demande d'évaluation pour un nouveau procédé de traitement d'eau présenté comme contenant des nanomatériaux n'a été soumise aux agences compétentes, ni autorisée par le ministère chargé de la Santé.

Concernant les matériaux au contact de l'eau, ceux-ci répondent également à des exigences réglementaires pour leur mise sur le marché.

Il n'existe pas de matériau au contact de l'eau destinée à la consommation humaine (MCDE) se revendiquant en France comme nanomatériau (revêtement nanostructuré) ou comme contenant des nanoparticules.

Dans d'autres secteurs (revêtements pour sols) il existe des liants hydrauliques (ciments/bétons) contenant des nanoparticules (SiO_2, nanotubes de carbone, nano-argiles, etc…) permettant notamment d'améliorer leurs performances mécaniques et la durée de vie des ouvrages. Le Centre d'études et de recherches de l'industrie du béton précise que des recherches sont en cours mais qu'il n'existe pas actuellement de matériau contenant des nanomatériaux ou nanostructuré au contact avec l'eau potable.

3. Données toxicologiques disponibles

Il n'est pas dans les objectifs de ce dossier de procéder à une revue exhaustive de la toxicité des nanomatériaux. Plusieurs rapports ou publications donnent une synthèse des travaux de la littérature sur la toxicité des nanoparticules [6] [9] [13] [21] [22] [23] [24]. À titre indicatif, quelques publications et travaux illustratifs peuvent être mentionnés.

Par simplification de langage, le terme "nanoparticule" désigne un matériau nanostructuré composé de nanoparticules.

3.1 Toxicité in vitro

La toxicité des nanoparticules sur des cultures de cellules humaines ou animales a été largement étudiée mais les doses utilisées sont généralement très supérieures aux expositions humaines potentielles. Elles apportent néanmoins des informations sur les mécanismes d'action de certaines nanoparticules [25] [26] [27] [28] [29] [30] :

— passage des membranes cellulaires ;

— génération d'un stress oxydatif pouvant altérer des protéines et l'ADN.

Malgré cela, il n'existe pas actuellement de test de référence *in vitro* permettant de prédire les effets toxiques potentiels des nanoparticules, en particulier la génotoxicité pour laquelle les études donnent des résultats contradictoires [31] [32] [33] [34].

3.2 Toxicocinétique des nanoparticules après administration orale

Dans la littérature, la distribution des nanoparticules après ingestion orale, est très différente d'un modèle à l'autre et selon les nanoparticules. Après absorption digestive, certaines nanoparticules sont éliminées dans les fécès et dans l'urine [35] et d'autres pénétreraient dans la circulation portale et le foie ou dans le système lymphatique. Après le tube digestif, le foie et la rate seraient des organes cibles, mais certaines nanoparticules sont retrouvées dans les reins, le poumon, la moelle osseuse et le cerveau [36] [37] [38].

3.3 Toxicité in vivo par administration orale

La plupart des études menées sur l'homme et sur les animaux portent essentiellement sur la **toxicité par inhalation** des particules ultrafines et plus rarement des nanomatériaux manufacturées. Chez l'animal, les effets toxiques pulmonaires observés après instillation respiratoire de nanotubes de carbone sont les plus documentés et de type inflammation, granulomes épithéloïdes et fibrose [22] [39] [40].

Concernant la toxicité des nanoparticules après **ingestion orale**, seules quelques études ont été menées, essentiellement avec des métaux ou des oxydes de métal comme le sélénium, le cuivre et le zinc. Ces études sont le plus souvent limitées à des conditions d'ingestion par gavage sur une période courte. Par ailleurs, les caractéristiques physicochimiques des nanoparticules testées ne sont pas décrites alors qu'elles sont essentielles pour comprendre leur toxicité. De même leur interaction avec la matrice alimentaire est insuffisamment documentée, alors que des phénomènes d'agglomération, d'adsorption, d'interaction avec les biopolymères de la matrice alimentaire et de catalyse des réactions d'oxydation pourraient être à l'origine d'effets encore mal maîtrisés. Enfin, les quelques résultats rapportés sont souvent discordants et ne permettent pas de conclure à un effet dose, à un effet taille ou à une relation entre les caractéristiques physicochimiques de la particule et la toxicité.

Exemple des nanoparticules d'oxyde de zinc. Wang et al. [41] ont comparé la toxicité de nanoparticules d'oxyde de zinc de 20 et 120 nm et du matériau conventionnel, en dose unique de 1 à 5 g/kg pc (poids corporel). Cette étude confirme la complexité des effets toxiques observés :

— effets indépendants de la dose au niveau de l'estomac, du foie, de la rate ;
— effets plus sévères avec les nanoparticules de 120 nm qu'avec les nanoparticules de 20 nm et qu'avec le matériau conventionnel.
Des effets sur le pancréas ont été observés uniquement avec les nanoparticules de 20 nm.

4. Conclusion

La revue des données de la littérature sur l'utilisation des nanomatériaux en alimentation humaine et animale amène à souligner les points suivants :

— l'essentiel des applications est à l'état de projet de recherche, certains feraient déjà l'objet de commercialisation, même s'il est difficile d'en objectiver la réalité technologique ou commerciale ;

— les quatre étapes de l'évaluation des risques (identification du danger, caractérisation du danger, exposition et caractérisation du risque) sont applicables aux nanomatériaux ;

— la toxicocinétique (absorption, distribution, métabolisme, élimination) et la toxicité des nanoparticules, très peu documentées par voie orale, diffèrent de celles des matériaux conventionnels correspondants ; elles semblent dépendre de leur composition chimique, de leur taille, de leur forme, de leur réactivité de surface… ; ce qui conduit à envisager des évaluations de risque au cas par cas ;

— l'évaluation des risques liés aux nanoparticules est limitée par l'absence de méthodes validées et applicables en routine permettant la détection, l'identification et la quantification des nanoparticules, dans les différentes matrices (aliments, eau, air…), dans les liquides biologiques et les tissus ;

— en raison des propriétés physicochimiques spécifiques des nanoparticules, les essais toxicologiques conventionnels nécessiteront des adaptations et d'autres modèles seront à développer.

En l'absence de caractérisation précise des dangers, d'outils métrologiques et de connaissance des usages alimentaires potentiels, il n'est pas possible, aujourd'hui, d'évaluer l'exposition du consommateur ni les risques sanitaires liés à l'ingestion de nanoparticules.

Comme le recommande l'Agence nationale de sécurité sanitaire (ANSES), le développement de travaux de recherche doit être soutenu et, dans l'attente de données pertinentes notamment sur l'absorption digestive, la prudence s'impose à l'égard de l'utilisation de nanotechnologies et/ou nanoparticules en alimentation humaine et animale.

En conséquence, le dispositif réglementaire devrait exiger une déclaration systématique de ces substances ou produits dans l'alimentation et conduire à des autorisations de mise sur le marché.

Nanotechnologies et alimentation

par **Julien JEAN**
Chargé de projet scientifique et technique

et **Gilles RIVIERE**
Responsable de l'unité évaluation de risques physico-chimiques

Sources bibliographiques

[1] AFSSA. – *Les nanoparticules manufacturées dans l'eau*. (2008).

[2] AFSSA. – *Nanotechnologies et nanoparticules dans l'alimentation humaine et animale*. (2009).

[3] AFSSET. – *Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. (2006).

[4] AFSSET. – *Nanomatériaux et sécurité au travail : Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements*. (2008).

[5] AFSSET. – *Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement*. (2010).

[6] BFR. – *Nanotechnology : Health and environmental risks of nanomaterials – Research Strategy*. (2007).

[7] EFSA. – *The Potential Risks Arising from Nanoscience and Nanotechnologies on Food and Feed Safety*. Scientific Opinion of the Scientific Committee (2009).

[8] FAO/WHO. – *FAO/WHO Expert Meeting on the Application of Nanotechnologies in the Food and Agriculture Sectors : Potential Food Safety Implications*. (2009).

[9] FDA. – *Nanotechnology. A Report of the U.S. Food and Drug Administration Nanotechnology Task Force*. (2007).

[10] FSA and CSL. – *Final Report Assessment of Current and Projected Applications on Nanotechnology for Food Contact Materials in relation to Consummer Safety and Regulatory Implications*. (2008).

[11] FSAI. – *The Relevance for Food Safety of Applications of Nanotechnology in the Food and Feed Industries*. (2008).

[12] RIKILT and RIVM. – *Health impact of nanotechnologies in food production*. (2007).

[13] SCENIHR. – *The Appropriateness of the Risk Assessment Methodology in Accordance with the Technical Guidance Documents for New and Existing Substances for Assessing the Risks of Nanomaterials*. (2007).

[14] US E.P.A. – *Nanotechnology White Paper*. (2007).

[15] ISO. – *Nanotechnologies – Terminologie et définitions relatives aux nano-objets (nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet)*. ISO/TS 27687, 7 p. accessible sur http://www.iso.org (2008).

[16] XU LIGENG, *et al.* – *Applications and toxicological issues surrounding nanotechnology in the food industry. Pure and Applied Chemistry*, **82**(2) : p. 349-372 (2010).

[17] FINK (D.), *et al.* – *The « artificial ostrich eggshell » project : Sterilizing polymer foils for food industry and medicine. Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**(10) : p. 1458-1470 (2006).

[18] AFRIYIE-GYAWU (E.), *et al.* – *Chronic toxicological evaluation of dietary NovaSil clay in Sprague-Dawley rats. Food Additives & Contaminants* : Part A, **22**(3) : p. 259-269 (2005).

[19] WANG (J.S.), *et al.* – *Short-term safety evaluation of processed calcium montmorillonite clay (NovaSil) in humans. Food Additives & Contaminants* : Part A, **22**(3) : p. 270-279 (2005).

[20] WILES (M.C.), *et al.* – *Toxicological evaluation and metal bioavailability in pregnant rats following exposure to clay minerals in the diet. Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part A, **67**(11) : p. 863-874 (2004).

[21] DONALDSON (K.). – *Resolving the nanoparticles paradox. Nanomedicine*, **1**(2) : p. 229-234 (2006).

[22] DONALDSON (K.), *et al.* – *Combustion-derived nanoparticles : a review of their toxicology following inhalation exposure. Particle and Fibre Toxicology*, **2**(1) : p. 10-10 (2005).

[23] NIOSH. – *Approaches to Safe Nanotechnology Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials*. National Institute for Occupational Safety and Health (2009).

[24] OBERDORSTER (G.), OBERDORSTER (E.) et OBERDORSTER (J.). – *Nanotoxicology : an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles*. Environmental health perspectives, **113**(7) : p. 823-823 (2005).

[25] BECK-SPEIER (I.), *et al.* – *Oxidative stress and lipid mediators induced in alveolar macrophages by ultrafine particles. Free Radical Biology and Medicine*, **38**(8) : p. 1080-1092 (2005).

[26] HONG (S.), *et al.* – *Interaction of polycationic polymers with supported lipid bilayers and cells : nanoscale hole formation and enhanced membrane permeability. Bioconjugate Chem*, **17**(3) : p. 728-734 (2006).

[27] HUSSAIN (S.M.), *et al.* – *In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. Toxicology in vitro*, **19**(7) : p. 975-983 (2005).

[28] LEWINSKI (N.), COLVIN (V.) et DREZEK (R.). – *Cytotoxicity of nanoparticles. Small*, **4**(1) : p. 26-49 (2008).

[29] STONE (V.), JOHNSTON (H.) et CLIFT (M.J. D.). – *Air pollution, ultrafine and nanoparticle toxicology : cellular and molecular interactions. NanoBioscience, IEEE Transactions on*, **6**(4) : p. 331-340 (2007).

[30] XIA (T.), *et al.* – *Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. Nano Lett*, **6**(8) : p. 1794-1807 (2006).

[31] BALBUS (J.M.), *et al.* – *Meeting report : hazard assessment for nanoparticles – report from an interdisciplinary workshop*. Environmental health perspectives, **115**(11) : p. 1654-1654 (2007).

[32] GONZALEZ (L.), LISON (D.) et KIRSCH-VOLDERS (M.). – *Genotoxicity of engineered nanomaterials : A critical review. Nanotoxicology*, **2**(4) : p. 252-273 (2008).

[33] KIM YONG SOON, *et al.* – *Twenty-eight-day oral toxicity, genotoxicity, and gender-related tissue distribution of silver nanoparticles in Sprague-Dawley rats. Inhalation Toxicology*, **20**(6) : p. 575-583 (2008).

[34] LANDSIEDEL (R.), *et al.* – *Genotoxicity investigations on nanomaterials : Methods, preparation and characterization of test material, potential artifacts and limitations – Many questions, some answers. Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, **681** (2-3) : p. 241-258 (2009).

[35] NEFZGER (M.), *et al.* – *Distribution and elimination of polymethyl methacrylate nanoparticles after peroral administration to rats. Journal of Pharmaceutical Sciences*, **73**(9) : p. 1309-1311 (1984).

[36] JANI (P.U.), *et al.* – *Nanoparticle uptake by the rat gastrointestinal mucosa : quantitation and particle size dependency. The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **42**(12) : p. 821-826 (1990).

[37] JANI (P.U.), MCCARTHY (D.E.) et FLORENCE (A.T.). – *Titanium dioxide (rutile) particle uptake from the rat GI tract and translocation to systemic organs after oral administration. International journal of pharmaceutics*, **105**(2) : p. 157-168 (1994).

[38] WANG JIANGXUE, *et al.* – *Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. Toxicology Letters*, **168**(2) : p. 176-185 (2007).

[39] LAM (C.W.), *et al.* – *Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. Toxicological Sciences*, **77**(1) : p. 126-126 (2004).

[40] OBERDORSTER (G.), *et al.* – *Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials : elements of a screening strategy. Particle and Fibre Toxicology*, **2**(1) : p. 8-8 (2005).

[41] WANG BING, *et al.* – *Acute toxicological impact of nano- and submicro-scaled zinc oxide powder on healthy adult mice. Journal of Nanoparticle Research*, **10**(2) : p. 263-276 (2008).

Sites Internet

Agende nationale de sécurité sanitaire
http://www.anses.fr

European Food Safety Authority
http://www.efsa.europa.eu/fr/

Événements

Conférence INRS 2011 sur la recherche en santé au travail : « Risques liés aux nanoparticules et aux nanomatériaux. » 5-7 avril 2011. Nancy, France. http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/.../OM.../visu.html

Réglementation

Directive 2002/46/CE du parlement européen et du conseil du 10 juin 2002 relative au rapprochement des législations des États membres concernant les compléments alimentaires.

Règlement (CE) N° 258/97 du parlement européen et du conseil du 27 janvier 1997 relatif aux nouveaux aliments et aux nouveaux ingrédients alimentaires.

Règlement (CE) N° 450/2009 de la commission du 29 mai 2009 concernant les matériaux et objets actifs et intelligents destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

Loi du Grenelle 2 N° 2010-788 du 12 juillet portant engagement national pour l'environnement.

Règlement (CE) N° 1333/2008 du parlement et du conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires.

Annuaire

Organismes – Fédérations – Associations (liste non exhaustive)

Agence nationale de sécurité sanitaire (ANSES)
http://www.anses.fr

Agences de sécurité sanitaire Allemande
http://www.bfr.bund.de

Confédération des industries agroalimentaires de l'union européenne (CIAA)
http://www.ciaa.be

Association nationale des Industries Alimentaires (ANIA)
http://www.ania.net/fr/

Agence européenne de sécurité alimentaire (EFSA)
http://www.efsa.europa.eu/fr/