



## Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 11341

**To link to this article :**

URL : <http://biofutur.revuesonline.com/article.jsp?articleId=18681>

**To cite this version :**

Mouchet, Florence and Flahaut, Emmanuel and Pinelli, Eric and Gauthier, Laury *Nanotubes de carbone : quels risques pour l'environnement ?* (2013) Biofutur (n° 347). pp. 29-33. ISSN 0294-3506

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

# Nanotubes de carbone : quels risques pour l'environnement ?

Depuis le coup de projecteur sur les nanotubes de carbone au début des années 1990, les extraordinaires propriétés de ces nanoparticules ont déclenché un effort de recherche considérable qui s'est très rapidement traduit par la commercialisation de nombreux produits en contenant, comme souvent sans aucun recul quant à leur impact potentiel sur l'environnement.

L'utilisation de nanoparticules manufacturées dans des produits de consommation courante constitue une innovation et un enjeu économique majeurs. L'histoire des risques sanitaires – avec la problématique de l'amiante et du prion responsable de la maladie de Creutzfeld-Jakob –, technologiques et environnementaux – avec les pesticides – montre que leur gestion *a posteriori* renvoie à l'importance d'une évaluation des risques la plus précoce possible. À ce titre, un certain nombre d'interrogations sont posées aux niveaux national, européen et international sur les risques pour la santé et l'environnement pouvant être associés à ces nanoparticules. Il s'agit de cerner les enjeux technologiques, économiques et sociaux associés au développement de ces nanotechnologies tout en évaluant *a priori* les risques engendrés par leur production et leurs applications. Dans le cas précis des nanotubes de carbone (NTC), dont l'utilisation et les applications sont d'ores et déjà massives, la compréhension de leur

impact potentiel sur la santé et l'environnement constitue un vaste champ d'investigation sur lequel se concentrent les chercheurs en toxicologie, écotoxicologie et science des matériaux depuis quelques années.

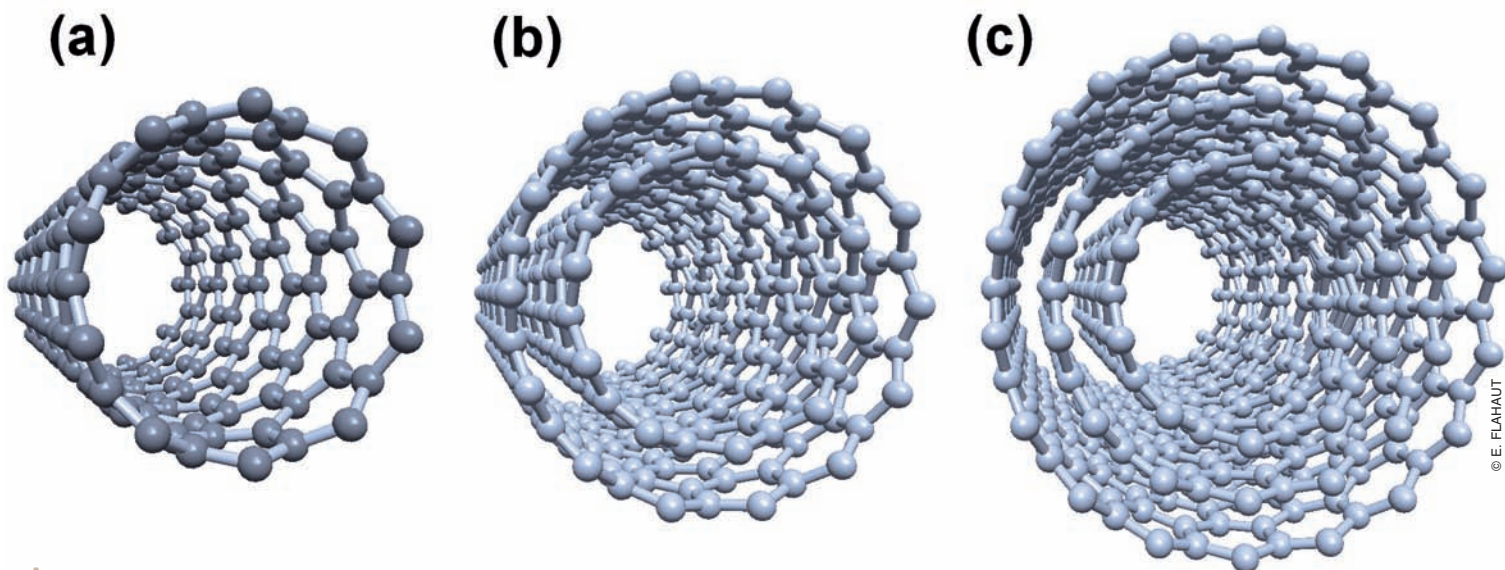
## DES APPLICATIONS AU MARCHÉ

Les applications des NTC sont nombreuses et variées et touchent tous les secteurs industriels : nanocomposites à matrice polymère, métallique ou céramique (1) ou nanoélectronique (transistors, interconnexions) (2), vecteurs médicamenteux et thérapeutiques (3), revêtement d'implants médicaux (4), stockage et transport de l'énergie (5)... Les applications déjà sur le marché concernent, par exemple, l'intégration de NTC dans des articles de sport tels que des battes de base-ball et des cadres de vélo, des écrans plats prototypes, des pneumatiques, des batteries ou encore des pièces de carrosserie de voitures. À ce jour, plus de 10 pays – dont la France, la Belgique, l'Alle-

magne, les États-Unis, la Chine et la Russie – produisent des NTC, avec notamment plus de 15 compagnies implantées aux États-Unis (6). La capacité de production, majoritairement des MWNT, était estimée en 2004 aux alentours d'une centaine de tonnes par an (t/an) par le biais des grands groupes de l'industrie chimique (7). L'estimation de la production mondiale des NTC en 2010, publiée en 2013 par des chercheurs de l'Université de Californie à Santa Barbara, était de 800 t/an pour les composites, 768 t/an pour l'électronique et l'optique, et 736 t/an pour l'énergie et l'environnement, sur la base d'un calcul prenant en compte les études de marché (8). Les estimations de capacité de production les plus récentes disponibles prévoient une augmentation annuelle d'environ 33 % entre 2011 (3 141 millions de tonnes) et 2016 (12 806 millions de tonnes) (9). Les chiffres réels de la production actuelle sont indisponibles, probablement pour des raisons de confidentialité commerciale. Quant au marché des

Florence Mouchet\*,  
Emmanuel Flahaut\*\*,  
Éric Pinelli\* et Laury Gauthier\*

\* Ecotoxicologie et santé des écosystèmes,  
Laboratoire d'écologie fonctionnelle et environnement,  
UMR UPS INPT CNRS 5245  
\*\* Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux,  
Université Paul Sabatier,  
UMR UPS INPT CNRS 5085,  
Toulouse



Modèles de nanotubes de carbone simple-paroi (a), biparois (b) et triparoïis (c).

© E. FLAHAUT

NTC, en 2006, on estimait qu'il pourrait atteindre environ 10 milliards de dollars (Md\$) – environ 7,5 Md€ – en 2020 (10). Une estimation bien trop optimiste ramenée, depuis, à 2 Md\$ (11). D'autant que l'actualité a été marquée par l'annonce récente de la fermeture d'une usine de NTC de l'un des principaux acteurs européens, l'allemand Bayer, justifiée par le fait que « les domaines d'applications potentielles, qui autrefois semblaient prometteurs d'un point de vue technique, sont actuellement très fragmentés ou ont trouvé très peu de synergies avec les produits du cœur de métier du groupe et leurs applications » (12). D'autre part, en parallèle de ces grands groupes internationaux de l'industrie chimique, des *start-up* et des *spin-off* émanant de laboratoires de recherche ont vu le jour il y a une dizaine d'années, voire plus. Nombre d'entre elles ne sont pas prises en compte dans les estimations de capacité de production publiées, en raison de la difficulté pour ces dernières de passer de la création en laboratoire à la phase industrielle.

### L'ORIGINE DES NTC DANS L'ENVIRONNEMENT...

Les avantages de l'intégration des NTC dans des applications courantes, en termes d'amélioration des propriétés à la fois mécaniques et électriques, notamment dans les matériaux composites, est lar-

gement reconnue. Cependant, les conséquences de leur production, de leur utilisation et de leur abandon en fin de vie constituent une réelle préoccupation en termes de risque pour la santé humaine et l'environnement et n'ont pas été considérées en amont de leur exploitation technologique et économique. Il paraît, en effet, raisonnable d'envisager la dissémination des NTC dans l'environnement, que ce soit à partir de sources ponctuelles (déversements accidentels) ou non et à chacune des étapes de leur cycle de vie. Ceci nécessite, par conséquent, d'étudier les risques sur la composante biologique des écosystèmes, notamment des milieux réceptacles et concentrateurs de pollution, tels que le compartiment aquatique (figure p. 31) (13). Dans ce compartiment, les NTC peuvent, en effet, comme toutes les nanoparticules, être isolés et/ou agglomérés. Ils peuvent sédimenter, être remis en suspension dans la colonne d'eau et ainsi potentiellement impacter tous les maillons de la chaîne trophique (algues, invertébrés planctoniques et du sédiment, poissons, homme). Connaître l'impact de ces nanotubes dans l'environnement nécessite de répondre à certaines interrogations concernant les quantités de NTC éventuellement rejetées dans l'environnement, leur distribution au sein des différents compartiments (air, eau, sol), leur(s) lieu(x) d'accumulation

préférentielle, leurs conditions de persistance ou de dégradation dans les différents milieux et, enfin, leur écotoxicité potentielle.

Sur la base d'estimations, les travaux récents d'une équipe de l'Université de Californie à Santa Barbara indiquent que le relargage potentiel des NTC depuis les stations d'épuration dans l'environnement proviendrait des boues (entre 90 % et 97 %) et des effluents (entre 3 % et 10 %) (8). Leur relargage issu des usines d'incinération proviendrait de scories (entre 49,5 % et 75 %), des filtres (entre 25 % et 49,5 %) et de l'air (entre 0,03 % et 1 %). Contrairement aux autres nanoparticules, notamment les nanoparticules d'oxyde de zinc ou d'argent par exemple, la dispersion des NTC dans l'environnement est estimée provenir en majorité des décharges, en raison de la nature des applications les plus courantes des NTC (matériaux composites), et seulement en faible proportion des stations d'épuration (6 %) et des usines d'incinération (5,5 %). L'élimination des NTC via la mise en décharge des produits en fin de cycle de vie est estimée représenter 83 % à 98 % de leur flux, avec seulement 2,2 % à 14,8 % allant vers les sols, 0,1 % à 1,4 % vers le compartiment atmosphérique et 0,01 % à 0,6 % vers le compartiment aquatique. Les transports ultérieurs depuis les sols et l'air pourraient conduire à des quantités additionnelles de NTC dans

le compartiment aquatique. En 2009, les travaux de chercheurs du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (Empa) et de l'Institut fédéral de technologie (ETH), à Zurich, estimaient la présence des NTC dans les eaux de surface à entre 0,001 ng/L et 0,004 ng/L (14).

À ce jour, il est impossible de mesurer efficacement les concentrations environnementales des NTC. Les méthodes classiques d'analyse et de dosage de polluants de l'environnement concernent des substances chimiques solubles. En revanche, pour ces contaminants émergents non solubles, aucune méthode de détection ou de quantification dans le milieu naturel n'est malheureusement disponible, en particulier du fait de l'impossibilité de les distinguer chimiquement du carbone organique

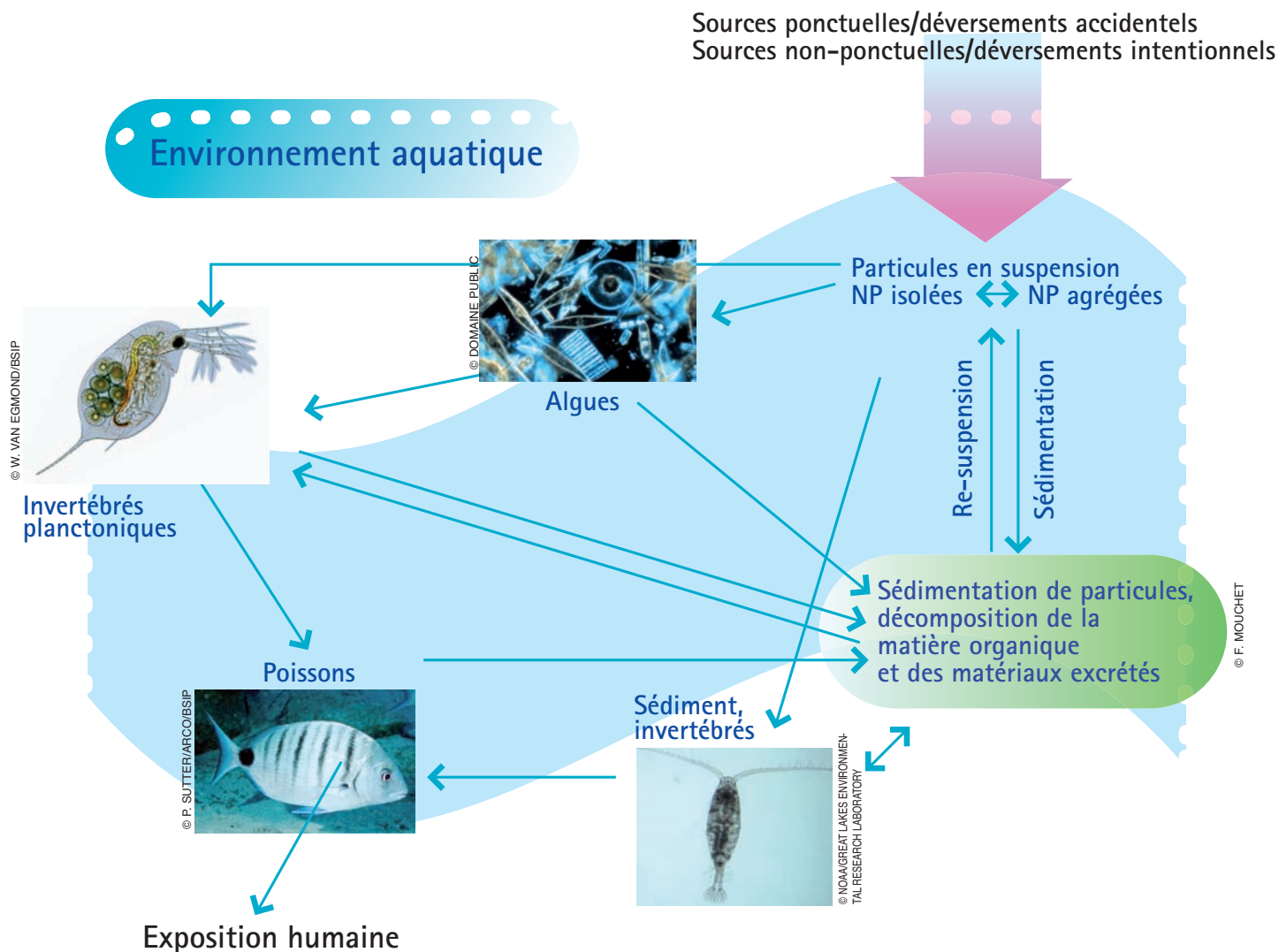
qui y est naturellement présent. D'autre part, ni la nature, ni la forme précise des NTC potentiellement présents dans l'environnement ne sont réellement connues. *A priori*, la présence de NTC transformés – par agglomération/adsorption/enrobage par les agents naturels des milieux aquatiques (sucres, protéines, colloïdes...) ou par oxydation ou tout simplement enrobés dans la matrice qui composait les produits dont ils sont issus – après leur relargage dans l'environnement serait plus réaliste que la présence de NTC bruts, tels que produits initialement, qui pourraient sédimenter plus rapidement dans les cours d'eau du fait de leur nature fortement hydrophobe. La transformation des NTC relargués dans l'environnement pourrait notamment être le fait de bactéries ou

de champignons, dont certaines enzymes (peroxydases) ont, du moins *in vitro*, la capacité d'oxyder le carbone des NTC préalablement oxydés (15).

### ... ET LEURS EFFETS POTENTIELS

En 2009, date à laquelle les travaux du laboratoire Nautille (encadré p. 32) ont été initiés, la bibliographie comportait de grandes lacunes concernant l'impact potentiel des NTC sur les écosystèmes. Des travaux avaient été réalisés sur des lombrics, des plantes supérieures (radis, colza, ivraie, laitue, blé, concombre) et divers organismes aquatiques (crustacés d'eau douce, copépode estuarien, poissons, larves d'amphibiens), mettant en évidence leur toxicité à de très fortes concen-

Complexité des interactions entre nanoparticules et milieu aquatique. D'après (7).



trations -> 10 mg/L (figure p. 31) (16). Si ces connaissances ont évolué en termes de nombre d'études, passant de six à une trentaine de publications référencées à ce jour dans les bases de données bibliographiques, elles restent néanmoins peu nombreuses en comparaison avec les données disponibles sur les effets d'autres contaminants de l'environnement tels que les métaux et les pesticides.

La plupart de ces travaux sur l'impact des NTC mettent en évidence des effets de toxicité aiguë (mortalité, mobilité réduite) et chronique (inhibition de croissance), essentiellement liés à leur ingestion par les organismes exposés et qui s'expriment à des concentrations qualifiées de non représentatives d'un point de vue environnemental - à partir de 10 mg/L. Les données écotoxicologiques disponibles à ce jour ne permettent pas de répondre globalement à une des premières questions qui se posent dans le cadre de l'évaluation de l'impact des NTC sur le milieu aquatique : les outils préexistants sont-ils adaptés à la mesure des effets écotoxiques potentiels de ces nouveaux matériaux sur l'environnement ? Dans ce contexte, un des objectifs devrait consister à

tenter de répondre à cette question en exposant des organismes choisis, en conditions expérimentales normalisées (17), au sein de batteries d'essais utilisées dans le cadre d'une démarche d'évaluation du risque de substances chimiques de type REACH<sup>\*1</sup>. Cette démarche constituerait une première avancée vers un outil d'aide à la décision en termes de gestion environnementale pour estimer rapidement l'écotoxicité potentielle des NTC. Dans un second temps, pour répondre à la question d'un éventuel transfert ou d'une éventuelle accumulation de ces nanoparticules carbonées via la chaîne trophique, des expériences peuvent être réalisées en mésocosmes<sup>\*2</sup>. Plusieurs projets

<sup>\*1</sup> *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals* (Système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques) : règlement de l'Union Européenne sur les substances chimiques entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007 qui impose aux producteurs et importateurs de produits chimiques de prouver que les substances mises sur le marché ne présentent pas de danger pour le consommateur.

<sup>\*2</sup> Reconstitution en laboratoire d'un environnement (lire p. 46)

sont en cours aux niveaux national et international, notamment dans le cadre du consortium ICEINT (international Consortium for the Environmental Implication of Nanotechnology).

## CARACTÉRISER LES NTC EN SUSPENSION AQUEUSE

Jusque récemment, la caractérisation précise des NTC mise en œuvre dans les essais d'écotoxicité était très lacunaire d'un point de vue physico-chimique. Or l'évaluation des risques éventuels liés à la présence des NTC dans l'environnement est certainement très dépendante de ce type de caractéristiques. Les NTC présentent des morphologies différentes (nombre de parois, diamètre, longueur) et une chimie de surface (défauts de structure, catalyseurs résiduels) potentiellement très hétérogène, y compris pour un même type de NTC, qu'ils soient bruts, dispersés ou co-exposés avec un contaminant de référence (métaux, pesticides, hydrocarbure aromatique polycyclique). Un des problèmes majeurs pour l'interprétation des travaux publiés découle certainement de la méconnaissance des échantillons étudiés et/ou de leur trop grande

## Nautile

Le 10 septembre 2010, la délégation régionale Midi-Pyrénées du CNRS, l'Institut national polytechnique de Toulouse et l'Université Paul Sabatier, ainsi que la Direction R&D de la société française Arkema signaient un protocole de collaboration pour quatre ans, sous la forme du laboratoire commun de recherche Nautile (NAnotUbes & écoToxIcoLogiE), premier laboratoire public/privé consacré à l'étude de l'impact des nanotubes de carbone dans l'environnement, avec pour objectif

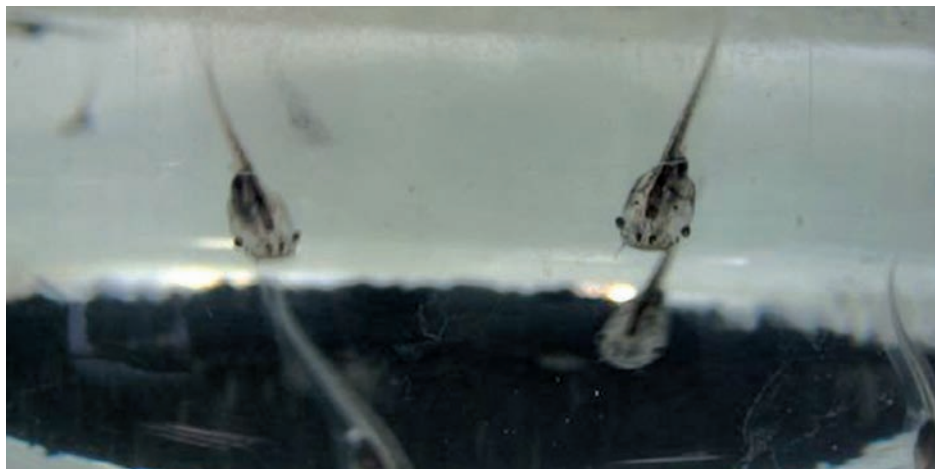
de mettre en commun les compétences spécifiques des établissements signataires dans les domaines de l'évaluation écotoxicologique des nanoparticules carbonées industrielles dans le milieu aquatique. Ont ainsi participé à la création de cette structure le laboratoire EcoLab (UMR 5245 CNRS-UPS-INPT), le Cirimat (Institut Carnot, UMR 5085 CNRS-UPS-INPT) et le Groupement de recherche de Lacq (GRL) d'Arkema. Les travaux engagés ont permis de montrer

l'importance de l'association entre physico-chimistes (caractérisation des nanoparticules étudiées) et biologistes-écologues (caractérisation des impacts sur le vivant) afin de réaliser une évaluation réaliste des effets écotoxicologiques des nanoparticules au cours du cycle de vie des produits dans l'environnement aquatique. Les effets écotoxicologiques des NTC sont étudiés principalement au sein de l'équipe Écotoxicologie et santé des écosystèmes du laboratoire

EcoLab et du Laboratoire d'écotoxicologie et microbiologie du GRL d'Arkema. Les partenaires fondateurs de Nautile se sont vus décerner le prix INP Innov' dans la catégorie Partenariat recherche-entreprise en octobre 2011, ainsi que la possibilité d'une participation à l'édition 2012 de la Novela, le Festival des savoirs organisé par la ville de Toulouse.

diversité. La complexité de ces questions a nécessité de combiner plusieurs approches afin de les traiter sous les angles de l'éco-toxicologie et de la chimie.

Aujourd'hui, les travaux publiés font état d'une meilleure caractérisation des NTC étudiés. Cependant, force est de constater que les techniques de caractérisation qui fonctionnent bien lorsque les nanoparticules sont sphériques et non carbonées (métaux, oxydes) ne sont pas forcément transférables en l'état aux NTC. Par exemple, les méthodes optiques (diffusion dynamique de la lumière – ou *dynamic light scattering*) ne semblent pas pertinentes dans le cas de nanoparticules très allongées, comme les NTC. D'autre part, il faut garder à l'esprit que le plus important est l'état de surface et d'agglomération des NTC dans le milieu d'étude, avec toute sa complexité. Dans ces conditions, rares sont les méthodes de caractérisation qui restent utilisables, notamment pour des analyses en temps réel (suivi cinétique). Enfin, la question du dosage des NTC dans les matrices biologiques est, elle aussi, complexe. Plusieurs approches sont cependant possibles. Si les NTC contiennent un résidu de synthèse *a priori* absent du milieu biologique – le cobalt par exemple, lorsqu'il est utilisé comme catalyseur métallique –, alors le dosage du ou des éléments le constituant peut permettre de réaliser quelques estimations. Il est aussi possible soit de fonctionnaliser les NTC par une molécule radioactive, du  $^{14}\text{C}$  par exemple, ce qui se réalise par substitution des atomes de carbone  $^{12}\text{C}$  des fonctions carboxyliques par du  $^{14}\text{C}$  (lire p. 25) (18), soit de synthétiser directement des NTC avec du  $^{14}\text{C}$ . Dans les deux cas, il est possible à la fois de cartographier et de quantifier les NTC. Une autre alternative existe avec le  $^{13}\text{C}$ , non radioactif, qui peut être utilisé pour le dosage du rapport isotopique  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . La spectroscopie Raman est une technique aujourd'hui de plus en plus courante dans les laboratoires qui permet, elle aussi, de détecter les NTC dans les matrices biologiques. Et bien que le seuil de détection dépende à la fois de la nature des NTC et de la matrice, cette technique a déjà démontré son efficacité (19).



Larves de xénotopes en cour d'exposition à des nanotubes de carbone.

## UNE ANALYSE COMPLEXE

La dimension nanométrique des particules issues des nanotechnologies développées depuis les 20 dernières années leur confère des propriétés particulières et nouvelles en termes de réactivité, de conductivité ou encore de propriétés optiques. Avec les nanoparticules en général, nous sommes donc confrontés à des comportements nouveaux et encore inconnus. Pourtant, ces nouvelles technologies sont déjà utilisées dans de nombreux produits commerciaux et seront amenées à se développer dans les prochaines décennies. De fait, la question de l'innocuité des nanoparticules et des matériaux les incorporant se pose. Et l'enjeu est important. Il s'agit de prendre le pas sur les mesures réglementaires qui ne manqueront pas de réguler l'utilisation et la dissémination – notamment avec la prise en compte de la fin de vie des produits contenant des NTC – de ces nano-objets dans nos modes de vie futurs et dans notre environnement.

Les enjeux sociétaux semblent énormes au vu de la multiplicité des applications attendues dans un avenir proche. Alors que la démarche actuelle d'évaluation des risques vis-à-vis des substances chimiques de notre environnement est encadrée par la réglementation européenne REACH, celle-ci ne s'applique ni directement, ni simplement en l'état aux nano-

particules. Il existe donc aujourd'hui un vide réglementaire qu'il convient de combler par une démarche d'évaluation du risque caractérisée et spécifique des nanoparticules. À ce titre, l'exemple des NTC est édifiant. Les travaux réalisés au cours des 10 dernières années à travers le monde, et particulièrement en France dans le Laboratoire commun de recherche Nautile, ont contribué à améliorer considérablement la connaissance des dangers intrinsèques potentiels des NTC – essentiellement double et multiparois – à différents niveaux d'organisation des systèmes vivants, de la simple molécule à l'écosystème. Sans entrer dans le détail des résultats obtenus, rappelons que la grande diversité des NTC rencontrés (longueur, réactivité de surface, fonctionnalisation, nombre de parois, degré de pureté...), la multiplicité des formes sous lesquelles ils peuvent se retrouver dans les milieux naturels (niveaux d'agrégation, types d'interactions croisées, natures et conditions des autres constituants des milieux...), ainsi que la grande diversité de réponses des organismes rendent extrêmement complexe l'analyse de leurs effets potentiels sur le vivant. Il apparaît finalement qu'une réponse simple, rapide ou encore facilement généralisable à l'ensemble des groupes d'organismes concernés n'est pas encore envisageable aujourd'hui.

- (1) Flahaut E *et al.* (2000) *Acta Mater* 48, 3803-12
- (2) Seichepine F *et al.* (2012) *Nanotechnology* 23, 095303:1-7
- (3) Sanz V *et al.* (2011) *Carbon* 49, 5348-58
- (4) Bédier A *et al.* (2012) *Langmuir* 28, 17363-71
- (5) Portet C *et al.* (2006) *J Electrochem Soc* 153, A649-53
- (6) Pieters BJ (2008) *NanoSEE* 08, Nanomaterials Industry Status and Expected Evolution
- (7) [tinyurl.com/nanos-RS](http://tinyurl.com/nanos-RS)
- (8) Keller AA *et al.* (2013) *J Nanopart Res* 15, 1692
- (9) [tinyurl.com/marche-NTC](http://tinyurl.com/marche-NTC)
- (10) [tinyurl.com/NTC-Raymore](http://tinyurl.com/NTC-Raymore)
- (11) [tinyurl.com/NTC-usine-nouvelle](http://tinyurl.com/NTC-usine-nouvelle)
- (12) [tinyurl.com/NTC-Bayer](http://tinyurl.com/NTC-Bayer)
- (13) Baun A *et al.* (2008) *Ecotoxicology* 17, 387-95
- (14) Gottschalk F *et al.* (2009) *Environ Sci Technol* 43, 9216-22
- (15) Allen B *et al.* (2009) *JACS* 131, 17194-205
- (16) Mouchet F *et al.* (2009) *Env Risques & Santé* 8, 47-55
- (17) ISO 21427-1, ICS: 13.060.70
- (18) Georgin D *et al.* (2009) *J Am Chem Soc* 131, 14658
- (19) Mouchet F *et al.* (2010) *Nanomedicine* 5, 963-74