

Forum NanoRESP

Compte rendu du forum Les usages du nanoargent 6 mai 2015

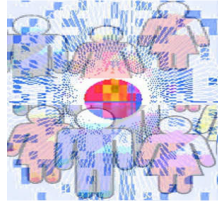
Les matériaux à base d'argent à l'état nanoparticulaire, ou nanoargent, sont utilisés pour leurs propriétés antimicrobiennes dans des textiles, des déodorants, des désinfectants, des cosmétiques, des emballages alimentaires, des lessives, dans des revêtements d'électroménager, des composants électroniques, des pansements servant à prévenir les infections après des brûlures, etc. Que sait-on aujourd'hui des propriétés et des effets du nanoargent ? Existe-t-il des procédés pour l'intégrer dans des matériaux de façon stable et durable ? Peut-on l'associer à d'autres nanomatériaux ? Dans quelles conditions peut-il se révéler toxique ? Par exemple, la concentration d'argent dans les boues d'épuration présente-t-elle un risque potentiel pour l'environnement via l'épandage de ces boues sur les terres agricoles ? En bref, à qui profite le nanoargent ?

Avec

Fabrice NESSLANY, chef du service de toxicologie, Institut Pasteur de Lille

Eric DEVAUX, professeur à l'École nationale supérieure des arts et industries textiles (ENSAIT), Laboratoire GEMTEX (Génie des matériaux textiles), directeur scientifique du Centre européen des textiles innovants (CETI)

Franck VANDENBULCKE, professeur à l'Université de Lille 1, Laboratoire de Génie civil et géo-environnement (LGCgE), Equipe « Fonctionnement des Ecosystèmes Terrestres Anthropisés »



Forum NanoRESP

Fabrice NESSLANY

Évaluation des risques sanitaires et environnementaux liés à l'exposition aux nanoparticules d'argent

Les nanomatériaux entrent dans la composition d'une grande variété de produits de la vie courante présents sur le marché. Ils concernent de nombreux secteurs industriels. D'après divers inventaires¹, le nanoargent est le nanomatériau le plus fréquent dans les produits de consommation : en février 2014, 410 produits en contenaient sur 1 854 « nanoproduits ». En 2008, 65 entreprises dans le monde produisaient des articles contenant des nanoparticules d'argent (NPs-Ag), la France n'apparaissant pas parmi les 10 premiers pays producteurs². L'intégration dans ces articles commerciaux est « réputée » répondre principalement à des finalités antibactériennes et antifongiques.

Exemples d'applications

Complément alimentaire

« ...Nanoparticules d'argent colloïdal facilement utilisées et ensuite éliminées du corps ! Soutient sans risque votre système immunitaire pour l'ensemble de ses besoins; 99,999% d'argent pur, Sovereign Silver fournit les plus petites Nano particules d'Ag jamais vues. » La panacée universelle en somme.

Conservation/stockage d'aliments

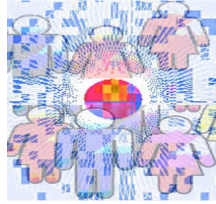
« Fresher Longer Miracle Food Storage... ... infusé avec des nanoparticules d'argent naturellement antibactérien - il est facile de garder les aliments plus frais trois ou même quatre fois plus longtemps - fruits, légumes, herbes, pains, fromages, soupes, sauces et les viandes. »

Filtres à eau

« L'argent est un antibiotique naturel puissant et préventif contre les infections, il est le matériau filtrant parfait pour éliminer les bactéries, les virus et les champignons. Les particules Nano™ Silver désactivent l'enzyme qui permet à ces micro-organismes d'absorber l'oxygène. Le résultat est la destruction des organismes pathogènes dans l'eau de votre douche : Staphylococcus aureus qui cause odeur de sueur et maladie purulente. Proteus vulgaris qui provoque inflammation des bébés et enfants blessés. Escherichia coli qui provoque intoxications alimentaires. Pseudomonas aeruginosa qui déclenche inflammation des muqueuses, des yeux ... La couche nano argent séparée des filtres élimine les bactéries, garantissant une eau complètement pure. »

¹ Rapport Nano3 (2010) ; Woodrow Wilson Institute ; Nano-Silver Products Inventory

² INRS, mars 2015



Forum NanoRESP

Tous ces produits sont en vente libre sur des sites dédiés. Un inventaire précis des produits contenant des NPs-Ag et de la production de ces nanoparticules est impossible à réaliser et il en est de même du suivi des produits en contenant, d'autant qu'ils sont commercialisés sous de nombreuses marques. Mis à part les cosmétiques et les biocides, il n'existe pas d'obligation d'étiqueter les nanomatériaux en tant qu'ingrédients. En France, la déclaration obligatoire des nanomatériaux n'a pas permis d'améliorer cet inventaire : les deux premières années n'ont donné que deux déclarations portant sur moins d'un kilogramme de nanoargent.

Le rapport de l'Anses, terminé début 2014, et publié en mars 2015, visait à mettre à jour les connaissances³. Il a été réalisé par le groupe de travail « Nanomatériaux et santé – alimentation, environnement, travail » du Comité d'experts spécialisés « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements ». Voici quels sont ses constats.

Constats du rapport de l'ANSES

Exposition aux NPs-Ag

Le risque d'une substance est le produit de ses dangers et de l'exposition à cette substance. L'analyse des risques liés à l'usage des NPs-Ags suppose des connaissances sur les effets induits et une évaluation de l'exposition.

- Quelles sont les sources d'exposition potentielles des populations (travailleurs, consommateurs, riverains, etc.) et de l'environnement ?
- Quelles sont les voies d'exposition humaine les plus probables ?
- A quels doses les populations concernées et l'environnement sont-ils réellement exposés ?

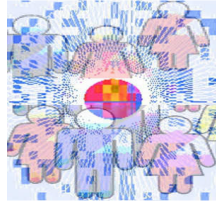
Toxicocinétique des NPs-Ag = comment se comporte le nanoargent dans un organisme entier ?

Les études de biodistribution menées chez le rongeur et le lapin ont mis en évidence une accumulation préférentielle des NPs-Ag dans le foie, la rate, les reins et les poumons, quelle que soit la voie d'administration, avec des niveaux plus élevés chez les femelles que chez les mâles pour les reins.

Certaines publications soulignent le passage de l'argent (sous forme indéterminée, ionique ou NPs-Ag, ou les deux) à travers les barrières hémato-encéphalique, placentaire, ou encore hémato-testiculaire. Le passage de ces barrières biologiques par des NPs-Ag n'est donc pas à exclure.

³ « Évaluation des risques sanitaires et environnementaux liés à l'exposition aux nanoparticules d'argent », ANSES, mars 2015

<https://www.anses.fr/fr/documents/AP2011sa0224Ra.pdf>



Forum NanoRESP

Toxicité aiguë et/ou sub-chronique

On observe peu de signes cliniques significatifs ou durables ni même d'effets sur le comportement quelle que soit la voie d'exposition utilisée, chez les rongeurs comme chez le lapin.

Mais quelques effets mineurs ont été rapportés directement au niveau des organes directement exposés (poumons par voie d'aérosol, intestin par voie orale) ou des organes exposés par voie sanguine (foie, rate et reins essentiellement).

Génotoxicité

La toxicité pour l'ADN est une interrogation pour tous les nanomatériaux. Les nombreux résultats obtenus *in vitro* et *in vivo* sont contradictoires. Les travaux diffèrent par les nanoparticules utilisées (taille, revêtement), les types cellulaires, les paramètres de toxicité étudiés (« endpoints »), les méthodes d'exposition des cellules ou des animaux. De nombreuses études utilisent des protocoles non standardisés, non validés, des voies d'exposition et des doses peu réalistes et des espèces, telle la drosophile, pour lesquelles les résultats sont peu ou pas extrapolables à l'homme.

Les mécanismes généralement impliqués dans la toxicité et la génotoxicité sont le stress oxydant et l'inflammation.

Potentiel de toxicité pour le reproduction et risque tératogène (production de malformations)

Les quelques études disponibles sur des animaux suggèrent des effets sur la production de gamètes et la puberté. Chez le rongeur, on n'observe pas d'altérations morphologiques des embryons ; mais un effet sur leur implantation et sur leur viabilité n'est pas à exclure, quoique de tels effets aient été obtenus avec des doses très élevées de NPs-Ag.

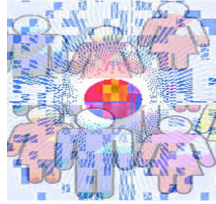
Neurotoxicité

Les résultats sont très éparés. Compte tenu du passage potentiel des NPs-Ag au niveau des barrières biologiques, notamment hématoencéphalique et sang/moelle épinière, des effets toxiques sur le système nerveux central sont possibles. On ne sait pas si les effets observés dans certains tests *in vitro* et *in vivo* sont exclusivement dus aux ions argent, à la forme nanoparticulaire de l'argent, ou à des effets combinés.

Écotoxicologie des NPs-Ag

C'est sans doute le domaine le plus important pour le nanoargent. Le nombre et la qualité des études ont augmenté, notamment des études en milieux complexes (mésocosmes, milieu naturel). Résultats : les NPs-Ag s'accumulent et induisent des effets biologiques dans tous les organismes aquatiques et terrestres étudiés.

Mais il reste de nombreuses interrogations : les nanoparticules passent-elles dans les chaînes alimentaires ? Les mécanismes d'action toxique sont-ils liés à la forme ionique ou à la forme nanoparticulaire ? Que deviennent les NPs-Ag dans



Forum NanoRESP

l'environnement au cours du temps ? C'est un paramètre essentiel pour le traitement des eaux usées par exemple.

Activité antibactérienne et résistance des NPs-Ag

Ce thème ne faisait pas partie du précédent rapport de l'Anses, en 2010. En revanche, en 2009, l'équivalent allemand de l'ANSES, le BfR (*Bundesinstitut für Risikobewertung*), avait utilisé l'argument de la résistance bactérienne à l'argent pour inciter les fabricants à ne plus utiliser de NPs-Ag dans les produits de consommation.

D'après les études en laboratoire, les NPs-Ag sont plus actives sur les bactéries que les ions argent, mais cela n'est pas expliqué. En milieu naturel, les résultats des quelques études sont contradictoires. Il est pour l'heure impossible de conclure quant aux risques de propagation de la résistance en conditions réelles (en accord avec l'analyse publiée par le BfR). « *Les bactéries s'adaptent et échappent au pouvoir des nanoparticules d'argent* », indiquait une étude de 2013⁴. La surexposition aux NPs-Ag peut faire en sorte que d'autres micro-organismes potentiellement dangereux s'adaptent et se multiplient rapidement.

Conclusions du rapport de l'ANSES

1. Les connaissances demeurent insuffisantes pour évaluer les risques liés aux NPs-Ag et à leurs utilisations. Il faut améliorer les modalités de déclaration afin de mieux identifier les NPs-Ag importées, produites et distribuées.
2. L'usage des NPs-Ag devrait être limité aux applications dont l'utilité est clairement démontrée et pour lesquelles la balance des bénéfices pour la santé humaine au regard des risques pour l'environnement est positive.
3. Le rapport appelle à la vigilance sur la présence d'argent dans les compléments alimentaires (sous forme nanoparticulaire ou non), suite à des cas détectés dans des compléments distribués en ligne.
4. Il faut renforcer l'information des consommateurs et le contrôle de la distribution de produits susceptibles de contenir des NPs-Ag.

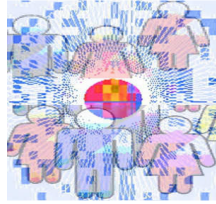
Discussion avec la salle

Pourquoi si peu de déclarations ?

La déclaration obligatoire concerne les nanomatériaux fabriqués, importés ou distribués par les professionnels. Beaucoup de produits de consommation n'y sont pas soumis.

Quel est le mode d'action des ions d'argent ? Catalysent-ils la décomposition de l'oxygène pour donner des espèces réactives de l'oxygène, toxiques ?

⁴ C. Gunawan *et al.* Induced adaptation of *Bacillus* sp. to antimicrobial nanosilver. *Small* 9(21), pp. 3554-60, 2013.



Forum NanoRESP

Les ions argent ont une activité antibactérienne principalement en altérant les parois bactériennes.

Daniel Bernard (CEA et ISO)

L'organisation internationale de la normalisation (ISO) prépare actuellement un document sur la caractérisation des NPs-Ag pour publication dans 2 ou 3 ans.

André Picot (Association toxicologie chimie)

L'argent est de la même famille que le mercure, le plomb et le cadmium. Il a une très grande affinité pour les peptides et interfère avec les membranes bactériennes. Il entraîne aussi la formation d'espèces oxydantes toxiques pour les bactéries. Il semble avoir une grande toxicité pour les organismes aquatiques mais moindre pour les organismes terrestres, mais peut-être est-ce parce que ceux-ci ont été moins étudiés.

Franck VANDENBULCKE

« Questionnements sur les aspects environnementaux du nano-argent : une nanoparticule d'origine anthropique déjà présente dans l'environnement ? »

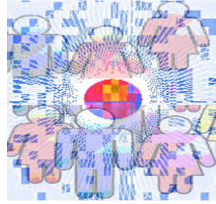
En décembre 2014, six associations et ONG ont déposé une plainte contre l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA), notamment en charge de la réglementation des substances pesticides. Elles lui reprochaient son inaction par rapport à la législation des nombreux et nouveaux produits utilisant du nano-argent (Nag) malgré une requête légale datant de 2008. Au niveau européen la question est depuis longtemps sur le tapis. Le dernier rapport, de juin 2014, indique qu'il n'y a pas d'effet délétère identifié, mais que des effets additionnels du Nag ne peuvent être exclus.

En écotoxicologie, les publications sur le Nag ont connu une croissance rapide ces dernières années : 17 résultats en 2009, 176 en 2015⁵. Les études sont assez complètes sur des milieux aquatiques mais restent rares en milieux terrestres, peut-être parce que la directive européenne sur l'eau est très stricte alors qu'il n'existe pas de directive sols. Les organismes testés sont des algues, des unicellulaires, poissons, crustacés, bactéries, champignons, cellules de mammifères *in vitro*. On constate assez peu de différences d'actions entre les mêmes doses d'argent nanoparticulaire et d'argent ionique, les organismes restant rangés dans le même ordre de sensibilité⁶.

Selon le « Working Party on Manufactured Nanomaterials » créé en 2006 par l'OCDE, le Nag fait partie des nanoparticules à étudier en priorité. Il est nécessaire

⁵ A. Kahru, H.-C. Dubourguier, From Ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology* 269, pp. 105-119, 2010.

⁶ O. Bondarenko *et al.*, Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Arch. toxicol.* 87, pp. 1181-1200, 2013.



Forum Nanoresp

de disposer de matériaux de référence pour caractériser ses propriétés, sa toxicité, et son comportement dans l'environnement.

L'argent est un élément rare dans l'environnement, excepté dans certaines parties du globe. Il est persistant, comme tous les métaux, et a une capacité de bioaccumulation y compris dans les chaînes alimentaires (ce qui a été peu étudié). L'argent est très toxique pour les bactéries, les micro-algues, les invertébrés, les poissons, les oiseaux domestiques, sans doute aussi pour les organismes des sols mais on a peu d'études pour le confirmer. Chez l'homme, le consommateur est susceptible d'être exposé, en raison du grand nombre de produits qui en contiennent sur le marché. Ces produits, y compris les cosmétiques et les textiles, ne sont pas soumis à un recyclage spécifique. Il s'ensuit que l'Ag peut se retrouver dans les eaux usées puis les boues des stations d'épuration, qui concentrent toutes sortes de contaminants. Les teneurs en Ag total dans les boues d'épuration en témoignent.

Le comportement de l'argent dans l'environnement reste mal connu : c'est une substance biocide, mais la gestion des déchets qui en contiennent et sa traçabilité sont difficiles. On dispose de peu d'informations sur le vieillissement des produits et la stabilité des particules peut varier selon les caractéristiques physico-chimiques du milieu.

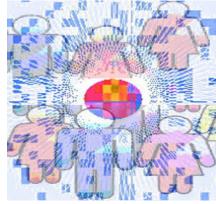
On a peu d'informations sur la biodisponibilité de l'argent dans les sols, qui peut varier en fonction de la nature du sol (elle est plus faible dans les sols argileux par exemple), et sur les interactions éventuelles avec d'autres contaminants. On sait peu de choses sur le maintien des NPs-Ag dans la colonne d'eau, et sur leurs réactions avec la fraction colloïde (les petites particules organiques en suspension).

Les effets toxiques sur les organismes associent des actions sur la machinerie intracellulaire et sur le système oxydatif, ainsi qu'un effet « cheval de Troie » c'est-à-dire que des nanoparticules peuvent être ingérées par les cellules par le mécanisme de phagocytose, alors que les ions ne le sont pas⁷.

Comment évalue-t-on le risque environnemental ?

Schématiquement, on évalue l'exposition, ou concentration environnementale prédite (*Predicted Environmental Concentration*, PEC), à partir de mesures dans le milieu, de l'analyse des cycles de vie, de l'estimation et de la modélisation des rejets dans l'environnement, de la biodisponibilité, du degré de persistance et des comportements de transfert d'une phase d'un milieu à une autre. On confronte ensuite cette évaluation à la concentration prédite sans effets, ou PNEC (*Predicted No Effect Concentration*), la concentration au-dessous de laquelle il n'y aura très probablement pas d'effet nocif. Lorsque le rapport PEC/PNEC est inférieur à 1, la nanoparticule peut être considérée comme inoffensive.

⁷ A. Massarsky *et al.* Predicting the environmental impact of nanosilver. *Env. Toxicol. Pharmacol.* 28, pp. 861-873, 2014.



Forum NanoRESP

Une simulation de l'augmentation du nombre de produits de consommation contenant du nanoargent et de la production de Nag entre 2006 et 2020 suggère que la concentration d'argent dans divers milieux va augmenter inéluctablement. Ainsi la PEC dans les eaux de surface ou dans les boues pourrait être multipliée par 30 entre ces deux dates⁸.

Nanoargent, boues d'épuration et épandages agricoles

Compte tenu de son mode d'utilisation, une part importante du nanoargent se retrouve dans les STEP, les stations de traitement des eaux usées (eaux usées pluviales et urbaines). Les boues d'épuration produites dans ces STEP (près de 2 millions de tonnes, en matière sèche, par an) concentrent les contaminants, notamment les substances inorganiques, qui ne sont pas métabolisées par les bactéries.

En France, 80 % des boues d'épuration, en moyenne, sont recyclées par épandage sur des sols agricoles (le reste étant incinéré ou mis en décharge). Cet épandage est strictement encadré. Des valeurs limites ont été définies pour certains contaminants métalliques (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Hg, Ni) et organiques (somme de 7 polychlorobiphényles et 3 hydrocarbures aromatiques polycycliques considérés individuellement). Mais l'argent n'est actuellement ni recherché, ni réglementé.

Or les mesures ont montré que les boues contiennent des nanoparticules d'argent et des ions argent : 10 à 30 mg d'Ag total par kg de boue sèche. Il est prouvé que l'épandage des boues sur les sols provoque des changements dans la flore microbienne du sol. Cet aspect est essentiel car les boues, même traitées, ne sont pas neutres d'un point de vue microbiologique. Or la microflore est un acteur majeur du fonctionnement des sols : elle dégrade la matière organique, participe à des symbioses, etc.

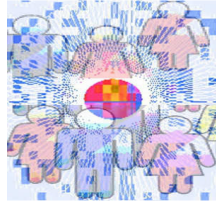
Que sait-on de l'évaluation des risques liés à l'épandage des boues ?

Les STEP font leur travail car elles retiendraient 90 à 98 % des NPs-Ag dans leurs boues, d'après une étude expérimentale allemande soutenue par l'Union européenne⁹. Cependant, à concentration environnementale et même après transformation, des NPs-Ag contenues dans des boues peuvent présenter des effets toxiques sur des organismes du sol. Après dégradation des boues d'épuration, les NPs-Ag absorbées dans les boues avaient le même effet que celui des particules vierges.

Une PNEC a été calculée : 0,05 mg par kg de sol sec. Elle signifie que dans les conditions d'épandage recommandées, les boues contenant jusqu'à 30 milligrammes d'argent par kg de matière sèche peuvent être appliquées sans affecter les

⁸ A. Massarsky *et al.* *Op. cit.*

⁹ <http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/351na1.pdf>



Forum NanoRESP

microorganismes. Toutefois, cette estimation ne fait pas de différence entre argent ionique et NPs-Ag et ne dit rien des effets d'applications répétées¹⁰.

Que faire à l'avenir ?

Afin d'acquérir des données concernant la présence de divers contaminants dans les matières fertilisantes d'origine résiduelle (Mafor) et leur devenir après épandage, il faudrait :

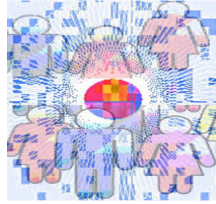
- compléter l'évaluation de l'écotoxicité terrestre de l'argent et de nanoparticules d'argent apportés via les boues de STEP au moyen d'approches classiques de toxicologie de l'environnement : tests de germination, tests de mortalité de vers de terre (*Eisenia fetida*...), mesure de traits de vie, de la bioaccumulation chez les plantes et les vers de terre, de la « biomagnification » dans les réseaux trophiques (amplification de la concentration le long des chaînes alimentaires), respirométrie des sols (indication de l'activité microbienne), génotoxicité sur plantes et vers de terre...
- développer les méthodes d'évaluation des impacts écotoxicologiques. Pour cela, on peut par exemple 1-décrire la nature des changements observés dans la microflore du sol à l'aide d'outils de génomique, 2-cibler des « gènes candidats » (on explore les modifications d'expression de certains gènes, du « transcriptome »), ou encore par séquençage à haut débit, comparer les modifications induites sur l'ensemble du génome d'organismes tests exposés différemment)¹¹. Cette approche permet d'identifier les fonctions physiologiques cibles.

Enfin, il faut noter qu'un travail américain a montré que si l'on additionne la valeur de l'ensemble des métaux trouvés dans les boues d'épuration, on aboutit à 280 dollars par tonne de boue d'épuration sèche¹².

¹⁰ K.Schlich *et al.* Hazard assessment of a silver nanoparticle in soil applied via sewage sludge. *Environmental Sciences Europe* 2013, 25:17 .<http://www.enveurope.com/content/25/1/17> ; S.M. King *et al.* Exploring controls on the fate of PVP-capped silver nanoparticles in primary wastewater treatment. *Environ. Sci.: Nano*, 2015, 2, 177-190. Doi: 10.1039/C4EN00151F

¹¹ F. Brulle *et al.* Cloning and Real-Time PCR testing of 14 potential biomarkers in *Eisenia fetida* following cadmium exposure. *Environ.Sci. Technol.* 40, 2844–2850, 2006.
F. Bernard *et al.* Antioxidant responses of Annelids, Brassicaceae and Fabaceae to pollutants: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 114, 273–303, 2015.

¹² P. Westerhoff *et al.* Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide. *Environ. Sci. Technol.* 2015. DOI: 10.1021/es505329q



Forum NanoRESP

Discussion avec la salle

Dans les projections d'augmentation de l'argent dans les boues, peut-on distinguer la part des sources de nanoparticules ?

Franck Vandebulcke

Non, c'est l'argent total qui est pris en compte. On ne peut pas distinguer les origines nanoparticulaires dans les boues, même si l'on y détecte une part variable de nanoparticules.

Caroline Kim-Morange, journaliste

A-t-on identifié des effets de nanoparticules d'argent sur les bactéries des STEP ?

Franck Vandebulcke

Ces effets sont théoriquement possibles mais nous n'avons pas d'informations sur des problèmes de fonctionnement de STEP liés à des bactéries qui seraient devenues déficientes à cause de contaminants.

Fabrice Nessler

Le chiffre de 80 % des boues d'épuration épandues n'est-il pas exagéré ? Quelle est la réglementation sur les tests biologiques à effectuer ?

Franck Vandebulcke

Non 80 %, c'est bien cela : la France est d'ailleurs dans la moyenne européenne. La réglementation ne prévoit pas de tests écotoxicologiques sur les boues d'épuration. Son objectif premier est sanitaire : elle impose que les boues subissent des traitements de chaulage et de stérilisation qui neutralisent la flore microbienne (salmonelles, etc.). Mais ces traitements n'éliminent pas les contaminants, les métaux en particulier.

Nicole Proust (Association Toxicologie chimie)

Si l'on cultive des légumes sur boues de STEP y a-t-il un risque de bioaccumulation d'argent ?

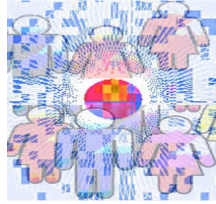
Franck Vandebulcke

On n'a pas de réponse pour le moment. Cela fait partie des études à mener.

Et les autres métaux ?

Franck Vandebulcke

Chaque espèce accumule plus certains métaux que d'autres. Il est donc difficile de transposer ce que l'on apprend avec l'exposition d'un organisme à un métal à un autre organisme et un autre métal.



Forum NanoRESP

Dorothee Browaeys (NanoRESP)

Vous dites que l'on peut étudier le transcriptome de la microflore, mais le fait-on vraiment ? A partir du moment où les organismes aquatiques sont touchés, c'est qu'il existe un mécanisme d'altération par le nanoargent. Cela ne veut-il pas dire que les métabolismes de tous les êtres vivants sont eux aussi forcément altérés ?

Franck Vandebulcke

En théorie oui, mais des effets sur un organisme aquatique ne suffisent pas au législateur pour affirmer que la toxicité affecte aussi les organismes terrestres d'autant que les niveaux de biodisponibilité de l'argent ne sont pas les mêmes. Quant aux études sur le transcriptome, elles attendent que nous ayons le budget pour les mener avec un organisme du sol.

Les eaux des terres voisines peuvent-elles être contaminées par l'épandage de boues d'épuration ?

Franck Vandebulcke

Nous n'avons pas d'étude sur ce point mais c'est une possibilité du fait du lessivage des sols par les précipitations.

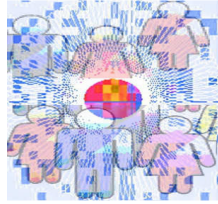
Eric Devaux

La stabilité des nanomatériaux dans les textiles

A l'École nationale supérieure des arts et industries textiles (ENSAIT), située à Roubaix, ancienne capitale mondiale du négoce de la laine, nous travaillons essentiellement sur les fibres synthétiques. Cette école forme une centaine d'ingénieurs textiles par an. Le GEMTEX, son laboratoire de recherche, travaille sur l'innovation textile au sens large, l'habillement y compris. Aujourd'hui cette innovation développe surtout des textiles techniques, des surfaces souples de fibres qui répondent à un cahier des charges de tenue mécanique ou de confort thermique, par exemple, et des textiles dits « intelligents », qui apportent de nouvelles fonctions, notamment liées à des dispositifs électroniques (textiles « connectés »). Les textiles à nanoparticules font partie des deux catégories. Par exemple certaines nanoparticules apportent un confort thermique en permettant de mieux conserver le rayonnement infrarouge.

Pour les textiles intelligents, l'approche la plus importante consiste à miniaturiser un dispositif électronique et à l'incorporer dans la structure textile. Cette électronique embarquée est notamment utilisée pour le domaine médical par exemple pour suivre les patients. L'un des premiers textiles intelligents a été conçu pour prévenir la mort subite du nourrisson.

Une fibre textile mesure 20 microns de diamètre (un cheveu, c'est 80 microns). Donc apporter une fonction supplémentaire implique d'apporter quelque chose de très petit. On comprend pourquoi les nanoparticules ont été vues comme une opportunité. Les nanotubes de carbone, par exemple, ont une propriété



Forum NanoRESP

fort intéressante : ils conduisent l'électricité. Ainsi, une fibre textile, normalement isolante devient conductrice si vous y incorporez 4 % de nanotubes. Cela fournit différentes applications. Par exemple, une contrainte mécanique appliquée à la fibre va limiter les contacts entre charges électriques et donc réduire la conduction ; on peut ainsi créer des fibres jouant le rôle de capteurs mécaniques incorporables dans des vêtements et textiles (bas de contention, parachute...). Sur le même principe, on fabrique des capteurs chimiques et thermiques pour des vêtements de protection en milieu professionnel : une fibre constituée d'un polymère sensible à un solvant gonfle en sa présence, ou la chaleur fait se dilater la fibre, d'où une baisse de conductivité électrique.

D'après nos mesures, le relargage des nanotubes est beaucoup plus faible que celui du noir de carbone des pneus par exemple. Le Centre européen des textiles innovants (CETI), dont je suis le directeur scientifique, dispose d'un outil qui permet d'associer plusieurs polymères structurés afin d'obtenir des fonctionnalités exceptionnelles, certains polymères pouvant incorporer des nanoparticules. On va ainsi de plus en plus vers des tissus multifonctionnels.

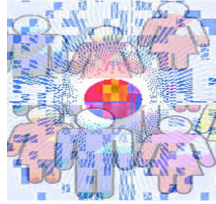
Concernant les nanoparticules d'argent (NPs-Ag), leur principale utilisation, compte tenu du rapport qualité prix, est antibactérienne et antifongique. Les techniques d'apport en surface du type chaussettes anti-odeurs tendent à disparaître du fait des risques de relargage dans l'environnement au profit des techniques « en masse » qui incorporent les NPs-Ag dans le polymère de la fibre. Nous essayons par exemple de fonctionnaliser de l'acide polylactique (PLA) issu de la chimie des sucres avec des NPs-Ag. Or curieusement, bien que l'argent soit encapsulé dans la fibre, l'effet antibactérien persiste, grâce à un mécanisme inconnu. Nous regardons aussi comment diminuer la dose d'argent en le couplant avec d'autres types de nanocharges. Nous avons ainsi constaté que l'on obtient un effet antibactérien équivalent si l'on remplace une proportion d'argent par de l'oxyde de zinc ou par des nano-argiles.

Discussion avec la salle

Les industriels du textile abandonnent-ils vraiment partout les applications en surface de nanoparticules ?

Eric Devaux

Ceux qui travaillent sur les effets photocatalytiques (dioxyde de titane, oxyde de zinc) sont obligés de les appliquer en surface. Mais pour le reste, ce type d'application est clairement moins tendance qu'il y a quelques années. Cependant, il faut mettre en balance cette application avec d'autres façons de faire. Pour les teintures par exemple, faut-il privilégier des teintures chimiques ou des effets physiques d'irisation de surface qui évitent d'utiliser des colorants. Il ne faut donc pas fermer la porte aux effets de surface des nanoparticules malgré les interrogations toxicologiques légitimes.



Forum NanoRESP

Existe-t-il une réelle demande de l'industrie textile pour les applications antimicrobiennes ?

Eric Devaux

Les demandes concernent surtout le domaine médical, les pansements notamment, et également les produits jetables tels que les appuis-tête des transports en commun. Pour l'habillement, le marketing est primordial pour positionner le produit. Ainsi Dim avait lancé les premiers des collants antibactériens. Mais ça n'a pas marché car ce produit pouvait être interprété comme un moyen de compenser une mauvaise hygiène.

Nicole Proust

Incorporez-vous vous-même les nanoparticules dans le polymère ou achetez-vous un polymère tout prêt ?

Eric Devaux

On pratique les deux. Le mieux est de faire la formulation nous-mêmes mais ce n'est pas toujours possible. Les fibres à conductivité électrique sont ainsi préparées à l'avance.

Nicole Proust

Y a-t-il de vrais projets industriels sur les nouveaux textiles et où se trouvent-ils ?

Eric Devaux

C'est un sujet d'actualité. Depuis 15 ans, nous manquons du chaînon entre le prototype et la grosse machine apte à fabriquer de grandes quantités de polymère. Le pôle de compétitivité Up-Tex travaille sur un dossier destiné à créer en Europe des matériels industriels capables de transposer des petites capacités de production à une grande échelle. Quelques industriels ont déjà investi dans ce genre de matériel comme la société Cousin Biotech pour fabriquer du fil biorésorbable en PLA destiné aux sutures.

Didier Noël (EDF)

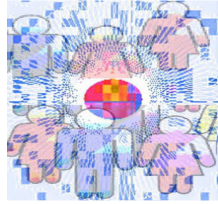
Travaillez-vous sur des composites à haute valeur ajoutée pour l'aéronautique et les câbles tressés en nanotubes de carbone ?

Eric Devaux

Nous travaillons avec Airbus dans ce domaine. Des études visent à remplacer le cuivre par des nanotubes de carbone ou à fabriquer des blindages antifoudre pour les avions. Il y a globalement une forte demande pour des matériaux à haute conductivité électrique.

F. Nessler

En tant que toxicologues, une de nos préoccupations concerne la fin de vie des nanoproducts. Pour les textiles, avez-vous une démarche sur ce sujet ?



Forum NanoRESP

Eric Devaux

On s'en préoccupe mais pour le moment sans stratégie concrète. Cela dit, la teneur en nanoparticules des textiles est faible. Dans les capteurs, les nanotubes constituent ainsi moins de 4 % de la masse. Et les domaines d'application sont assez restreints. Le problème vient plus de la diversité des nanoparticules dont les comportements n'ont pas toujours été bien caractérisés. Il existe par exemple des centaines de variétés de nanotubes de carbone. L'industrie aurait intérêt à mieux les catégoriser.

Cela nous ramène à la recommandation de l'ANSES. Ne faut-il pas réfléchir aux usages pertinents déterminés par le rapport bénéfices/risques de façon à ne plus utiliser les nanomatériaux pour tel ou tel usage dès lors que ce rapport est négatif ? Quels seraient ces nanomatériaux ? Et qui définirait l'utilité de telle ou telle application ?

Nicole Proust

Pour moi, on devrait restreindre l'usage du nanoargent aux seules applications utiles, c'est-à-dire médicales, et interdire carrément tout ce qui est imprégnation en surface.

Eric Devaux

Les choses sont compliquées car une nanoparticule se transforme. Par exemple, pour les encres conductrices d'électricité, les fabricants disent que le matériau comprend des nanoparticules au départ mais que la température de fusion est si faible que quand on met en œuvre l'encre les nanoparticules forme un film d'argent qui ne contient plus de nanoparticules.

Franck Vandebulcke

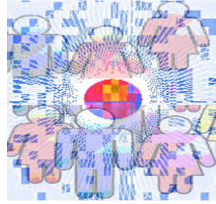
Je suis d'accord avec la recommandation de l'ANSES. Le problème reste que pour la plupart des produits il n'y a pas de test d'efficacité mais seulement de toxicité. Il y a un effet de mode à l'utilisation de nanoparticules dans des produits qui n'en nécessitent pas forcément pour accomplir leur office.

Nicolas Feltin (LNE)

Le problème de la restriction d'usage est qu'elle doit se faire au niveau européen pour être efficace. On a vu que l'interdiction des cabines UV a été refusée en Europe au nom de la sacro-sainte libre circulation des biens. Si un classement des nanoparticules est fait en France il sera très certainement différent dans l'ensemble des pays européens d'autant que la perception des nanos varie selon les pays, la France étant le pays le plus réticent.

André Picot

Oui, mais on voit bien que des usages sont utiles et d'autres pas. Le nanoargent a sauvé des milliers de vie pendant la guerre de 14-18 et son utilité médicale n'est plus à démontrer depuis que les Chinois l'ont utilisé les premiers il y a 4 000 ans. Aux Etats-Unis, on l'a beaucoup utilisé ces dernières décennies à cause des maladies



Forum NanoRESP

nosocomiales et des résistances bactériennes aux antibiotiques, malgré la pression des firmes pharmaceutiques pour limiter son emploi.

Fabrice Nessler

Il faudrait en fait parler non du nanoargent mais « des nanoargents » car beaucoup de NPs-Ag sont enrobées et ont des caractéristiques et des propriétés différentes. C'est en fait cela qui est préoccupant. Comme cela a été dit, les industriels devraient mieux les caractériser et réduire le nombre de nanoparticules de chaque catégorie pour permettre d'avoir des informations claires sur chacune d'elles.

Nicolas Feltin

On voit là l'étendue du problème. On a aujourd'hui déterminé 9 paramètres à mesurer pour caractériser un type de nanoparticule. Mais s'il faut en plus mesurer sa toxicité dans différents milieux, c'est un travail titanesque d'autant que l'interaction avec l'environnement change les propriétés de départ. Il faudrait travailler au cas par cas mais c'est impossible. On est devant une impasse à moins d'arriver à établir des grandes catégories de particules.