



AGENCE FRANÇAISE
DE SÉCURITÉ SANITAIRE
DES ALIMENTS

Les nanoparticules manufacturées dans l'eau

- Février 2008 -

Sommaire

Sommaire	2
Composition du groupe de réflexion.....	3
Liste des sigles et acronymes	4
Introduction.....	5
1 Intérêt des nanoparticules et de leurs propriétés	6
2 Utilisation des nanomatériaux pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine.....	9
2.1 Coagulation et floculation.....	9
2.2 Filtration sur membranes nanostructurées	9
2.2.1 Obtention de membranes nanostructurées	9
2.2.2 Propriétés des membranes céramiques nanostructurées	10
2.3 Des membranes réactives catalytiques	10
2.4 Filtration	10
2.5 Adsorption.....	11
2.5.1 Nanoparticules de métal	11
2.5.2 Nanotubes de carbone	13
2.5.3 Zéolites sous forme nano-cristallines	14
2.6 Oxydation catalytique.....	14
2.7 Désinfection	15
2.8 Prévenir l'adhérence des micro-organismes.....	15
2.9 Quel stade de développement des nano-technologies pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine ?	16
3 Capacité des nanoparticules manufacturées à persister dans l'environnement jusqu'aux filières de traitement d'eau potable et aptitude de ces particules à les traverser	18
3.1 L'eau : une voie d'exposition aux nanoparticules ?	19
3.2 Passage au travers de filières de traitement d'eaux usées	19
3.3 Devenir dans les sols.....	20
3.4 Devenir dans les eaux	21
3.5 Méthode d'élimination des nanoparticules dans les filières de traitement	21
4 Eléments de Discussion.....	23
4.1 Quelles applications pratiques potentielles des nanoparticules et nanomatériaux dans le domaine du traitement de l'eau ?.....	23
4.1.1 Intérêt et développements	23
4.1.2 Intérêt pour les pays en voie de développement	23
4.2 Quelle pertinence du dispositif réglementaire relatif à l'eau destinée à la consommation humaine actuellement ?	23
4.3 Besoin d'information sur les risques sanitaires et environnementaux	25
4.3.1 Pour les produits du traitement de l'eau	25
4.3.2 Pour les usages environnementaux	25
4.4 Des initiatives de recherche.....	26
5 Recommandations	30
5.1 Encadrer la mise sur le marché	30
5.2 Mettre en place de dispositions garantissant l'absence de toute utilisation de nanoparticules par injection directe dans les nappes	30
5.3 Les axes de recherche proposés pour le domaine de l'eau	31
Bibliographie.....	32

Composition du groupe de réflexion

Rapporteurs membres du CES Eaux :

M. Paul CHAMBON
CARSO - LYON

M. Jean DUCHEMIN
Agence de l'eau Seine Normandie

M. Philippe HARTEMANN
Université Henri Poincaré, Nancy 1

M. Michel JOYEUX
Eau de Paris

M. Yves LEVI
Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry

M. Antoine MONTIEL
Président du CES Eaux

Mme Sylvie RAUZY
Centre de recherche d'expertise et de contrôle des eaux (CRECEP)

Autres rapporteurs :

M. Jean-Yves BOTTERO
Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement (CEREGE)

M. Jérôme ROSE
Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement (CEREGE)

Agence française de sécurité sanitaire des aliments

M. Rémi POIRIER
Unité de l'évaluation des risques liés à l'eau (UERE) - DERNS

Mme Delphine CAAMANO
Unité de l'évaluation des risques liés à l'eau (UERE) - DERNS

Mme Marie-Christine FAVROT
Direction de évaluation des risques nutritionnel et sanitaire (DERNS)

Liste des sigles et acronymes

AFSSA	Agence française de sécurité sanitaire des aliments
AFSSET :	Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
ANR :	Agence nationale de la recherche
CBEN :	Centre pour les nanotechnologies environnementales et biologiques (Center for biological and environmental nanotechnology)
CEREGE :	Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement
CES :	Comité d'experts spécialisé
COT :	Carbone organique total
DGS :	Direction générale de la santé
EPA :	Environmental protection agency
ESSI :	Environmental and energy systems institute
FP2E :	Fédération professionnelle des entreprises de l'eau
HAA :	acides acétiques halogénés
I-CENTR :	Consortium international pour la recherche sur l'environnement et les nanotechnologies (International consortium for environment & nanotechnology research)
IIT:	Indian institute of technology
INNI :	Israel national nanotechnology initiative
LGET :	Laboratoire de génie électrique de Toulouse
NFZV :	Nanoparticules de fer à la valence zéro
NIOSH :	National institute for occupational safety and health
NMP :	Nanotechnologies, matériaux et procédés
NSF :	National research foundation
l'OMNT :	Observatoire des micro et nanotechnologies
PCB :	PolyChloroBiphényles
PCRD :	Programme cadre pluriannuel de recherche et de développement
TEM :	Microscopie à transmission électronique
THMs :	tri-halomethanes
TiO ₂ :	Nanoparticules d'oxyde de titane
US-NNI :	United states national nanotechnology initiative

Introduction

Contexte

Par note du 26 juin 2006¹ la Direction générale de la santé (DGS) a demandé à l'Afssa de procéder à une expertise destinée (i) à déterminer s'il existe des produits contenant des nanoparticules relevant de sa compétence (notamment aliments destinés à l'homme ou à l'animal, matériaux et objets destinés à entrer au contact de ces denrées), (ii) à établir la liste des catégories de produits concernés, (iii) à quantifier leur utilisation et (iiii) à procéder à une évaluation bénéfique / risque. Une note de la DGS du 2 août 2006 précisait que les eaux destinées à la consommation humaine étaient incluses dans le périmètre de cette expertise.

Le présent rapport est une synthèse des éléments réunis dans le cadre de la préparation de la réponse à la DGS pour le volet « eaux ». L'expertise de l'Afssa portant sur les autres domaines de son champ de compétence sera diffusée dans un second temps.

Méthode de travail

Le présent document a été élaboré sur la base d'une recherche bibliographique réalisée par l'Afssa entre juillet 2006 et septembre 2007.

Une groupe d'experts composé de membres du Comité d'experts spécialisé « Eaux » (CES Eaux) de l'Afssa a également été constitué en décembre 2006 pour contribuer à la réflexion engagée sur le volet « eaux ».

Dans ce cadre, une audition de Monsieur BOTTERO, Directeur du Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement (CEREGE - UMR 6635 CNRS), qui mène des travaux dans le domaine des nanotechnologies, a été conduite le 28 mars 2007. A la suite de cette audition, Messieurs BOTTERO et ROSE du CEREGE ont été intégrés au groupe de réflexion de l'Afssa.

Des auditions de représentants de la recherche privée dans le domaine des eaux destinées à la consommation humaine ont également été conduites :

- des représentants de la Fédération professionnelle des entreprises de l'eau (FP2E) pour les sujets non concurrentiels, le 30 mai 2007 ;
- des représentants des grandes entreprises membres du FP2E, sous forme d'entretiens bilatéraux, pour les sujets concurrentiels :
 - Monsieur NAULEAU de la SAUR (audition téléphoniques conduite le 11 juin 2007) ;
 - Monsieur GISLETTE de SUEZ (audition téléphoniques conduite le 19 juin 2007) ;
 - Monsieur SUTY de Véolia Environnement (audition téléphoniques conduite le 26 juin 2007).

Le document est construit de manière à apporter des éléments de réponse aux deux questions suivantes :

- Quels sont les traitements de l'eau utilisant des nanoparticules manufacturées ?
- Les nanoparticules libérées dans l'environnement directement de par leur utilisation pour la re-médiation des sols contaminés ou indirectement via les stations d'épuration (collectant de fait des nanoparticules utilisées pour la cosmétologie, pour les traitements médicamenteux...) sont-elles susceptibles de se retrouver dans les ressources utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine et de traverser les filières de potabilisation ?

Ce rapport a été présenté au CES Eaux de l'Afssa qui en a approuvé les recommandations le 4 septembre 2007.

¹ Note DGS/SD7D/N°06-132 du 26 juin 2006

1 Intérêt des nanoparticules et de leurs propriétés

Les nanoparticules présentent des propriétés liées à leur taille : surface spécifique, et réactivité superficielle, super-paramagnétisme, forte activité d'oxydo-réduction. Elles peuvent notamment trouver des applications dans divers domaines liés à l'environnement (réduction des émissions de polluants, catalyse, filtres) ou à l'énergie (amélioration de performances, stockage d'hydrogène à partir de nanotubes de carbone ...). Ces nanoproducts ou composés sont également développés pour le textile (amélioration de la qualité et des fonctionnalités des textiles en développant des propriétés mécaniques intéressantes ou en intégrant des objets communiquant), la chimie et les matériaux (développement de nanocomposites à matrice polymère), les cosmétiques (filtration U.V, tenue des rouges à lèvres et des vernis à ongles, tenue à l'eau), la santé (diagnostic, lutte contre les cellules cancéreuses, ciblage des organes dans la délivrance de médicaments), l'automobile (réduction du poids des véhicules), verre (protection des surfaces contre la pluie, les rayonnements), la construction (renforcement de matériaux de construction...) (Afsset, 2006).

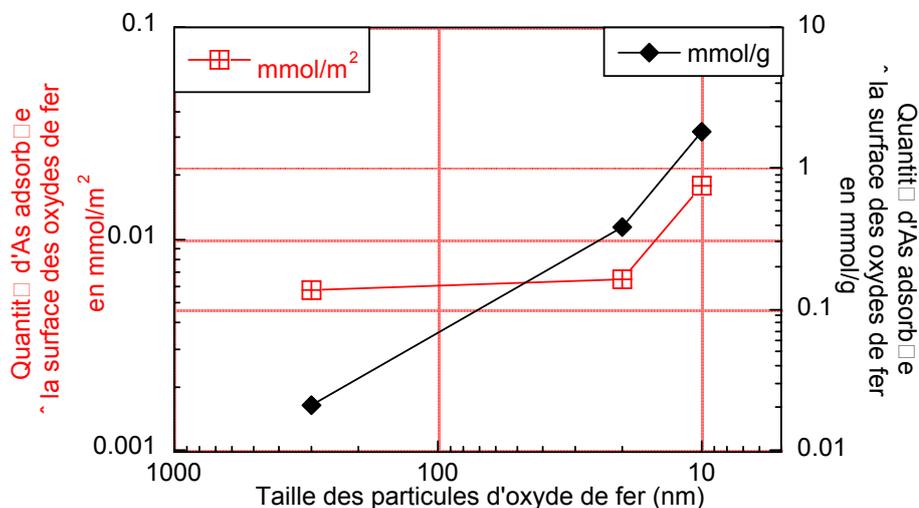
Le traitement de l'eau est un des domaines d'application des nanoparticules et des nanomatériaux. Ainsi, des nanoparticules manufacturées pourraient être mise en œuvre pour fabriquer :

- des coagulants et adsorbants innovants, couplés également à une oxydo-réduction (« procédés 3 en 1 ») ;
- des membranes réactives ;
- des adsorbants combinant des propriétés oxydo-réductrices.

Elles pourraient également aider à limiter la production de boues par régénération des adsorbants et permettre le développement de traitements *insitu* des eaux souterraines polluées.

La caractéristique d'hyper-réactivité des nanoparticules est à l'origine de l'intérêt que ces structures génèrent actuellement. Il est important de rappeler que la réactivité caractérise l'affinité d'un adsorbât pour un adsorbant. La réactivité peut être la même par unité de surface pour des matériaux de surfaces spécifiques très différentes. La figure 1 illustre ce point. En comparant la quantité adsorbée en millimole(s) par gramme d'adsorbant, celle-ci augmente lorsque la taille des particules diminue. Mais si la quantité adsorbée est normalisée par rapport à la surface des particules, il est remarquable que la réactivité de particules soit identique pour des tailles allant de 300 à 20 nm, alors qu'une nette augmentation apparaît pour des particules de 10 nm.

Figure 1 : quantité d'arsenic adsorbée à la surface d'oxydes de fer (maghémite) en fonction de la taille des particules.



Le changement de réactivité (en l'absence de processus catalytique) sera associé à l'existence de « défauts » correspondant à de nouveaux sites d'adsorption. La réactivité peut être étudiée grâce à des sondes moléculaires qui décrivent les sites de la surface. Ces sondes peuvent être des ions H⁺, des molécules organiques, des métaux ou des métalloïdes.

L'hyper-réactivité des nanoparticules qui constitue leur intérêt est liée à l'énergie libre de surface. Pour comparer la réactivité d'une nanoparticule à une particule de petite taille, leurs énergies totales sont de bons indicateurs. Lorsqu'une particule se trouve à l'échelle nanométrique, une part bien plus importante des atomes est exposée à la surface, ce qui conduit à un excès important d'énergie libre de surface. Plusieurs moyens peuvent leur permettre alors d'atteindre l'état correspondant à un minimum d'énergie libre : a) l'adsorption de solutés, b) l'agrégation, c) le changement de structure, e) l'amorphisation de la surface (Auffan et al., 2007).

Il semble que l'hyper-réactivité puisse être associée à une taille critique correspondant à un changement radical des propriétés superficielles d'une particule.

Les réactions de surface des systèmes composés de nanoparticules sont d'autant plus nombreuses par unité de poids que la surface développée des nanoparticules est grande. La figure 2 en est une illustration.

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Figure 2 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule (Afsset, 2006).

La figure 3 montre l'augmentation du nombre d'atomes en surface en fonction de la taille :

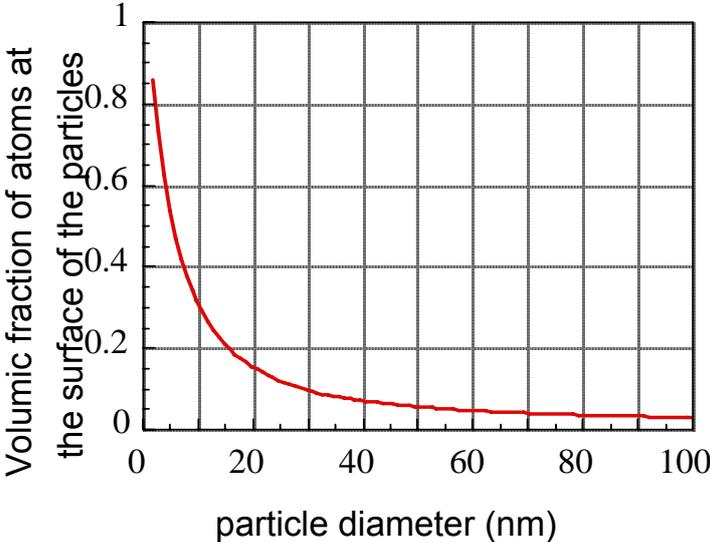


Figure 3 : Augmentation du nombre d'atomes en surface en fonction de la taille

2 Utilisation des nanomatériaux pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine

Le recensement des applications susceptibles de faire l'objet d'une mise sur le marché dans le domaine du traitement des eaux a été abordé, dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

2.1 Coagulation et floculation

La coagulation-floculation est une des premières étapes des filières de production d'eau destinées à la consommation humaine. Cette étape de traitement, utilisant notamment des sels de fer (III) ou d'aluminium, génère une importante quantité de boues liée à une forte hydratation des hydroxydes d'aluminium ou de fer formés *insitu* lors du procédé et coûteuses à éliminer ou à traiter. L'utilisation de nanoparticules non hydroxylées cristallines présentant une réactivité supérieure aux coagulants employés actuellement permettrait d'obtenir le même résultat de floculation tout en réduisant considérablement les quantités de coagulants utilisées, ainsi que les quantités de boues produites. Les boues produites peuvent aussi être récupérées à l'aide d'un aimant en utilisant les propriétés super-para-magnétiques des oxydes de fer nanométrique.

Dans certains cas, ces nanoparticules de fer peuvent ainsi être réutilisées trois à quatre fois (régénérées en utilisant la soude à pH12). L'efficacité de sorption diminue d'environ 25% après chaque réutilisation (audition M. Bottero, le 28 mars 2007).

2.2 Filtration sur membranes nanostructurées

2.2.1 Obtention de membranes nanostructurées

Les membranes nanostructurées existent et sont utilisées depuis de nombreuses années. Mais les procédés classiques de synthèse pour les membranes organiques qui sont les plus courantes n'utilisent pas de nanoparticules. En revanche dans le cas de membranes céramiques certains nouveaux procédés cherchent à tirer profit des propriétés des nanoparticules.

Deux stratégies pour fabriquer des membranes céramiques nanostructurées ont été développées à partir de nanoparticules par le CEREGE d'Aix en Provence et la Rice University au sein du CBEN (Center for Biological and Environmental Nanotechnology, voir paragraphe 5.1).

L'alumoxane[®] et le ferroxane[®] sont des nanoparticules à base d'oxydes d'aluminium ou d'oxydes de fer utilisés comme matériaux de base pour la fabrication de membranes céramiques. Des nanoparticules d'alumoxanes[®] sont obtenues à partir de l'action de l'acide carboxylique sur la boehmite. Des nanoparticules de ferroxanes[®] sont obtenus de la même façon à partir de lepidocrocite (audition de M. Bottero le 28 mars). Ces nanoparticules sont ensuite déposées sur un substrat puis soudées par déshydratation à très haute température (thermolyse) pour former un film céramique. Ces membranes céramiques ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

La deuxième technique de synthèse, plus courante, utilise le principe de synthèse par empreinte de particules.

2.2.2 Propriétés des membranes céramiques nanostructurées

Leur caractérisation et leurs propriétés sont les suivantes :

- pour les membranes obtenues à partir de nanoparticules d'alumoxanes®, la surface spécifique est de 120 m²/g, et le poids moléculaire de coupure est de l'ordre de 40 000 Daltons (membranes d'ultrafiltration) (Cortalezzi et al., 2002) ;
- pour les membranes obtenues à partir de nanoparticules de ferroxanes, la surface spécifique a été estimée à 134 m²/g, la masse molaire de coupure estimée à 150 000 Daltons et les pores peuvent atteindre un diamètre de 12 nm (Rose, 2002).

Le mode de synthèse des membranes céramiques obtenues à partir de nanoparticules permet d'obtenir une taille et une distribution des pores homogènes au sein de la membrane (audition Bottero). Cortalezzi *et al.* (2002) ont étudié l'effet de la température de calcination sur la taille des pores pour des membranes obtenues à partir de nanoparticules d'alumoxanes®. Leur taille augmente avec la température de calcination : des pores de 7 nm sont obtenus pour une température de 600°C et des pores de 10 nm à 1000 °C. Au delà de 1000°C, après une augmentation brutale de la taille des pores liée à la transformation de l' α -alumine à haute température, les auteurs ont montré que l'augmentation de la température n'affecte presque plus le seuil de coupure de la membrane (Cortalezzi *et al.*, 2002).

Classiquement, les membranes céramiques sont synthétisées à partir d'une approche "*bottom-up*" (du plus petit vers le plus grand) utilisant des acides forts, des solvants, comme le trichloréthylène ou d'autres substances toxiques. La synthèse de membranes céramiques à partir de nanoparticules d'alumoxane® ou de ferroxane® en milieu aqueux utilise principalement de l'acide acétique, limitant ainsi l'utilisation de produits toxiques (Cortalezzi *et al.*, 2002)

2.3 Des membranes réactives catalytiques

Des nanoparticules oxydantes (ex : TiO₂, Fe₃O₄) peuvent être fixées sur une membrane minérale et jouer un rôle de « catalyseur » permettant ainsi l'élimination ou la transformation de certains polluants.

Karnik *et al.* (Karnik et al., 2005) proposent un procédé de traitement de l'eau associant des actions de catalyse et de filtration, avec l'utilisation de membranes céramiques recouvertes de nanoparticules de fer. Des membranes céramiques du commerce sont recouvertes de nanoparticules d'oxydes de fer et utilisées avec un processus d'ozonation sur une eau brute issue d'un lac eutrophe de mauvaise qualité vis à vis de la matière organique. Les auteurs ont montré l'intérêt de ce dispositif vis à vis de l'élimination de sous-produits d'ozonation (aldéhydes, cétones et céto-acides) et des sous-produits de chloration (THMs et HAA).

Kwak et al. (Kwak, 2001) ont synthétisé des membranes d'osmose inverse composées de polyamides aromatiques sur lesquelles ont été greffées des nanoparticules d'oxyde de titane (TiO₂). Des analyses par microscopie à transmission électronique (TEM) et des analyses par diffraction aux rayons X ont confirmé le greffage de nanoparticules de TiO₂ sous forme anatase, et leur stabilité après plusieurs rinçages de la membrane. L'effet « anti-encrassement » par des bactéries a été évalué. Le nombre d'*E.coli* viables a été estimé dans l'eau après passage sur membrane, soumise ou non à l'action des UV. Il apparaît que l'efficacité bactéricide est plus importante lorsque les membranes sont éclairées, comparée à celle des mêmes membranes dans le noir ou non greffées.

2.4 Filtration

Des nanotubes de carbones ont été assemblés en cylindres macroscopiques dans la perspective d'éliminer les pathogènes de l'eau à l'issue d'un procédé de filtration gravitaire, selon des principes équivalents à ceux des membranes utilisées pour certains traitement de l'eau actuellement exploités. Ainsi, Srivastava *et al.* (Srivastava et al., 2004) ont synthétisé des cylindres creux constitués par des nanotubes de carbone alignés radialement (« murs de

nanotubes de carbone »). Les auteurs montrent que ces cylindres sont mécaniquement stables. Une eau salée contenant 10^6 de *Escherichia coli* par ml produit un filtrat sans bactéries. Les auteurs indiquent des résultats similaires avec *Staphylococcus aureus*, mais également des Poliovirus. Deux mécanismes interviennent dans ce procédé :

- Filtration nanométrique grâce à la « nanoporosité » des nanotubes de carbone ;
- adsorption sélective à la surface des nanotubes.

Ce système de filtration présenterait l'avantage, par rapport aux membranes classiques, de pouvoir être nettoyé de manière répétée après chaque processus de filtration par ultrasonication et autoclavage afin de restaurer les capacités de filtration et limiter l'encrassement des membranes (Srivastava et al., 2004)

Des dispositifs de filtration sont améliorés par recouvrement d'oxyde d'aluminium nanoporeux. Lau *et al.* (Lau et al., 2003) décrivent des essais visant à comparer l'efficacité du recouvrement de charbon actif en grain et d'antracite par des oxydes d'aluminium nanoporeux. Les auteurs indiquent que le recouvrement par des nanoparticules permet d'augmenter la surface de contact d'un facteur 100 par comparaison par des traitements classiques de revêtement par des oxydes d'aluminium. Les auteurs concluent que le revêtement par des oxydes d'aluminium nanoporeux permet :

- d'augmenter le pH du point isoélectrique ;
- d'augmenter la surface spécifique lorsque le media filtrant est de l'antracite (le revêtement diminue la surface spécifique lorsqu'il s'agit de charbon actif en grains du fait d'un colmatage des pores) ;
- en conséquence, d'augmenter la capacité à éliminer les bactériophages MS2 (pendant les deux premières heures de filtration seulement) ainsi que les microsphères de latex.

2.5 Adsorption

Le présent paragraphe s'inspire largement d'une revue bibliographique très récente sur l'intérêt et l'utilisation des nanoparticules comme adsorbants pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine (Auffan et al., 2007)

L'intérêt de l'utilisation des nanoparticules comme nano-adsorbants est lié à leur surface spécifique très élevée ; par exemple, la surface spécifique d'une nanoparticule de 10 nm de diamètre est 100 fois plus importante que pour une particule d'1 μm de diamètre. Une surface spécifique plus importante permet d'augmenter le nombre de groupes fonctionnels réactifs. Ainsi pour une même masse les capacités d'adsorption de nanoparticules sont plus élevées que celle de micro-particules (Auffan et al., 2007). Néanmoins ceci ne présage pas d'une réactivité accrue. Cette notion a été abordée précédemment et est illustrée par la figure 1.

2.5.1 Nanoparticules de métal

2.5.1.1 Nanoparticules d'oxyde de fer

Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (notamment la maghémite et la magnétite) sont considérées comme de bons adsorbants pour les raisons suivantes :

- elles peuvent être produites en grandes quantités ;
- leurs capacités d'adsorption et leur affinité pour les polluants est plus élevée considérant leur grande surface spécifique et leur probable plus grande surface active ;
- un champ électromagnétique peut permettre de séparer de l'eau traitée la nanoparticule à laquelle est adsorbée un ion métallique ;
- les nanoparticules peuvent être régénérées et réutilisées (Auffan et al., 2007).

Les mécanismes d'adsorption de l'arsenic sur la maghémite ont été décrits par l'équipe de Bottero et Rose (Auffan et al., 2007). La capacité maximale d'adsorption de l'arsénite est de l'ordre de 6 atomes d'arsenic par nm².

Les nanoparticules de magnétite ont été étudiées en laboratoire pour traiter la contamination de nappes souterraines par de l'arsenic [étude de nanoparticules de magnétite de 300 nm, 20 nm (magnétite commerciale) et 11,72 nm (préparée en laboratoire)]. La capacité d'adsorption la plus élevée est pour la magnétite 11,72 nm (10 à 15 atomes d'arsenic / nm²). Toutefois, l'adsorption de l'arsenic diminue avec la présence d'ions compétitifs comme les phosphates, sulfates, nitrates, ainsi que de matière organique (Auffan et al., 2007).

2.5.1.2 Nanoparticules d'oxydes de fer recouverts de nanoparticules organiques

La surface des particules de nanomagnétite a été recouverte pour être rendue fonctionnelle par du chitosan (polysaccharide naturel hydrophile, disposant de propriétés antibactériennes et d'une affinité pour les ions métalliques). Cet ensemble permet l'élimination du cobalt et du cuivre d'une solution aqueuse ; les cinétiques d'adsorption et de désorption sont rapides. Le complexe chitosan-nanomagnétite peut également être retiré de l'eau à l'aide d'un champ magnétique et réutilisé ensuite (Auffan et al., 2007).

Des nanoparticules de maghémite ont été recouvertes de DMSA (acide meso-2, 3-dimercaptosuccinique) qui est un agent chélateur, dans le but d'éliminer l'arsenic d'eaux contaminées. Ce revêtement a pour effet :

- d'empêcher la déstabilisation (floculation) des nanoparticules de maghémite, notamment dans une large gamme de pH ;
- d'augmenter la capacité d'adsorption de l'arsenic par des nanoparticules de maghémite (Auffan et al., 2007).

2.5.1.3 Nanoparticules de Fer à la valence zéro (NFZV)

Après avoir montré l'intérêt de l'utilisation de nanoparticules de fer à la valence zéro, elles ont été mises en œuvre de manière expérimentale sur certains sites pollués. Ainsi, elles pourraient être utilisées pour le traitement des nappes souterraines polluées par de multiples contaminants organiques ou minéraux, dont l'arsenic (Zhang, 2003).

Des travaux récents confirment le potentiel des nanoparticules de fer à la valence zéro (NFZV) pour le traitement de l'Arsenic (III)² dans les eaux souterraines (Kanel *et al.*, 2005), mais cette fois dans une perspective de production d'eau destinée à la consommation humaine. D'après les auteurs de ces travaux, des ions à la valence zéro sous des formes nanométriques seraient déjà utilisés au Bangladesh et au Népal³, sans que cela n'ait fait l'objet de publication.

Les auteurs ont étudié :

- les produits de réaction du NFZV et de l'arsenic (III) : les produits de réaction qui ont pu être identifiés (par diffraction de rayons X notamment) indiquent qu'il s'agit d'une mélange d'oxy/hydroxyde de fer (III) amorphe, de magnétite (Fe₃O₄) et de maghémite (γ-Fe₂O₃), de lepidocrocite (γ-FeOOH) après 24h. Après deux mois les produits de réaction sont la magnétite et la lepidocrocite sous forme cristalline ;
- les caractéristiques d'adsorption : l'adsorption est rapide, et les taux d'adsorption calculés pour différentes concentrations de NFZV sont environ 1000 fois supérieurs aux taux d'adsorption obtenus avec des micro-particules de fer zéro-valent. L'ensemble de l'arsenic est éliminé par le NFZV (élimination de 99,9% de l'arsenic à 1mg/L pour un taux de traitement du NFZV supérieur à 2,5 g/L). Le taux d'adsorption est compris entre 88,6% et 99,9% dans la zone de pH 4-10. Enfin, les capacités d'adsorption maximales calculées sont de 3,5 mg d'As (III)/g NFZV ;

² Forme prédominante (avec l'As (V)) dans les eaux souterraines et forme toxique

³ de très larges contaminations des eaux souterraines utilisées pour la production d'eau de consommation par l'Arsenic ont été mises en évidence dans ces deux pays.

- les effets de paramètres chimiques (dont les compétitions avec d'autres ions) sur l'adsorption :
 - les ions hydrogénocarbonates, sulfates et nitrates sont sans effet sur l'adsorption (pour une concentration jusqu'à 10 mM/L),
 - les ions H_4SiO_4 et $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ réduiraient considérablement l'adsorption de l'arsenic.

Des essais ont été conduits sur des eaux souterraines en provenance du Bangladesh et du Népal, dopées avec de l'arsenic. Ces essais conduits avec du NFZV ont montré l'efficacité de l'adsorption de l'arsenic. Compte tenu de l'intérêt du NFZV pour le traitement *in situ* ou *ex situ* de l'arsenic (rapidité, sous-produits identifiés, large gamme de pH), les auteurs poursuivent ces études afin d'exploiter cette technologie pour l'ingénierie de nouveaux produits.

Des nanoparticules de zinc à la valence zéro peuvent également être utilisées pour des usages identiques à celui du fer à la valence zéro. Comme pour le fer, une utilisation pour la dénitrification *in situ* peut être envisagée.

2.5.1.4 Nanoparticules d'or et d'argent

Une équipe indienne a mis en évidence les capacités d'adsorption du pesticide endosulfan sur des nanoparticules d'or ou d'argent (Nair *et al.*, 2003). En solution, les molécules d'endosulfan se lient aux nanoparticules et ce de manière plus forte avec les nanoparticules d'or qu'avec les nanoparticules d'argent. Un article de la même équipe (Nair and Pradeep, 2007) décrit le même processus vis-à-vis de deux autres pesticides : le chlorpyrifos et le malathion. Ces propriétés d'adsorption ont été développées pour la mise au point de filtres domestiques dans le cadre d'une collaboration entre l'Indian Institute of Technology (IIT) de Chennai et Mumbai-based Eureka Forbes Limited (source : <http://www.nanowerk.com/news/newsid=1806.php>). Ce filtre, actuellement sur le marché, et destiné à un usage domestique, fonctionnerait selon des mécanismes d'adsorption et de destruction catalytique, basés sur les propriétés des nanoparticules d'argent fixées sur support d'aluminium, et des tests auraient mis en évidence l'absence de relargage d'argent dans l'eau.

2.5.2 Nanotubes de carbone

Les propriétés d'adsorption de l'alumine amorphe (Al_2O_3) greffée sur des nanotubes de carbone ont été évaluées vis-à-vis du fluor de l'eau (Li *et al.*, 2001). Ces travaux indiquent une adsorption optimale entre pH 5 et 9. Ce procédé montre, en conditions expérimentales, une capacité d'adsorption supérieure à celle du charbon actif. Les auteurs concluent également aux bonnes capacités du procédé pour l'élimination du fluor de l'eau, compte tenu de ses grandes capacités d'adsorption dans une grande amplitude de pH.

En 2002, la même équipe a montré l'intérêt des nanotubes de carbone pour l'adsorption du plomb dans l'eau. (Li *et al.*, 2001). Les auteurs ont produit des nanotubes de carbone traités par des acides afin d'obtenir de plus nombreux groupes fonctionnels hydroxyl, carboxyl ou carbonyle. Les auteurs indiquent que les capacités d'adsorption du plomb sur ces nanotubes de carbone dépendent principalement de la fonctionnalisation de la surface par des acides qui augmente la capacité d'échange cationique ainsi que la surface spécifique. Dans ces conditions, l'adsorption du plomb est satisfaisante à pH 5, et les auteurs montrent en outre qu'en conditions expérimentales similaires, les résultats suggèrent une capacité d'adsorption supérieure à celle du charbon actif, faisant des nanotubes de carbone un bon candidat pour l'élimination du plomb hydrique.

En 2006, l'adsorption du chrome par des nanotubes de carbone a été testée (Di *et al.*, 2006). Des nanotubes de carbone alignés ont été traités à l'acide pour dévoiler des groupements fonctionnels (hydroxyl et carboxyl). Les propriétés adsorbantes de ce nanomatériau vis à vis du chrome hexavalent (Cr VI) ont été testées en tube à essai à température ambiante. Il en

ressort que l'efficacité d'adsorption est maximale entre pH 3 et 7,4. Les isothermes d'adsorption indiquent des capacités d'adsorption supérieures à celles du charbon actif, pour une concentration de Cr(VI) de 33 mg/L. Les auteurs concluent à un intérêt de ces nanotubes pour l'élimination du chrome de l'eau de distribution.

2.5.3 Zéolites sous forme nano-cristallines

Les zéolites nanocristallines sont des zéolites⁴ dont les pores présentent des tailles inférieures à 100 nm. Des chercheurs (Song *et al.*, 2005) ont synthétisé et caractérisé des zéolites Y sous forme nanocristalline (zéolite Na-Y). Les propriétés de ces zéolites sous forme nanocristallines ont été comparées avec celles de zéolites commerciales. Il a été mis en évidence :

- une surface externe plus grande pour les zéolites Na Y nanocristallines ;
- des capacités d'adsorption supérieures (gain évalué à 10% sur la base d'expérimentations menées avec du toluène) ;
- un nombre de sites « aluminium » et « acide de Brønsted » plus important, vraisemblablement situés sur la surface externe.

Les auteurs indiquent la possibilité d'utiliser ces zéolites sous forme nanocristalline pour le traitement d'eau, et notamment pour l'élimination de composés organiques volatils, au vu de ses capacités d'adsorption plus importantes (de 10%).

2.6 Oxydation catalytique

Des procédés d'oxydation catalytique (titane, ozone et U.V.) utilisant l'oxyde de titane sont améliorés par son utilisation sous forme de nanoparticules, dont la surface spécifique est plus importante. Ainsi, Li *et al.* (Li et al., 2005) ont préparé des films de noir de carbone recouverts de nanoparticules d'oxyde de titane d'environ 20 nm de diamètre et utilisées pour dégrader le dibutyl-phtalate par photocatalyse. L'action combinée de l'ozone, de l'oxyde de titane et des U.V. améliore nettement la minéralisation du dibutyl-phtalate. Ce couplage Ozone/U.V./oxyde de titane est connu depuis plusieurs années.

Des nanoparticules d'oxyde de titane placées au sein d'un réacteur membranaire de photocatalyse ont été étudiées pour l'élimination d'acide fulvique d'eaux superficielles par une équipe chinoise (FU and JI, 2005). Les auteurs ont construit un réacteur incluant deux zones connectées :

- une zone d'oxydation photocatalytique (constituée par le couplage de nanoparticules de TiO₂ et d'une lampe UV basse pression) ;
- une zone de séparation membranaire (par membrane de microfiltration).

Les auteurs concluent que le processus de photo-oxydation catalysé par des nanoparticules de TiO₂ est optimum en conditions acides (pH = 3,4), avec une injection d'air pressurisé (0,06 m³/h), et pour 0,5 g/L de catalyseur. L'élimination du COT est alors de 73% à partir d'une concentration expérimentale en acide fulvique correspondant à 11,95 mg/L de COT. Les nanoparticules d'oxyde de titane semblent avantageuses pour plusieurs raisons :

- elles permettent d'améliorer le flux du perméat à travers la membrane, par comparaison avec l'utilisation de poudre de titane ;
- elles sont réutilisables (elles peuvent être séparées de la solution et réutilisées) ;
- elles permettent la réduction de l'encrassement de la membrane de microfiltration utilisée dans le réacteur.

⁴ feuilles d'alumino-silicates sous forme cristalline aux pores de dimension moléculaire de 1000 à 10 000 nm

2.7 Désinfection

Certains auteurs (Stoimenov, 2002) proposent d'utiliser des nanoparticules de métal comme désinfectant. Ainsi, ils ont travaillé sur des oxydes de magnésium sous forme de nanoparticules cubiques ou polyhédriques, de diamètre 4 nm, arrangées en structures poreuses. Ces nanoparticules peuvent adsorber des halogènes comme le chlore et le brome. Les auteurs ont pu évaluer l'activité bactéricide des nanoparticules ainsi préparées sur des formes végétatives (*Escherichia coli* et *Bacillus megaterium*) et sporulées (*Bacillus subtilis*) de bactéries. Un effet sur les membranes bactériennes ainsi qu'un effet de rupture sur les spores a pu être mis en évidence. Ils indiquent enfin que les effets des nanoparticules de l'oxyde de magnésium dopé avec des halogènes (Br ou Cl) est plus fort et plus rapide sur les spores et les cellules bactériennes.

Par ailleurs, des systèmes nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques réparties sur un support oxydant sont largement utilisés notamment dans le domaine industriel du fait de leurs propriétés catalytiques ; le dioxyde de titane a été particulièrement étudié. Zhang *et al.* (Zhang et al., 2003) ont montré des propriétés antibactériennes pour des nanocomposites composés d'oxyde de titane recouvert de nanoparticules d'argent, propriétés supérieures à celles obtenues avec le dioxyde de titane seul. Dans le cadre de ce travail, l'effet bactéricide a été mesuré dans l'eau sur *Micrococcus Lylae*. Les résultats montrent un effet bactéricide uniquement sous irradiation U.V. (longueur d'onde : 365 nm) plus important pour les nanoparticules recouvertes d'argent

Jain et Pradeep ont produit un mousse de polyuréthane saturée de nanoparticules d'argent par imbibition dans une solution de nanoparticules d'argent pendant une nuit (Jain and Pradeep, 2005). L'effet antimicrobien est mis en évidence par des expérimentations en tube à essais : deux solutions (10^3 UFC *E. coli* / mL - 10^5 UFC *E. coli* / mL) sont mises en contact avec la mousse de polyuréthane recouverte de nanoparticules d'argent pendant 10 minutes. La mousse est retirée du tube, pressée et l'eau extraite (eau traitée) est mise en culture. Aucun *E. coli* n'est détecté dans l'eau traitée. Un prototype est proposé. La mousse de polyuréthane recouverte de nanoparticules d'argent de 6 mm d'épaisseur est enroulée autour de bougies de 157 mm de diamètre et 20 cm de long. Un flux d'eau de 0,5 L/min contenant 10^5 UFC *E. coli* / L est envoyé sur le prototype, l'eau traitée est recueillie régulièrement. La mise en culture de cette eau traitée indique l'absence de germes. Les auteurs ont vérifié l'absence de fuite de particules d'argent après 4 à 7 opérations de nettoyage et après avoir conservé la mousse dans un environnement fermé. Les auteurs proposent l'application de ce procédé antimicrobien au traitement de l'eau dans un cadre domestique.

2.8 Prévenir l'adhérence des micro-organismes

Des chercheurs français ont trouvé de nouveaux matériaux pour prévenir l'adhérence des micro-organismes sur l'acier inoxydable constituant des systèmes de traitement et de distribution. Une équipe de chercheurs du Laboratoire de biotechnologie-bioprocédé (CNRS/INSA de l'Insa de Toulouse, en collaboration avec le Laboratoire de génie électrique de Toulouse (LGET) a mis au point un film mince contenant des nanoparticules d'argent qui limite l'adhérence des micro-organismes sur l'acier inoxydable. Cette adhérence sur les surfaces est la première étape de la formation des biofilms, agglomérats de bactéries qui deviennent très résistantes aux antibiotiques (L'usine nouvelle, 17 octobre 2006-
http://www.usinenouvelle.com/article/page_article.cfm?idoc=82111&navartrech=30&id_site_r ech=10&maxrow=37).

2.9 Quel stade de développement des nano-technologies pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine ?

Un rapport de synthèse (Hillie *et al.*, 2004) a notamment identifié les applications des nanotechnologies au traitement de l'eau et a répertorié les sociétés prestataires potentielles. Le site du Woodrow Wilson institute (<http://www.nanotechproject.org>) qui recense l'ensemble des applications mises sur le marché et revendique l'utilisation des nanotechnologies a également été consulté. Cinq sociétés développant des applications des nanotechnologies pour le traitement de l'eau ont pu être identifiées.

- Inframat Corporation (IMC, <http://www.inframat.com/cat2.htm>) a développé une nano-structure dont l'aspect ressemble à un nid d'oiseau (10 nm de diamètre), à partir de fibres d'oxyde de manganèse. Cette structure permet d'obtenir des nano-pores. Ce procédé d'oxydation par l'oxyde de titane est en développement avec l'armée de l'air américaine pour le traitement de l'arsenic de l'eau, en combinaison avec un procédé d'adsorption sur hydroxyde de fer ;
- Egalement basé sur les propriétés de l'oxyde de titane, une société de Hong Kong EnvironmentalCare a développé (<http://www.fotocide.com/index.html>) un réacteur Nano-FOTOCIDE™ Photocatalytic Oxidation. Il s'agit de filtre (spirale d'acier inoxydable) recouvert de nanoparticules d'oxyde de titane ; des propriétés désinfectantes de l'air et de l'eau sont revendiquées, ainsi que l'oxydation de polluants. Les informations fournies sur le site Internet laissent penser que le procédé est actuellement sur le marché ;
- Un robinet avec revêtement de nanoparticules d'argent, sensé permettre une désinfection de l'eau, a été mis sur le marché en Chine, avec la revendication suivante : « *The processed nano silver coating materials can be applied on metal products such as water tap, door lock, knife, fork, scissors, trays, etc. We have developed the following products and going to develop more* » (<http://www.nanocaretech.com/enyeNewsInfo.asp?id=17>);
- Un système de traitement (Nano Oxygen supply), *a priori* destiné à être installé a domicile est également proposé par une société chinoise (Galaxia Nano technology Limited TM) avec la revendication suivante : « *Aerating living nano materials and nano-devices using infrared effect of the company's own research and the production of materials used in nanotechnology from, it is also the only product with similar activation of oxygen, salinity, pH adjustment. bactericidal effectiveness against multiple high-tech products* » (http://64.233.179.104/translate_c?hl=en&langpair=zh%7Cen&u=http://dongfangxinghe.cn.alibaba.com/athena/offerdetail/sale/dongfangxinghe-0-16492181.html);
- Un système de purification de l'eau vis-à-vis de certains pathogènes est présenté par la société Seldon laboratories comme système « portable » de traitement de l'eau utilisant les nanotechnologies, développées pour l'US Air Force. Le site du producteur indique un abattement de 6 log pour les bactéries, 4 log pour les parasites et virus. Il est indiqué que les analyses ont été réalisées par le laboratoire habilité par l'EPA pour la certification des technologies de traitement de l'eau, situé au sein de l'université du New Hampshire. La société revendique également pour ce procédé une efficacité vis-à-vis de l'arsenic (<http://www.seldontechnologies.com/products>);

Comme évoqué précédemment, des membranes ferroxane® ont été développées par une start-up américaine dépendant de l'université Rice, Oxane.inc (<http://www.oxanematerials.com>) pour le traitement de l'eau et des contaminant spécifiques (notamment arsenic, plomb et trichloréthylène), en collaboration avec des organisations gouvernementales américaines (Oakridge National Laboratory, Pacific Northwest national

Laboratory). Leur objectif est de mettre en place ce traitement membranaire sur des sites en grandeur réelle.

Enfin, l'annonce a été faite de la mise sur le marché indien d'un filtre à usage domestique basé sur l'utilisation de nanotubes de carbone (paragraphe 2.5.1.4).

Ainsi, il apparaît au vu des éléments rassemblés à ce jour, que le nombre de procédés de traitement de l'eau mis sur le marché est très limité (cinq sociétés ayant pu être identifiées, plus une mise sur le marché indien pour un usage domestique annoncée sur un site Internet). Au final, la majorité des développements concernant le traitement de l'eau sont actuellement au stade de la recherche.

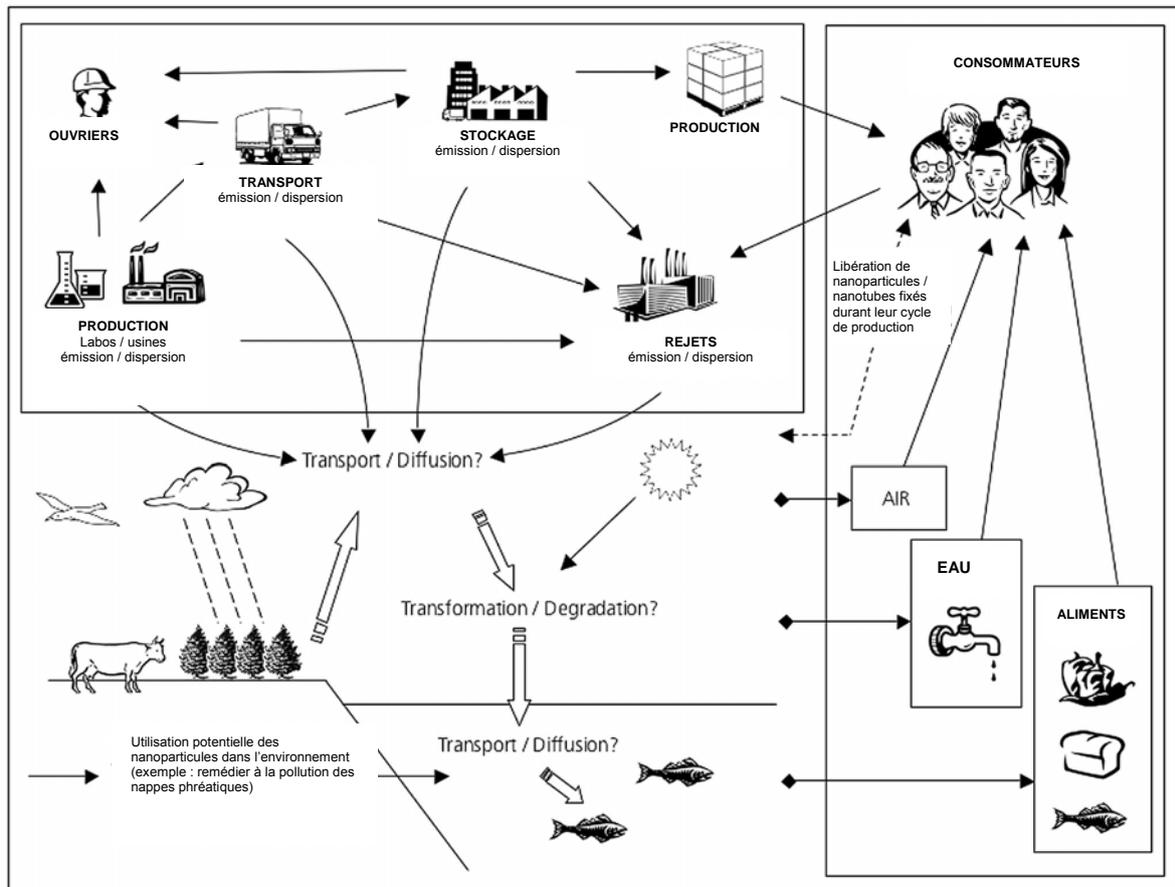
Au cours de leurs auditions, les industriels français du traitement des eaux ont indiqué que :

- les coûts de développement de méthodes de traitement de nanoparticules leur semblent de nature à freiner ces développements ;
- des procédés agréés en France existent pour le traitement du fluor et de l'arsenic, ce qui limite l'intérêt de l'usage de nanoparticules (nanoparticules de fer zéro-valent notamment) pour traiter ce type de molécules, dès lors que le gain attendu dans le rendement d'élimination n'est pas très élevé ;
- même si l'emploi de nanoparticules dans les procédés de traitement de l'eau semble permettre une efficacité accrue, il n'est pas aujourd'hui envisagé à moyen terme de mettre sur le marché de tels procédés en raison des grandes incertitudes sur l'évaluation de ces substances et par conséquent des modalités lourdes et complexes pour la vérification du respect des conditions de conformité sanitaires définis par la réglementation.

Enfin, la FP2E ainsi que les industriels auditionnés séparément ont soulevé des préoccupations relatives à l'absence de méthodes standardisées de mesure de routine des nanoparticules, en particulier dans les eaux, les boues et à l'absence d'informations en lien avec les capacités des filières de traitement à retenir ces particules de l'eau traitée.

3 Capacité des nanoparticules manufacturées à persister dans l'environnement jusqu'aux filières de traitement d'eau potable et aptitude de ces particules à les traverser.

Le rapport d'expertise britannique (Royal Society, 2004) propose un schéma hypothétique des différentes voies d'exposition des nanoparticules basé sur les connaissances actuelles et les applications futures envisagées :



Les caractéristiques importantes des nanoparticules qui conditionnent leur devenir dans l'environnement sont :

- biodégradabilité en phase aérobie et anaérobie ;
- stabilité chimique ;
- stabilité à la lumière ;
- coefficient de partage octanol-eau ;
- adsorbabilité ;
- taille, masse, densité ;
- structure après dessiccation ;
- capacités de complexation...

Il convient de souligner qu'aujourd'hui, il n'existe aucune méthode de routine pour mesurer les nanoparticules dans un échantillon de sol ou d'eau, ce qui rend complexe le suivi et l'étude du devenir des nanoparticules dans ces milieux. L'Afsset souligne dans son rapport (Afsset, 2006) que si le panel des techniques analytiques aujourd'hui disponibles permet de rechercher et mesurer des nanoparticules dans l'eau à l'échelle du laboratoire et lors de leur production, les difficultés surviennent dès que l'on s'intéresse à des prélèvements d'eaux et de sols liés à :

- la présence de nanoparticules naturelles dans ces milieux ;
- a priori de faibles niveaux de présence de ces nanoparticules, ce qui peut conduire à exiger des prises d'essais importantes ;
- la nécessité de prélever et d'isoler la fraction nanoparticulaire de l'eau ou des sols.

A ce stade, seuls certains laboratoires universitaires sont équipés d'appareils permettant de mesurer ces nanoparticules (audition M. Gislette -SUEZ le 19 juin 2007).

3.1 L'eau : une voie d'exposition aux nanoparticules ?

Il n'existe pas encore d'éléments concrets concernant une éventuelle exposition aux nanoparticules liées à l'eau de boisson. Toutefois, le développement de l'utilisation des nanotechnologies (ou nanoparticules issues de l'ingénierie) étant envisagé, notamment pour le traitement d'eaux souterraines, par injection directe de nanoparticules actives dans des nappes souterraines, laisse penser que des nanoparticules pourraient se retrouver dans l'eau de boisson. Ainsi, pour la transformation et la détoxification de sols pollués par des substances comme des solvants organiques chlorés, des pesticides organochlorés ou des PCB, les nanoparticules de fer semblent pouvoir servir de support et de catalyseurs (Zhang, 2003). Pour la dépollution de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polynucléaires, il est envisagé d'utiliser des nanoparticules de polyuréthane amphiphile directement injectées dans le sol. L'affinité de ces nanoparticules pour des contaminants précis pourrait être contrôlée en faisant varier la taille de nanoparticules de polyuréthane (Tungittiplakorn *et al.*, 2004) (Tungittiplakorn *et al.*, 2005). Ce genre de pratique induirait une exposition pour l'homme au travers de prélèvement d'eau dans des aquifères pour la consommation humaine.

3.2 Passage au travers de filières de traitement d'eaux usées

Les processus qui régissent le transport et le déplacement des nanoparticules dans l'eau et les eaux usées ont été étudiés (Moore, 2006) (Wiesner *et al.*, 2006). Dans les réseaux de collecte et les usines de traitement d'eaux résiduaires, leur devenir n'est pas encore connu. L'eau usée peut être traitée selon ses caractéristiques par de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. La taille nanométrique des particules est susceptible d'être modifiée par des processus de sorption (par exemple dans les traitements primaires) et des réactions chimiques (Ivanov *et al.*, 2004). La photochimie des nanoparticules est étudiée en vue de son application éventuelle dans le traitement de l'eau (Moore, 2006) (Wiesner *et al.*, 2006) (EPA, 2007).

La capacité de ces processus à immobiliser ou détruire les particules dépend de la nature chimique et physique de ces dernières et des temps de séjour dans les compartiments appropriés de la filière de traitement. La sorption, l'agglomération et la mobilité des colloïdes minéraux sont fortement affectées par le pH qui peut également affecter la sorption et l'arrangement des nanoparticules (Ivanov *et al.*, 2004) (EPA, 2007). La biodégradabilité des nanoparticules au cours du traitement des eaux usées et dans l'environnement est soumise à de nombreux facteurs qui rendent sa maîtrise encore complexe (EPA, 2007)

Une des pistes de recherche actuelle dans ce domaine est la mise au point de granules microbiens qui auraient la capacité d'éliminer des nanoparticules des eaux usées (Ivanov *et al.*, 2004). En effet, les nanoparticules qui échappent à la sorption dans le traitement primaire

pourraient être éliminées des eaux usées par un traitement biologique dans des traitements secondaires.

Théoriquement le taux de sédimentation des nanoparticules dans l'eau dépend de leur masse volumique, et, à masse égale, les particules les plus petites sédimentent plus lentement. Cependant, il semble que la sédimentation des nanoparticules soit accélérée par un phénomène d'encapsulation dans des floccs de plus grande taille, dont l'élimination est l'objectif des traitements de clarification secondaire (EPA, 2007).

En France, le lancement prochain d'un programme de recherche « Développement de procédés innovants pour l'élimination de nanoparticules polluants les milieux liquides » a été annoncé le 16 octobre 2006 par un laboratoire de recherche toulousain (Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE, EA 833 - INSA) spécialisé dans le traitement de l'eau. Il impliquera également le LNMO (Laboratoire de Nanophysique, Nanomagnétisme et Optoélectronique - EA3937 - INSA-UPS), l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse - UMR 5502 - INPT-UPS-CNRS) et le LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination - UPR 8241 – CNRS). Ce programme de recherche a pour ambition d'anticiper la production à l'échelle industrielle de nanoparticules et de permettre de prévenir la dissémination de nanoparticules. La piste privilégiée par le LIPE est celle de la floculation : faire s'agglomérer ces particules pour qu'elles soient plus faciles à piéger. Le déroulement de ce programme est prévu en plusieurs étapes successives qui devraient permettre d'atteindre les objectifs suivants :

- Classification des nanoparticules ;
- Détermination des forces interfaciales – choix de la stratégie de déstabilisation ;
- Développement d'un flocculateur - Essais de floculation ;
- Essais de flottation ;
- Tests sur des effluents réels ;
- Modélisation et simulation ;

(dépêche AFP 211504 SEP 2006)

3.3 Devenir dans les sols

Les nanoparticules sont suffisamment petites pour s'introduire dans les plus petits espaces entre les particules qui composent le sol. Il est donc plausible qu'elles puissent migrer dans le sol sur des distances plus importantes que les particules de plus grande taille, avant d'être piégées dans la matrice du sol. Cependant, des études ont démontré des différences de mobilité importantes entre plusieurs types de nanoparticules insolubles, dans des milieux poreux tels que les aquifères d'eaux souterraines. Ainsi, le devenir des nanoparticules issues de l'ingénierie est très variable et intimement lié à leurs caractéristiques physiques et chimiques. En fonction de leur taille, elles peuvent être plus ou moins fortement adsorbées sur les particules du sol par des effets de surface, qui étant donné leurs rapports surface / poids très élevés, peuvent suffire à les immobiliser. (Zhang, 2003) (Lecoanet and Wiesner, 2004) (Lecoanet *et al.*, 2004).

Par exemple, les nanoparticules de fullerène sont peu solubles dans l'eau et se dispersent donc mal dans les milieux aqueux. Elles ont tendance à rester en surface du sol ou s'agglomérer en particules ou à des particules peu mobiles. Il est cependant possible de changer les fonctions de surface pour les rendre hydrophiles. L'évaluation de la mobilité de ces nanoparticules de fullerène à travers des matériaux poreux comme les aquifères d'eaux souterraines ou les traitements d'eau montre un grand potentiel de migration dans un aquifère non fracturé. (Lecoanet *et al.*, 2004).

De surcroît, les types de sol et d'environnement et leurs propriétés peuvent également jouer un rôle important dans la rétention des nanoparticules. Par exemple, la mobilité des colloïdes minéraux dans un sol sédimentaire est fortement affectée par les charges des particules du sol (Wiesner *et al.*, 2006). Par ailleurs, les photo-réactions à la surface du sol peuvent provoquer des transformations des nanoparticules. En effet, les substances humiques

présentes dans les sols sont connues pour leur qualité de photosensibilisateur pouvant faciliter des photoréactions organiques dans les sols et autres surfaces naturelles exposées à la lumière du soleil. L'étude de la transformation des nanoparticules issues de l'ingénierie, dans des conditions environnementales naturelles (champs hors laboratoire), est cependant encore difficile à mettre en œuvre du fait de la présence des nanoparticules naturelles de structure et d'ordre de grandeurs semblables. L'oxyde de fer présent dans le milieu naturel sous forme nanométrique en est un exemple (EPA, 2007).

3.4 Devenir dans les eaux

Le devenir des nanoparticules dans les environnements aquatiques dépend de nombreux facteurs :

- de leur solubilité ;
- de leur capacité de dispersion ;
- des interactions entre nanoparticules ;
- des réactions chimiques naturelles ou anthropiques qui les affectent ;
- des processus biologiques et abiotiques.

Certaines nanoparticules sont également sujettes à des dégradations biotiques et abiotiques qui peuvent avoir comme résultat leur élimination de l'eau ou leur dégradation partielle. Les processus de dégradation abiotiques qui peuvent se produire sont notamment les réactions d'hydrolyse et de photocatalyse dans les eaux de surface. De la même manière qu'à la surface du sol, les particules présentes dans les couches supérieures de l'environnement aquatique ou dans des gouttelettes d'eau de l'atmosphère sont exposées à la lumière du soleil. Les photoréactions induites par cette lumière jouent souvent un rôle important dans le devenir environnemental des substances chimiques. Ainsi, ces réactions peuvent changer les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules et de fait leur comportement dans un environnement aquatique (EPA, 2007).

Une équipe américaine propose une méthode permettant de prévoir l'évolution de la concentration de nanomatériaux dans une solution aqueuse en fonction de leur nature, de leur concentration, etc. Cette méthode est également présentée comme un outil pouvant servir à l'estimation d'une exposition dans le cadre de l'évaluation d'un risque (Mackay *et al.*, 2006).

3.5 Méthode d'élimination des nanoparticules dans les filières de traitement

A l'exception de l'ultrafiltration, la seule méthode capable d'éliminer les nanoparticules et en particulier les non biodégradables dans l'eau semble être l'agrégation ou la floculation (Mackay *et al.*, 2006). Cependant, cette constatation ne s'appuie que sur des essais réalisés en laboratoire. En effet, il n'existe pas actuellement d'essais réalisés à l'échelle industrielle.

Les travaux destinés à mettre au point de telles méthodes de traitement sont encore peu nombreux ou restent confidentiels et n'en sont pour la plupart qu'à leur phase de démarrage. Un seul projet de recherche a pu être identifié à ce jour dans le cadre du présent travail.

Un vaste programme américain de recherche « Nanotechnology research grants investigating Environmental and human Health Effects of Nanomaterials : A joint research solicitation EPA, NIOSH, NSF », financé par les agences américaines évoquées, a identifié le comportement des nanoparticules dans les filières de traitement comme un des sujets de recherche prioritaire.

Ainsi, l'institut géorgien de technologie conduit un projet de recherche sur 3 ans (fin du projet : mi-2008) et financé à hauteur de 375 000 dollars a pour objectif d'étudier le comportement du C60 dans les filières de traitement de l'eau et de tester les hypothèses suivantes

(http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/7725/report/0) :

- Les particules de C60 subissent une transformation chimique ou une déstabilisation de leur charge par les traitements chimiques d'oxydation (ozone, chlore, U.V.) ;
- Les particules de C60 se lient avec des hydroxydes métalliques solubles à la surface des membranes ou de celle des charbons actifs ;
- Seules les caractéristiques de taille des particules de C60 doivent être considérées vis-à-vis de la filtration membranaire (nanofiltration) et de la cinétique d'adsorption sur charbon actif.

4 Eléments de Discussion

4.1 Quelles applications pratiques potentielles des nanoparticules et nanomatériaux dans le domaine du traitement de l'eau ?

4.1.1 Intérêt et développements

Les avantages mis en avant pour ces nouvelles technologies (possibilités de régénérations des produits développés) pourraient laisser envisager leur utilisation dans de petites unités de distribution confrontées à des contaminations des eaux souterraines par l'arsenic ou par le fluor ainsi que par des composés organiques peu polaires. Toutefois, la FP2E a indiqué lors de son audition qu'ayant déjà développé des procédés de traitement vis-à-vis de ces dangers et ces technologies étant agréés, l'intérêt suscité par les nanotechnologies pour ce type d'application apparaît actuellement encore limité. En effet, le gain de rendement escompté apparaît modeste par rapport aux préoccupations sanitaires et environnementales que suscitent ces technologies.

Les données collectées indiquent qu'actuellement les procédés développés sont, à quelques exceptions près décrites dans le paragraphe 2.9, majoritairement au stade de la recherche. La FP2E précise qu'aucun développement ne serait mis sur le marché avant au moins 3 à 5 ans.

4.1.2 Intérêt pour les pays en voie de développement

Les nanotechnologies, notamment en matière de traitement de l'eau, peuvent s'adapter aux pays en voie de développement du fait de coûts modestes. Une équipe du centre de bioéthique de l'université de Toronto (Salamanca-Buentello *et al.*, 2005) vise à montrer l'intérêt suscité par les nanotechnologies dans les pays en voie de développement et les investissements qui en découlent. Les auteurs ont hiérarchisé les applications des nanotechnologies les plus profitables au développement de ces pays, en cohérence avec les objectifs de développement pour le troisième millénaire définis par les Nations Unies. Les auteurs ont procédé par consultation de panel d'experts, et le traitement de l'eau arrive en troisième position derrière :

- la production, le stockage et la conversion d'énergie,
- l'amélioration de la productivité agricole.

Le nombre important de publications recensées dans le présent travail en provenance d'universités indiennes ou chinoises confirme l'analyse précédente.

4.2 Quelle pertinence du dispositif réglementaire relatif à l'eau destinée à la consommation humaine actuellement ?

Pour rappel, avant la modification du code de la santé publique (CSP) introduite par le décret n° 2007-49 du 11 janvier 2007, l'article R*.1321-48 du CSP stipulait que l'utilisation de matériaux dans les systèmes de production ou de distribution d'eau ainsi que l'utilisation des produits et procédés de traitement étaient soumises à autorisation du ministre chargé de la santé donné après avis de l'Afssa. Depuis la publication du décret du 11 janvier 2007, le ministre chargé de la santé ne délivre plus d'agrément. Il soumet la demande de mise sur le marché du responsable de la première mise sur le marché à l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments qui évalue les preuves de l'innocuité et de l'efficacité du produit ou du procédé de traitement. En l'absence d'avis favorable, la mise sur le marché est interdite.

A ce jour aucune des applications citées dans le présent document n'a reçu d'agrément de la part du ministère chargé de la santé ou n'a été soumise à l'avis de l'Afssa ; Aucune d'entre elles ne peut donc être utilisée dans une installation de production et de distribution d'eau

destinée à la consommation humaine. Certaines applications des nanotechnologies font appel au processus d'oxydation catalytique ; or ce procédé n'est pas autorisé en France à ce jour à l'exception de contextes très particuliers⁵.

Pour ce qui concerne les matériaux (exemple : conduites revêtues d'un nanomatériau limitant le développement de biofilms) : la réglementation en vigueur (article R.1321-48 du Code de la Santé Publique) prévoit (i) des dispositions spécifiques applicables à chaque groupe (en fonction de la nature des matériaux et de leurs usages) et (ii) des conditions d'attestation du respect des dispositions spécifiques avant la mise sur le marché des matériaux et objets soit par autocertification du fabricant, soit par un laboratoire habilité. Ce texte ne prévoit pas de disposition spécifique pour l'évaluation de l'innocuité de matériaux composés de nanoparticules.

Pour ce qui concerne les dispositifs fixes de traitement de l'eau (exemple : membranes, membranes réactives, coagulants...) : la réglementation en vigueur (article R.1321-50 du Code de la Santé Publique) prévoit que les produits et procédés mis sur le marché et destinés au traitement de l'eau destinée à la consommation humaine doivent, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre chargé de la santé. Cet arrêté précise les conditions d'attestation du respect de ces dispositions. Cette attestation est produite en fonction des groupes de produits et procédés de traitement et de leurs usages :

- soit par le responsable de la première mise sur le marché ;
- soit par un laboratoire habilité par le ministre chargé de la santé.

L'article R. 1321-50.-IV du Code de la Santé publique précise que les produits ou procédés de traitement ne correspondant pas à l'un de ces groupes seront examinés au cas par cas par l'Afssa. *A priori*, les procédés de traitement de l'eau utilisant des nanoparticules ou des nanomatériaux seront, au moins dans un premier temps, considérés comme innovants.

Pour ce qui concerne les dispositifs de traitement de l'eau à domicile (exemple : on a vu la mise sur le marché indien d'un filtre domestique dont le fonctionnement se base sur des nanotubes de carbone). Ces dispositifs peuvent être :

- des dispositifs raccordés de manière permanente ou temporaire au réseau intérieur de distribution (exemple : filtre fixé au robinet du consommateur) ; ils sont alors soumis aux dispositions réglementaires évoquées précédemment (Article R.1321-50) ;
- des dispositifs mobiles (exemple : carafe filtrante) ; ils doivent alors respecter les dispositions du règlement 1935/2004 qui fixe les exigences générales applicables aux matériaux en contact avec les denrées alimentaires. En l'absence de déclaration d'autorisation préalable de mise sur le marché, la sécurité du consommateur relève de la responsabilité de l'industriel, conformément à l'article L.212-1 du code de la consommation.

Quelques limites à ce dispositif réglementaire peuvent être soulignées :

- les dispositions réglementaires prévoient la déclaration de substances entrant dans la composition (« liste des substances et matières autorisées pour la fabrication des matériaux et objets / produits et procédés »). **Toutefois, les formes sous lesquelles se présentent ces substances ne font pas l'objet de déclarations obligatoires ;**
- il paraît aujourd'hui difficile de développer des tests de migration en l'absence de méthode de mesure de routine standardisée des nanoparticules dans l'eau ;
- pour certaines substances, la forme nanométrique semble leur donner des caractéristiques sensiblement différentes de leurs formes « classiques ». Il semble donc important de veiller à ce que la présence de substances sous forme de nanoparticules dans un produit ou procédé soit clairement identifiée et prise en compte pour son évaluation avant mise sur le marché, aussi bien pour les produits ou

⁵ circulaire du 28 mars 2001, *l'oxydation radicalaire est réservée "au traitement des solvants chlorés volatils dans les eaux souterraines ne contenant pas d'autres polluants : pesticides,..."*.

procédés appartenant à un groupe existant (respect des dispositions réglementaires attesté par les responsables de la première mise sur le marché ou par un laboratoire habilité par le ministre chargé de la santé) que pour ceux n'appartenant pas encore à un groupe (examen au cas par cas par l'Afssa).

4.3 Besoin d'information sur les risques sanitaires et environnementaux

4.3.1 Pour les produits du traitement de l'eau

La revue de la littérature qui a été faite dans le présent document met en évidence des travaux portant sur l'efficacité des procédés développés, et l'absence d'études relatives à leur innocuité. En effet, l'éventuelle migration de nanoparticules depuis des matériaux (par exemple les nanoparticules fixées sur des membranes) vers l'eau avec lequel il est en contact n'est jamais évoquée, ni la formation de sous-produits de réaction à l'exception du travail conduit par (Kanel et al., 2005) pour l'élimination de l'arsenic des eaux souterraines dans lequel l'identification de sous-produits a été envisagée.

4.3.2 Pour les usages environnementaux

Dans un article récent, Mark Wiesner. (directeur de l'ESSI au sein de l'université de Rice) (Wiesner, 2006) estime que le développement rapide de l'industrie des nanomatériaux et des nanotechnologies est le plus à même d'affecter notre vie dans un avenir proche. Il souligne les manques importants de connaissance relatifs à la toxicité des nanomatériaux et cite par exemple le fait qu'après environ 10 ans de recherche, la question de la toxicité éventuelle des nanomatériaux fullerènes reste largement sans réponse.

Dans son article, Wiesner ajoute que de grandes inconnues persistent aujourd'hui sur les processus de dégradation des nanomatériaux, notamment la dégradation bio-chimique par des bactéries, qui sont quasi inexplorées à ce jour. Par ailleurs, les déplacements des nanoparticules dans l'environnement sont peu connus ; les fullerènes qui ont été au cœur des premières études sur la toxicité font partie des nanomatériaux les moins mobiles étudiés à ce jour. Chacun des nanomatériaux peut se comporter différemment et un examen au cas par cas semble nécessaire.

Wiesner souligne cependant que *les méthodes utilisées pour la production de nanomatériaux sont souvent devenues plus « vertes » lors de leur passage du laboratoire au site de production industrielle. Selon lui, en dehors de la question de la toxicité des nanomatériaux, les premiers résultats suggèrent que leur fabrication entraîne des risques qui sont inférieurs ou comparables à ceux associés avec de nombreuses activités industrielles actuelles.* Ainsi, l'utilisation de nanomatériaux peut s'avérer moins toxique que la chimie classique, par la réduction de l'utilisation de solvants, par la réduction de la production de déchets générés par l'industrie chimique

De la même manière, Traytnek et Johnson (2006) ont décrit les risques et les bénéfices liés à l'utilisation de nanoparticules de fer à la valence zéro pour le traitement d'eaux souterraines. Cette technique est actuellement utilisée pour la remédiation de sites pollués, et ses applications commerciales deviennent fréquentes. Toutefois, les auteurs soulignent :

- que les préparations commerciales de nanoparticules de fer à la valence zéro se situent dans une gamme de taille qui ne leur permet pas d'exprimer les capacités d'adsorption constatées en laboratoire, mais qu'elles se rapprochent davantage des propriétés observées pour les colloïdes ;
- que l'origine de la grande réactivité de ces nanoparticules n'est pas suffisamment connue mais qu'elle serait due à leur surface spécifique plutôt qu'à une plus grande abondance de sites actifs ;
- que la mobilité de ces nanoparticules dans un milieu poreux comparable à une eau souterraine est limitée à quelques centimètres,

En conséquence, ces auteurs soulignant les lacunes dans la connaissances de l'utilisation sur site de fer à la valence zéro, recommandent l'interdiction de l'utilisation des nanotechnologies *in situ*. De même, en 2004, la *Royal society* et la *Royal Academy of Engineering* dans leur rapport (Royal Society, 2004) recommandent (recommandation R. 5 (ii)) que l'utilisation dans l'environnement de nanoparticules manufacturées libres, notamment pour la remédiation des sols ou des nappes polluées, soient interdite jusqu'à ce que des recherches puissent être conduites et aient démontré que les bénéfices étaient supérieurs aux risques.

Il semble donc que l'utilisation de nanoparticules, puisse être une technologie intéressante pour l'environnement, notamment grâce aux différentes potentialités évoquées plus haut dans le domaine du traitement des eaux. Toutefois, il faut souligner que ces utilisations sont autant de portes d'entrée dans l'environnement pour ces nanoparticules alors que de nombreuses lacunes subsistent en lien avec leurs effets sur l'homme, et avec la possibilité d'entrer ainsi dans la chaîne alimentaire.

4.4 Des initiatives de recherche

De nombreuses initiatives internationales ont vu le jour dans le domaine de la recherche pour l'utilisation des nanotechnologies et des nanomatériaux. Certaines de ces initiatives sont plus particulièrement dédiées au domaine large « nanotechnologies et environnement, incluant le domaine du traitement de l'eau.

L'Institut ESSI (Environmental and energy Systems Institute, hébergé par l'Université Rice – Houston – Etats unis) a été à la base de la formation de deux entités de recherche concernant ces sujets : le Consortium international pour la recherche sur l'environnement et les nanotechnologies (International Consortium for Environment & Nanotechnology Research), le **I-CENTR**, et le Centre pour les nanotechnologies environnementales et biologiques (Center for biological and environmental nanotechnology), le **CBEN**, fondé par la National research fundation (NSF) américaine et porté par la RICE university.

Le CBEN (<http://cben.rice.edu/>) a pour vocation de coordonner et supporter des projets de recherche internationaux dans le domaine des nanotechnologies appliquées à la médecine et à l'environnement. Ainsi, parmi les trois grands thèmes de recherche identifiés, le thème 3 porte sur des systèmes de traitement de l'eau haute performance et à moindre coût. Les développements poursuivis à l'heure actuelle par ce centre sont les suivants :

- La création de membranes d'alumoxane® et de ferroxane® : membranes réactives permettant le traitement d'eaux usées. Ce projet est le plus avancé. Il est actuellement au stade de son développement et fait l'objet de tests en grandeur réelle par une star-up émanant de cette université (Oxane Materials .Inc°),
- développement de nanocatalyseurs (titane) fixés sur des membranes permettant le traitement de trichloréthylène, tétrachloréthylène ou pesticides. Etude des fullerènes (C60) et des agrégats de titane également pour leurs propriétés de photocatalyse, pour le traitement d'eaux brutes potentiellement destinées à la consommation humaine.
- élimination de l'arsenic par des nanocristaux de magnétite, pour le traitement d'eaux brutes potentiellement destinées à la consommation humaine.

Le I-CENTR (http://cohesion.rice.edu/centersandinst/eesi/eesi2.cfm?doc_id=5782) comprend quelques trente chercheurs issus des communautés scientifiques oeuvrant tant dans l'environnement que dans les nanotechnologies. Ils sont tous activement engagés dans le développement de technologies basées sur des nanomatériaux destinées à protéger la santé humaine et l'environnement, et dans l'étude du comportement des nanomatériaux (intrinsèquement et lors de la phase de leur production) dans l'environnement. L'équipe du I-CENTR a été constituée avec l'aide de l'Office scientifique et technologique de l'ambassade de France, et les chercheurs de l'université Rice collaborent au sein du centre avec de nombreuses unités de recherche européennes, notamment le CEREGE.

Les projets en cours au I-CENTR comprennent des études sur les sujets suivants :

- la mobilité des nanomatériaux en milieu aqueux ;
- la chimie de surface des nanoparticules d'oxyde minéral et de carbone ;
- le développement de membranes à nanostructures ;
- les mécanismes de biodégradation des nanoparticules ;
- le développement de corps en céramiques nanostructurés pour des applications de séparation environnementale et de catalyse ;
- des adsorbants nanostructurés pour le traitement de l'eau ;
- les propriétés mutagènes potentielles des nanoparticules ;
- la bioaccumulation des nanoparticules.

Une coordination entre l'INNI (Israel national nanotechnology initiative) et le US-NNI (United states national nanotechnology initiative) a abouti en juillet 2006 à la sélection de 4 projets de recherche destinés à la purification de l'eau

(http://www.nanoisrael.org/download/nanowater1/prcover_100706.htm).

Les quatre projets conjointement identifiés concernent :

- le développement de membranes d'ultrafiltration basées sur des polymères disposant d'un revêtement qui permet de réduire l'encrassement et de pratiquer un « autonettoyage ». Ces membranes doivent également permettre d'améliorer les capacités de traitement (des flux plus importants et une résistance plus élevée) ;
- le développement de revêtements antimicrobiens destinés aux membranes afin de limiter la formation de biofilms ;
- l'étude de matériaux constitués d'oxydes métalliques nanostructurés pour la destruction de biotoxines dans les eaux de surface ou les eaux souterraines, en utilisant la photocatalyse et l'oxydation ;
- le développement de biocapteurs permettant de détecter en temps réel les signaux biochimiques émis par les cellules lors de leur attachement sur une surface et ainsi de limiter la formation de biofilms à la surface des membranes de filtration.

Au niveau européen, l'un des projets financés dans le cadre du 6^{ème} programme cadre pluriannuel de recherche et de développement (PCRD) concernait les nanotechnologies, matériaux et procédés (NMP). Ce projet affichait notamment la volonté de prendre en compte les risques pour la santé dans le cadre des développements de matériaux multifonctionnels et de nouveaux procédés de fabrication utilisant tout deux des nanotechnologies. Les applications envisagées ne concernent cependant pas directement le domaine du traitement d'eau (<http://cordis.europa.eu/nmp>).

A signaler également cependant que dans le cadre de l'appel à proposition 2008 du 7^{ème} PCRD, deux des appels concernent le développement de nanotechnologies pour le traitement d'eau.

Par ailleurs, depuis 2006 l'EFSA a suivi les développements dans le domaine des nanotechnologies. Un de ses groupes de travail a fait un état des connaissances actuelles sur le sujet et identifié les derniers développements de nanotechnologies dans le domaine alimentaire. A la demande de la Commission européenne, le Comité scientifique de l'EFSA prépare des recommandations pour les approches d'évaluation de risque spécifiques aux applications de nanotechnologies dans le domaine des aliments et de la nourriture. Ces recommandations doivent permettre d'identifier la nature des dangers associés aux applications actuelles et futures, ainsi que les données nécessaires à une évaluation de risque. Pour appuyer ce travail, l'EFSA a créé un groupe de travail sur les nanotechnologies, composé d'experts des autorités de sécurité d'aliments nationales. Un projet de recommandations devrait être mis en consultation publique en juillet de 2008, pour une finalisation du rapport à l'automne 2008.

Au niveau française, le ministère en charge de la recherche a mis en place le portail Nanosciences & nanotechnologies qui décrit les actions et projets en cours et présente les moyens mis en place en France dans ces domaines : les programmes incitatifs de

financement des projets de partenariat en recherches fondamentales et appliquée, les infrastructures (salles blanches, équipements, instruments), les fédérations nécessaires pour organiser et structurer ce domaine multidisciplinaire, la participation à la construction de l'espace européen de la recherche (<http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/index.html>).

Il convient également de mentionner la création d'un groupe de travail multidisciplinaire regroupant une quinzaine d'experts issus des Universités et des organismes de recherche suivants : CNRS, INERIS, CEA, INRS, INSERM, IRSN... Le champ de ce groupe couvre différentes disciplines : nanotoxicologie, exposition, moyens de protection et de prévention, réglementation et normalisation, cycle de vie des nanoparticules et évaluation des risques. La création de ce groupe a été annoncée en Mai 2007 par l'OMNT (Observatoire des micro et nanotechnologies⁶). Il a pour objectif d'assurer une veille scientifique active et à terme de s'associer à des groupes européens.

Le CNRS a lancé un projet visant à étudier la toxicité des nanotubes de carbone, dans le cadre d'un appel à projet de l'ANR. Le projet rassemble 20 chercheurs et ingénieurs issus de 4 laboratoires. Il est coordonné par l'équipe « Nanocomposites et nanotubes de carbone » du CIRMAT (Toulouse). Trois axes de recherche sont prévus :

- L'impact environnemental : les chercheurs étudieront particulièrement l'impact de la pollution dans l'eau par des nanotubes de carbone. Ils étudieront la toxicité sur les amphibiens. Une première étude *in vitro* sur la cytotoxicité de ces nanoparticules sera conduite par une équipe de l'Université de Bordeaux 2 ;
- Santé humaine : les chercheurs étudieront *in vitro* les interactions entre les nanotubes de carbone et les macrophages humains, ainsi que l'effet de ces nanoparticules, *in vivo*, sur des souris ;
- La synthèse de nanotubes de carbone : les chercheurs étudieront les moyens de produire des nanotubes de carbone de manière "propre", et spécialement les moyens de réduire les rejets de gaz pollués (<http://www.cirimat.cnrs.fr/>).

Différents autres réseaux ou pôles de compétitivité dans le domaine des nanotechnologies sont également à l'origine de programmes mobilisateurs : MINALOGIC, LyonBiopole, TENERDIS, AXELERA, TECHTERA, Alliance Crolles II, MINATEC, Nano2Life, Rhône-Alpes Genopole, Canceropole Lyon Auvergne Rhône-Alpes... Certains visent notamment au développement d'applications pour le domaine de l'eau (<http://www.grenoble-isere.com/>; <http://www.competitivite.gouv.fr/>) :

- AXELERA est un pôle de compétitivité à vocation mondiale dont l'objectif est de passer d'une chimie curative de ses effets à une chimie intégrant dès l'amont, la maîtrise de sa relation à l'environnement". L'un de ses projets concerne le traitement de l'eau. Le but est de développer des traitements et des méthodes de réduction des boues de station d'épuration afin de diminuer leurs impacts environnementaux (<http://www.axelera.org/srt/axelera/home>);
- Nano2Life est un réseau européen d'excellence dans les nanobiotechnologies qui a pour objectif de faire de l'Europe un leader dans ce domaine en fusionnant l'expertise et les connaissances existantes. Fondé en 2004, Nano2Life implique 23 organisations européennes importantes dans le champ des nanobiotechnologies. L'un des objectifs principaux de Nano2Life est de promouvoir la création d'une industrie européenne des nanobiotechnologies très active dans le développement intensif de recherches et technologies. La traduction de la science en bénéfices économiques est encouragée par la facilitation de transferts de technologies des institutions académiques vers les secteurs clés comme la santé, l'environnement et la sécurité. Ainsi, le réseau a déjà permis le lancement de plus de 20 projets de collaboration entre des partenaires académiques et industriels.

⁶ l'ONMT est une unité mixte de service CEA/CNRS dont la mission nationale consiste à réaliser une veille scientifique et technologique dans le domaine des micro et des nanotechnologies.

Actuellement, un seul de ces projets a des applications potentielles dans le domaine de l'eau : « Biosensors for detection of pesticides and herbicides in water and food using nanoparticles as tracers ». La pollution de l'environnement par les pesticides nécessite le développement de méthodes d'analyse permettant de les rechercher dans les aliments et l'eau à des concentrations inférieures au nanogramme par litre. Ce projet vise à exploiter des nanotechnologies pour le développement de méthodes simples, peu coûteuses, rapides et spécifiques des différents pesticides (<http://www.nano2life.org/>).

Ces initiatives soulignent l'absolue nécessité de conduire, sur cette thématique, des programmes de recherche inter-disciplinaires et en partenariat. Ils illustrent le déficit de connaissance qui existent aujourd'hui, relatif notamment (i) à l'innocuité des nanoparticules utilisées potentiellement pour le traitement des eaux, qu'elles soient destinées à la consommation ou au sein d'un aquifère pollué, (ii) au devenir des nanoparticules au travers des filières de traitement et dans l'environnement.

5 Recommandations

5.1 Encadrer la mise sur le marché

Il apparaît que la réglementation relative au traitement de l'eau (dispositifs fixes ou mobiles), permettrait d'utiliser certains dispositifs contenant des nanoparticules manufacturées sans que ces procédés ne fassent l'objet d'une évaluation particulière.

Compte tenu de l'importance des lacunes actuelles de connaissances sur les nanoparticules, une grande prudence s'impose par rapport à leur utilisation en tant que composants de nanomatériaux ou sous formes libres.

C'est pourquoi, la mise en place d'un dispositif (type autorisation) permettant de recenser la mise sur le marché de tout produit contenant des nanoparticules apparaît nécessaire, notamment dans le domaine de l'eau. Ce dispositif contribuerait notamment au recueil d'informations relatives aux sources, structures et caractéristiques des nanoparticules. Il permettrait également de mieux appréhender les besoins pour l'évaluation des risques liés à ces particules dans l'eau.

Sur la base de l'évaluation réalisée par le Comité Scientifique des produits de la consommation (Scientific Committee on Consumer product, 2007) les caractéristiques suivantes devraient être recueillies, incluant la caractérisation des nanoparticules, mais aussi les interactions avec un environnement donné :

Caractéristiques physiques :	Caractéristiques chimiques
taille	Composition chimique
Forme (sphérique ou fibre)	Chimie de surface
Surface	Stœchiométrie
Charge en surface	Cinétiques de solubilité et de dissolution
Morphologie de la surface	Revêtement de surface
rhéologie	Impuretés (sous produits, éléments étrangers, produits de dégradation)
Porosité	Adsorbants de surface intentionnels ou non
Cristalline ou amorphe	
Nanoparticule primaire, ou agglomérat ou agrégat	
	Réversibilité de l'agglomération

L'analyse de ces caractéristiques pourra conduire, au cas par cas, à une évaluation.

5.2 Mettre en place de dispositions garantissant l'absence de toute utilisation de nanoparticules par injection directe dans les nappes

Compte tenu des connaissances encore parcellaires sur le devenir des nanoparticules libres dans les milieux poreux, de l'absence d'outils de mesure en routine, de l'existence de technologies alternatives, de la possibilité de migration vers des prises d'eau destinées à produire une eau destinée à la consommation, il est vivement recommandé que l'injection directe de nanoparticules dans les aquifères soit interdite dès à présent.

Cette même recommandation a été prononcée au Royaume-Uni en 2004 par la Royal Academy et la Royal Society of Engineering (Royal Society, 2004).

5.3 Les axes de recherche proposés pour le domaine de l'eau

- **Développer des outils analytiques pour la mesure des nanoparticules dans l'eau**

Actuellement, en matière de métrologie, les principaux efforts de recherche portent sur la mise au point de méthodes de mesure de routine pour détecter et quantifier les nanoparticules dans l'air, dans la perspective de protéger les travailleurs exposés. Toutefois, il est évident que les nanoparticules libérées dans l'environnement seront présentes également dans les eaux y compris les eaux utilisées pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine. Un pré-requis indispensable est la mise au point et la validation de méthodes de détection et de quantification de ces nanoparticules, qui puisse être utilisées en routine pour les produits mis sur le marché. Des outils devraient permettre aussi de caractériser la nature chimique, la forme des nanoparticules et des paramètres comme par exemple la surface active.

- **Etudier le devenir dans différents compartiments de l'environnement**

- *Décrire les mécanismes et modéliser la dégradation, le vieillissement et le relargage à partir de matrices complexes (des matériaux issus ou comportants des nanomatériaux ou des nanotechnologies).*

Les verres, pneumatiques, bétons, cosmétiques peuvent contenir des nanoparticules (Ti, Sn, Se, Fe, Mn, Ce, Al...). Il est nécessaire d'étudier le relargage dans l'environnement des composés libérés par l'érosion de ces matériaux.

- *Evaluer les conditions de stabilité et de dégradation dans l'environnement selon les types de matériaux et leur nature*
- *Etudier les transferts des nanoparticules libérées dans les milieux poreux et leur transport vers la ressource en eau. Il s'agit ici de modéliser les transferts afin de mieux connaître les flux vers la ressource en eau.*

- **Evaluer l'efficacité des filières de traitement classiques utilisées pour la production d'eau potable et pour l'épuration des eaux résiduaires**

Les points 1 et 2 permettront de dégager des connaissances relatives au comportement des nanoparticules au cours des différentes étapes de traitement des filières, pour l'assainissement ou la production d'eau destinée à la consommation.

- **A partir des connaissances acquises sur le devenir des nanoparticules dans l'environnement, évaluer les modalités d'entrée dans la chaîne alimentaire via l'eau**

Bibliographie

- Afsset (2006) Les nanomatériaux - Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. pp. 248.
- Auffan, M., Shipley, H. J., Yean, S., Kan, A. T., et al. (2007) Nanomatériaux as Adsorbents. In: Wiesner, M. R. and Bottero, J. Y. Eds. Environmental Nanotechnology, Mc Graw Hill.
- Cortalezzi, M. M., Rose, J., Baron, A. M. and Wiesner, M. R. (2002) Characteristics of ultrafiltration ceramic membranes derived from alumoxane nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 205, pp. 33–43.
- Di, Z.-C., Ding, J., Peng, X.-J., Li, Y.-H., et al. (2006) chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles. *Chemosphere*, 62, pp. 861-865.
- EPA (2007) Nanotechnology White Paper.
- FU, J. and Ji, M. (2005) Fulvic acid degradation using nanoparticle TiO₂ in a submerged membrane photocatalysis reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 17, pp. 942-945.
- Hillie, T., Munasinghe, M., Hlope, M. and Deraniyagala, Y. (2004) Meridian Institute.
- Ivanov, V., Tay, J.-H., Tay, S. T.-L. and Jiang, H.-L. (2004) Removal of micro-particles by microbial granules used for aerobic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 50 (12), pp. 147–154.
- Jain, P. and Pradeep, T. (2005) Potential of silver nanoparticle-Coated Polyurethane foam as an antibacterial water filter. *Biotechnology and Bioengineering*, 90, pp. 59-63.
- Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L. and Choi, H. (2005) Removal of Arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ Sci Technol*, 39, pp. 1291-1298.
- Karnik, B. S., Davies, S. H., Baumann, M. J. and Masten, S. I. (2005) Fabrication of catalytic membranes for the treatment of drinking water using combined ozonation and ultrafiltration. *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*, vol. 39,, pp. 7656-7661.
- Kwak, S. K., S.H. Kim, S.S. (2001) Hybrid Organic/Inorganic Reverse Osmosis (RO) Membrane for Bactericidal Anti-Fouling. 1. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane. *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 2388 -2394.
- Lau, B. L. T., Harrington, G. W., Anderson, M. A. and Tejedor, I. (2003) Removal of nano and micro particles by granular filter media coated with nanoporous aluminium oxide. In: Wilderer, P. Eds. Nano and micro particles in water and wastewater treatment, London, International Water Association, pp. 325.
- Lecoanet, H. F., Bottero, J.-Y. and Wiesner, M. R. (2004) Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*, 38, pp. 5164-5169.
- Lecoanet, H. F. and Wiesner, M. R. (2004) Velocity effects on fullerenes and oxide nanoparticles deposition in porous media. *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*, 38, pp. 4377-4382.
- Li, L., Zhu, W., Chen, L., Zhang, P., et al. (2005) Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO₂ film. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 175, pp. 172-177.
- Li, Y.-H., Wang, S., Cao, A., Zhao, D., et al. (2001) Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 350, pp. 412-416.
- Mackay, C. E., Johns, M., Salatas, J. H., Bessinger, B., et al. (2006) Stochastic probability modeling to predict the environmental stability of nanoparticles in aqueous suspension. *Integrated environmental assessment and management*, 2 (3), pp. 293-298.
- Moore, M. (2006) Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of aquatic environment ? *Environment International*, 32, pp. 967-976.

- Nair, S. A. and Pradeep, T. (2007) Extraction of Chlorpyrifos and Malathion from Water by Metal Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, pp. 1871-1877.
- Nair, S. A., Tom, R. T. and T., P. (2003) Detection and extraction of endosulfan by metal nanoparticles. *J. Environ. Monit.*, 5, pp. 363 - 365.
- Rose, J. C.-F. M. M., Mousiter S., Magonetto C., Jones C.D., Baron A., Wiesner M., Bottero J.Y., (2002) Synthesis and Characterisation of carboxylate-FeOOH Nanoparticles (ferroxanes) and ferroxane-derived ceramics. *Chem. Matter.*, 14, pp. 621-628.
- Royal Society, R. A. o. E. (2004) Royal Society and Royal Academy of Engineering, London, pp. 113.
- Salamanca-Buentello, F., Persad, D. L., Court, E. B., Martin, D. K., *et al.* (2005) Nanotechnology and the Developing World. *PLoS Medicine*, 2, pp. 0383-0386.
- Scientific Committee on Consumer product (2007) European Commission - Health and consumers protection DG, Brussels, pp. 39.
- Song, W., Li, G., Grassian, V. H. and Larsen, S. H. (2005) Development of improved materials for environmental applications : Nanocrystalline NaY zeolites. *Environ Sci technol*, 39, pp. 1214-1220.
- Srivastava, A., Srivastava, O. N., Talapatra, S., Vajtai, R., *et al.* (2004) Carbon nanotube filters. *Nature Materials*, 3, pp. 610 - 614.
- Stoimenov, P. K. K., R.L. Marchin G.L. Klabunde K.J. P.K. (2002) Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir*, 18, pp. 6679-6686.
- Tungittiplakorn, W., Cohen, C. and Lion, L. W. (2005) Engineered polymeric nanoparticles for bioremediation of hydrophobic contaminants. *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*, 39, pp. 1354-1358.
- Tungittiplakorn, W., Lion, L. W., Cohen, C. and Kim, J.-Y. (2004) Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation. *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*, 38, pp. 1605-1610.
- Wiesner, M. R. (2006) Responsible development of nanotechnologies for water and wastewater treatment. *Water Science Technology*, 53, pp. 45–51.
- Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Alvarez, P., Dionysiou, D., *et al.* (2006) Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*, pp. 4337-4345.
- Zhang, L., Yu, J.-C., Yip, H. Y., Li, Q., *et al.* (2003) Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO₂ with enhanced photocatalytic and bacterial activity. *Langmuir*, 19, pp. 10372-10380.
- Zhang, W.-X. (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation : An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, pp. 323-332.