

# Nanotubes de carbone, le pari d'une région d'Europe en quête de renouveau

Les nanotechnologies sont au coeur d'une compétition économique mondiale. Une course dans laquelle personne ne veut être distancé, grands Etats comme acteurs régionaux. Illustration avec la Wallonie, une région de Belgique qui a décidé de miser sur les nanos pour assurer une partie de sa reconversion industrielle. Entre promesses économiques et incertitudes sanitaires, un pari risqué.

Un reportage de  
**Denis Grégoire**  
Rédacteur en chef

1. Lafon, D, Roos, F et Ricaud, M 2008, Les nanotubes de carbone: quels risques, quelle prévention ?, *Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires*, 1<sup>er</sup> trimestre, n° 210, INRS.

Dans le grand hall industriel, le réacteur est capable de produire jusqu'à 40 tonnes de nanotubes de carbone par année. Il n'occupe pourtant au sol qu'une trentaine de mètres carrés. Le reste de la dalle de béton accueillerait facilement d'autres réacteurs, signe tangible des immenses espoirs fondés par la PME Nanocyl dans le développement de l'industrie des nanomatériaux. En matière de nanotechnologies, Nanocyl est tout à la fois le fer de lance et la fierté de la Wallonie, région francophone située au sud de la Belgique. Emanation des universités de Namur et de Liège, l'entreprise a connu une forte croissance depuis sa création en 2002, pour aujourd'hui figurer dans le top mondial des producteurs de nanotubes de carbone.

La jeune entreprise s'est implantée à Sambreville, entre Namur et Charleroi, sur un terrain qui jouxte une usine du géant belge de la chimie Solvay. Chez Nanocyl, contrairement à son prestigieux voisin, aucun fourmillement de travailleurs, pas de panaches de fumée dans le ciel. Juste une buse métallique qui crache du feu, seul signe extérieur d'une activité industrielle. Et pour cause, un seul opérateur par machine veille à la bonne marche de la production. L'industrie des nanos est ici hautement automatisée. La réaction chimique à l'origine de la transformation des gaz en nanotubes de carbone se produit en circuit totalement clos (voir encadré). Les nanotubes tombent dans de grands sacs de plastique transparent qui, une fois remplis de la précieuse poudre noire, sont scellés automatiquement. Reste à l'opérateur à placer les sacs dans de banales caisses en carton et à les empiler sur des palettes.

## Un nouvel Eldorado ?

L'Asie absorbe la majeure partie des nanotubes de carbone "made in Wallonia". "Une question de culture. Le monde asiatique est plus ouvert à l'innovation que l'Europe", constate Francis Massin, le directeur général de Nanocyl. Plutôt discret quand on le questionne sur ses clients précis, le chef d'entreprise préfère vanter les qualités de ses nanotubes et les perspectives d'innovation incroyables qu'ils offrent aux industriels.

Il est vrai, les chiffres laissent rêveur : le nanotube de carbone est 100 à 200 fois plus résistant que l'acier pour un poids six fois moindre<sup>1</sup>. Outre les propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone (NTC) sont une forme nouvelle de carbone cristallin qui ressemble structurellement à des feuillets de graphène enroulés et fermés à leurs extrémités. Leur forme de base est cylindrique. Ces tubes minuscules peuvent être constitués d'une seule ou de plusieurs parois concentriques. Les nanotubes de carbone mono-paroi ont un diamètre variant de 0,4 à 2 nanomètres (1 nanomètre = 1 milliardième de mètre). Les nanotubes de carbone multi-parois sont composés de plusieurs cylindres de graphène concentriques d'un diamètre variant, en fonction du nombre de parois, de 2 à 100 nm. Leur structure est donc plus complexe.



**Représentation d'un nanotube de carbone. De 500 euros le gramme au début des années 2000, le prix des nanotubes de carbone est tombé aujourd'hui à moins de 250 euros le kilo.**

Image: © Nanocyl, Th. Strickaert

qu'ils confèrent aux biens dans lesquels ils sont intégrés, les nanotubes de carbone présentent une conductivité thermique et une conductivité électrique tout à fait exceptionnelles<sup>2</sup>. Nous ne sommes encore qu'à l'aube de l'exploitation de ces propriétés qui pourraient révolutionner des pans entiers de l'industrie.

Face à ses concurrents, Nanocyl mise sur l'innovation. "Notre succès dépendra de notre capacité à apporter de la valeur ajoutée à nos produits", estime Francis Massin. Consciente qu'à terme elle ne pourra résister à la concurrence des pays émergents quand ceux-ci se lanceront dans la fabrication des nanoparticules, la PME wallonne s'est lancée dans une véritable course contre la montre afin de développer des produits finis à haute valeur ajoutée. Une partie des nanopoudres de carbone ne sortent pas de l'usine de Sambreville. Elles sont transformées sur place en granules de plastique vendus à l'industrie électronique. Ils permettent de fabriquer des rapiers utilisés dans la production des puces électroniques et de disques durs d'ordinateurs. Les propriétés antistatiques conférées par les nanotubes à ces plastiques réduisent considérablement le risque de détériorer les puces. Des débouchés prometteurs existent aussi dans l'automobile pour fabriquer des pièces allant du circuit d'injection au tableau de bord.

Des peintures à base de silicone enrichi de NTC sont également produites sur place. Elles pourraient intéresser l'industrie navale. "Des tests ont permis de prouver que les coquillages ne peuvent pas s'accrocher à la coque de navires peints avec notre peinture. Celle-ci pourrait donc remplacer les peintures

extrêmement toxiques pour le milieu marin utilisées aujourd'hui", prédit Francis Massin.

Dans le cadre de différents projets de R&D, Nanocyl a reçu des fonds européens pour un total avoisinant le million et demi d'euros. L'entreprise wallonne coordonne pour l'instant le projet Inteltext, dont le but est de développer des textiles intelligents qui réagissent d'une certaine façon en cas, par exemple, de variation de température<sup>3</sup>. Parmi les applications possibles, la fabrication de tenues de pompier capables de détecter le monoxyde de carbone ou de vêtements médicaux qui surveillent la température du corps. Le dirigeant de la PME entrevoit également d'énormes débouchés dans le domaine de la construction, avec des bétons enrichis de NTC ou des gaines de câbles électriques ignifuges. "Des tests en laboratoire ont déjà été réalisés et démontrent que quand ils sont soumis au feu, ces câbles ne brûlent pas et ne dégagent pas de fumée toxique."

S'il en est incontestablement le porte drapeau, Nanocyl n'est pas seul à occuper le terrain des nanotechnologies en Wallonie. Nanopôle est une toute jeune société reposant sur un partenariat public-privé en vue de développer l'industrie des nanopoudres en Wallonie. La société bénéficie de fonds du Plan Marshall, un vaste programme d'investissement public pour le redressement économique de la Wallonie. Grâce à cet argent, l'entreprise a pu acquérir une impressionnante machine capable de produire douze différents types de nanopoudres.

L'objectif commercial est double: il s'agit à terme de vendre les nanopoudres à

2. Les NTC peuvent transporter des densités de courant voisines de  $10^{10}$  A/cm<sup>2</sup> soit au moins deux ordres de grandeur de plus que les métaux. Ils ont une conductivité thermique supérieure à celle de l'argent, du cuivre et du diamant. Lafon, *op.cit.*

3. [www.inteltext.eu](http://www.inteltext.eu)

### Comment produire des NTC ?

La méthode retenue est dite du dépôt catalytique en phase vapeur ; un réactif solide appelé catalyseur est placé dans un four tubulaire (le réacteur) ; on y fait ensuite passer un hydrocarbure (de l'acétylène ou du méthane, par exemple). Au contact du catalyseur et à certaines conditions de température, une réaction chimique de décomposition des gaz se produit et le carbone qu'ils contiennent se dépose sous forme de nanotubes. C'est sur base de ce prototype, qui a fait l'objet de plusieurs brevets dont l'université de Liège a cédé l'exclusivité d'exploitation à Nanocyl, qu'a été construit le réacteur.

Tiré de Les nanos grandissent, *Revue Athena*, n° 210, avril 2005

des clients industriels et de commercialiser des lignes de production de nanopoudres. L'addition, dans des proportions très faibles, de ces nanopoudres à des matériaux traditionnels comme le verre ou le plastique permettra d'améliorer leur résistance mécanique et thermique. Le champ d'application paraît immense, depuis l'industrie métallique traditionnelle jusqu'à l'aérospatiale.

"Pour l'instant, on résiste bec et ongles à toutes les demandes", nous confie Guy Fryns au sujet des sollicitations venant de clients potentiels. La formule a de quoi surprendre dans la bouche d'un dirigeant d'entreprise. Elle illustre pourtant le caractère encore très expérimental de l'industrie des nanomatériaux. "En juin, nous avons produit nos premières poudres consistantes", se réjouit le responsable de Nanopôle. La quête de qualité constitue une obsession chez les industriels des nanoparticules. Le laboratoire n'est donc jamais très loin du réacteur. Dans un labo, une jeune femme manipule un tube contenant une infime quantité de carbure de silicium<sup>4</sup>. Une vingtaine de récipients en plastique équipés d'un couvercle sont disposés sur une table en inox. Leur précieux contenu sera analysé au microscope électronique afin, entre autres, de déterminer leur granulométrie.

Les propriétés physiques des nanoparticules constituent en effet un élément tout aussi important que leurs caractéristiques chimiques. Plus la taille d'une particule diminue, plus le rapport entre sa superficie et sa masse augmente. Une collection de nanoparticules a donc une surface plus importante qu'un matériau sous sa forme normale, ce qui peut augmenter sa réactivité<sup>5</sup>, et donc poser des inquiétudes en termes de toxicité et de sécurité. Au-delà de la question de l'augmentation de la réactivité, la taille minuscule des nanoparticules leur permettrait de traverser facilement les membranes des muqueuses du nez et des tubes bronchiques pour se loger dans les alvéoles pulmonaires. Certaines études réalisées sur des rongeurs ont révélé que les nanotubes de carbone provoquaient dans les poumons des animaux des lésions importantes, dans certains cas comparables à celles résultant d'une inhalation de particules d'amiante (lire l'interview p. 31).

### Toxicité: la région veut rassurer

La publication dans la presse scientifique des résultats inquiétants d'expériences sur l'animal n'a pas manqué de susciter de nombreuses interrogations, tant dans les milieux académiques que dans les sphères politiques et syndicales européennes. Consommateurs et producteurs de biens contenant des nanoparticules font-ils face sans le savoir à un risque majeur pour leur santé? Si le débat sur les effets sanitaires des nanos est loin d'occuper la même place dans le champ médiatique que celui sur les OGM ou l'utilisation du téléphone portable, il commence cependant à préoccuper sérieusement les autorités européennes.

En février 2009, le Comité scientifique des risques sanitaires émergents et nouveaux a remis un avis sur les nanomatériaux. Cet organisme, mis sur pied par la Commission, reconnaît les limites des méthodologies disponibles pour évaluer les risques liés à l'exposition humaine aux nanomatériaux et, faute d'une approche générale, recommande d'effectuer pour chaque nanomatériau une évaluation des risques au cas par cas. Dans son opinion, le comité cite le cas particulier des nanotubes de carbone et évoque les résultats des études en laboratoires qui ont mis en évidence la ressemblance entre certains nanotubes de carbone et les fibres d'amiante<sup>6</sup>. En avril, le Parlement européen regrettait le manque de dispositions et de tests spécifiques pour les nanomatériaux. Un mois plus tard, la Commission annonçait le lancement d'une consultation publique sur les risques potentiels des nanotechnologies.

Les institutions européennes ne sont pas les seules à s'inquiéter des conséquences sanitaires de ces nouveaux matériaux et de l'impact qu'une mobilisation de l'opinion publique pourrait avoir dans la course pour le leadership mondial des nanotechnologies. La région wallonne n'est pas avare d'efforts pour prendre le bon wagon, elle qui tente une reconversion de son tissu industriel de l'industrie lourde vers les technologies de pointe (informatique, pharmacie, etc.). Outre le soutien apporté aux projets de ses PME actives dans le secteur, la région a débloqué<sup>5</sup> millions d'euros pour le projet Nanotoxico qui vise

4. Céramique composée de silicium et de carbone. Du fait de sa résistance mécanique et thermique élevée, ce matériau est destiné à des applications électroniques dans des secteurs tels que le militaire, le spatial et l'automobile.

5. Ross, P 2007, "Nanotoxines", *Technology Review*, n° 1, avril-mai 2007, p. 41.

6. *Assessing the risks in nanotechnology: Commission's Scientific Committee adopts opinion*, Communiqué de presse consultable sur [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/news/news\\_en.htm](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/news/news_en.htm)

à la mise au point de modèles de tests de toxicité adaptés aux trois types de nanoparticules produites sur son territoire (nanotubes de carbone, carbures de silicium et de titane). Le projet a été confié à l'université de Namur, celle-là même qui fut à l'origine de la création de Nanocyl.

Le projet Nanotoxico a déjà débouché sur la mise au point d'un prototype permettant de générer une atmosphère enrichie en nanotubes de carbone. Les expériences d'inhalation seront menées sur des rats début 2010. Ce modèle suscite beaucoup d'espoirs au sein de l'équipe du Dr Olivier Toussaint, coordinateur du projet et spécialiste en biologie cellulaire, car il permettra de mener des expériences sur les animaux dans des conditions plus proches de celles d'une exposition humaine. En effet, la plupart des tests de toxicité menés jusqu'à présent sur l'animal ont été réalisés en injectant directement les nanotubes de carbone dans le corps des animaux, soit des conditions très éloignées des scénarios d'exposition professionnelle les plus réalistes où le risque principal est d'inhaler les nanoparticules. Les promoteurs de Nanotoxico espèrent également développer des tests *in vitro* permettant aux producteurs de tester leurs nanoparticules, ce qui pourrait se révéler extrêmement utile dans le nouveau contexte créé par REACH, la nouvelle législation européenne sur les produits chimiques qui impose aux industriels d'évaluer la toxicité de leurs produits avant leur mise sur le marché.

"Nous espérons que les résultats de ces expériences permettront d'accompagner les producteurs par rapport à leurs obligations d'évaluation et de prévention des risques. L'objectif ultime étant de contribuer à l'établissement de limites d'exposition professionnelles au niveau européen", explique Olivier Toussaint.

En débloquent des sommes aussi importantes, les autorités wallonnes veulent avoir la garantie que les technologies qu'elles soutiennent ne vont pas provoquer un scandale sanitaire dans vingt ou trente ans. Le but est également de rassurer les citoyens, d'éviter un scénario de type OGM<sup>7</sup>.

"Ce sont les deniers publics qui financent les projets de développement des nanotechnologies en Wallonie. Ils doivent donc aller dans le sens de l'intérêt public. Si l'on constate que les nanotubes de carbone sont extrêmement toxiques, il est clair que nous cesserons d'apporter un soutien à un secteur qui, de toute

façon, ne présenterait plus alors d'intérêt économique", tient à préciser Baudouin Jambe, de la direction générale Economie, Emploi et Recherche de la Région wallonne.

Ce scénario de l'abandon des nanos n'est pour l'instant absolument pas envisagé. Les autorités wallonnes préfèrent insister sur la maîtrise du risque que sur la toxicité intrinsèque des nanoparticules dont on sait qu'elle peut varier du tout au tout en fonction de leur taille, de leur granulométrie, de leurs propriétés chimiques, des méthodes de fabrication, etc. "Il faut être certain que ce qui est produit répond aux exigences de sécurité maximale, tant pour les ouvriers qui les fabriquent que pour les utilisateurs. Nous souhaitons savoir dans quels cas les nanos représentent un danger afin de tout mettre en oeuvre pour éviter des risques pour la santé."

Comme c'est généralement le cas dans tout débat sur les nanotechnologies, il subsiste au moment des conclusions plus d'interrogations que de réponses franches. A l'image de tous ses "concurrents", la région wallonne a accepté cette part d'incertitude, en espérant que si la science n'arrive pas à éliminer la toxicité des nanomatériaux, elle pourra au moins nous offrir les clés permettant d'en tirer les bénéfices maximums tout en en minimisant les risques. ●

7. Evoquant le rejet des OGM par de nombreux citoyens européens, la ministre wallonne en charge à l'époque de la recherche et des technologies déclarait lors du lancement du projet Nanotoxico: "Il ne faudrait pas que le développement des nanotechnologies soit freiné par une même attitude, sans qu'elle ne soit fondée sur des études scientifiques." Allocution téléchargeable sur [www.fundp.ac.be/universite/services/relext/presse](http://www.fundp.ac.be/universite/services/relext/presse)

#### BASF recommande les mesures les plus strictes

En juillet 2009, le numéro 1 mondial de la chimie, le groupe allemand BASF, rendait public les résultats d'une étude sur la toxicité des nanotubes de carbone.

Des rats ont inhalé pendant 90 jours des concentrations variables (de 0,1 à 2,5 milligrammes par m<sup>3</sup>) de nanotubes de carbone multi-parois produits par la société belge Nanocyl. Les auteurs de l'étude ont constaté une inflammation du poumon au niveau de concentration le plus bas (0,1 mg/m<sup>3</sup>), ce qui a rendu impossible la définition d'une concentration sans effet observé. De l'inflammation a également été observée dans les cavités nasales, le larynx et la trachée.

Par conséquent, les auteurs de l'étude recommandent "les mesures d'hygiène industrielle les plus strictes lors de la manipulation des nanotubes de carbone multi-parois".

Voir: Inhalation toxicity of multi-wall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months, *Toxicological Sciences*, 7 July 2009. Résumé téléchargeable sur <http://toxsci.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/kfp146v1>