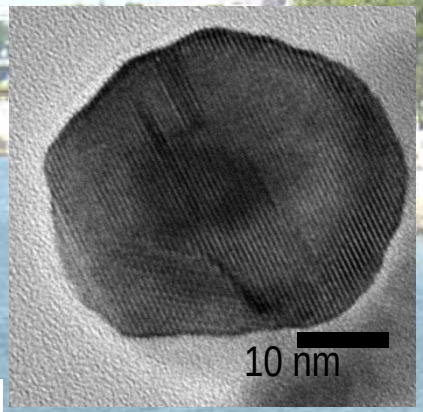
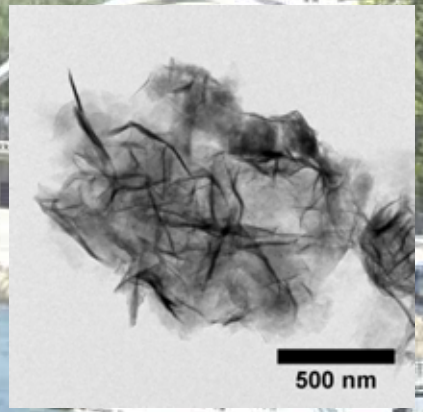
LES NANOPARTICULES : QUELS RISQUES EN SEINE ?

Yann Sivry – *sivry@ipgp.fr*

Alexandre Gélabert, Roselyne Ferrari, Farid Juillot, Roberta Brayner, Nicolas Menguy, Marc F. Benedetti

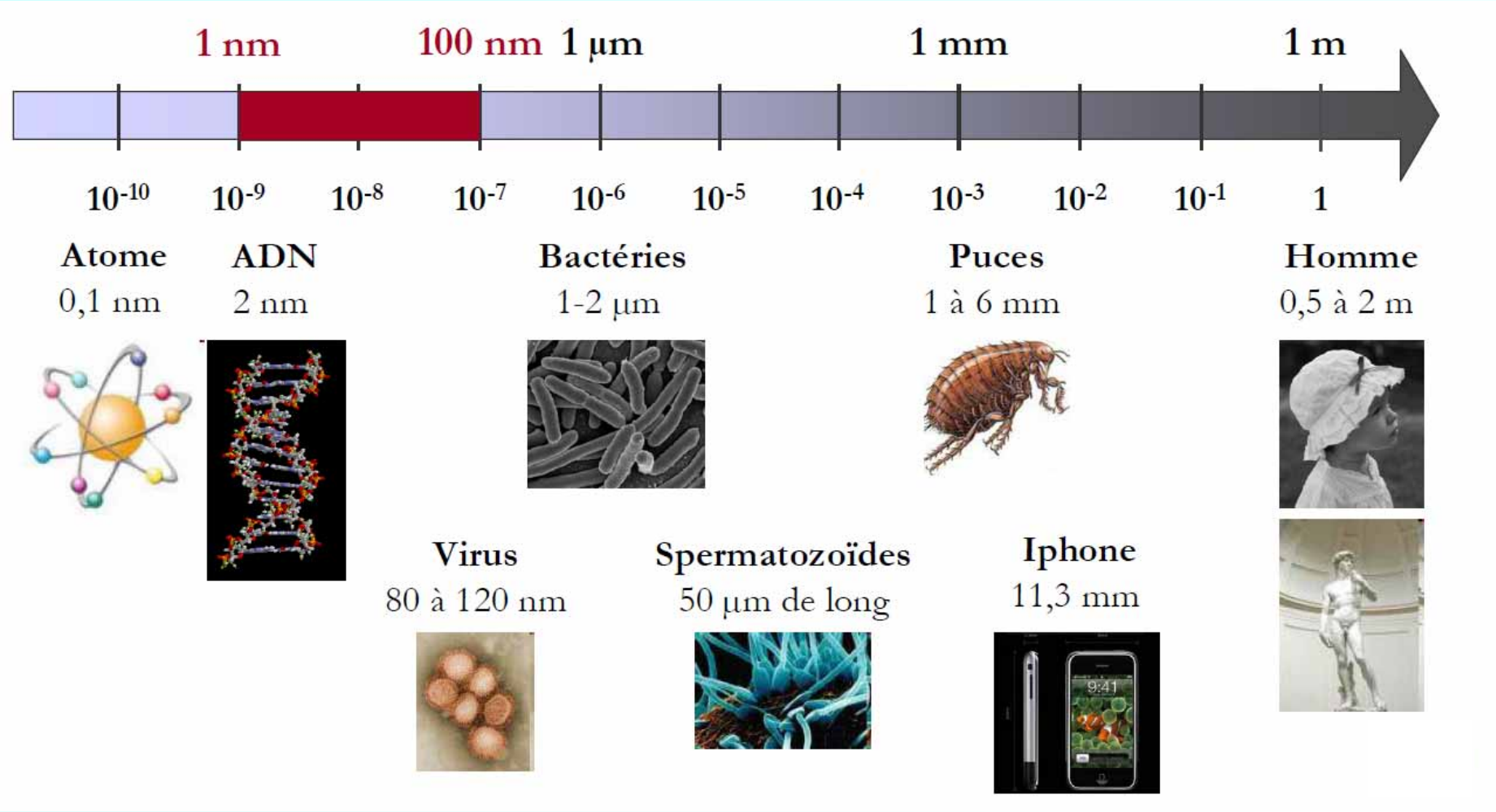
Laboratoire de Géochimie des Eaux, Univ. Denis Diderot-IPGP-UMR CNRS 7154, France
Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, IPGP-Univ. Paris 6 et 7, UMR CNRS 7590, France
ITODYS, Université Paris Diderot - UMR 7086, Paris, France



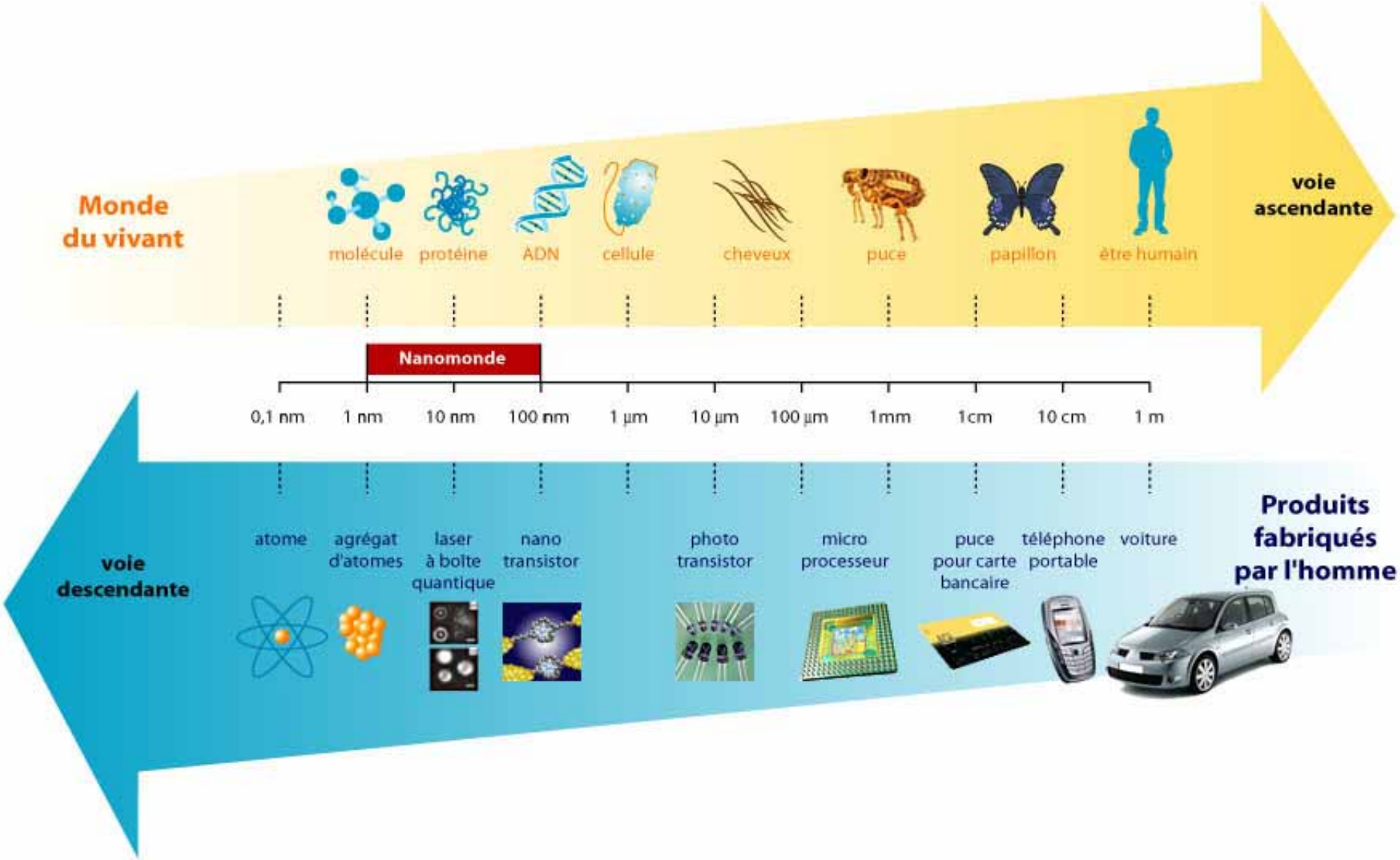


Qu'est-ce qu'une nanoparticule (NP) ?

➢ *Nanoparticule = au moins une dimension < 100 nm*



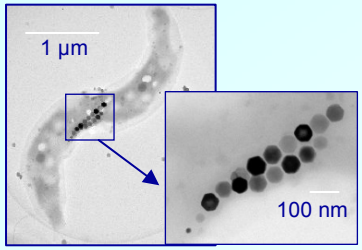
Qu'est-ce qu'une nanoparticule (NP) ?



http://science-citoyen.u-strasbg.fr

Où trouve-t-on les nanoparticules (NPs) ?

Naturelles

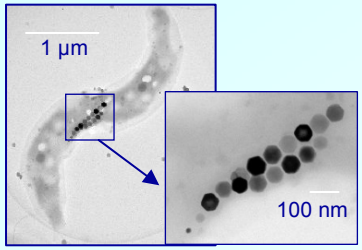


Bactérie Magnétotactique (A. Isembert/N. Menguy)

- *Activité volcanique*
- *Erosion*
- *Processus microbiens*

Où trouve-t-on les nanoparticules (NPs) ?

Naturelles



Bactérie Magnétotactique (A. Isembert/N. Menguy)

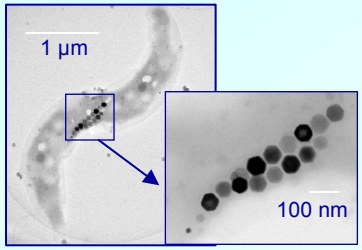
- *Activité volcanique*
- *Erosion*
- *Processus microbiens*

Anthropogéniques

- *Industrie (sidérurgie, fonderie)*
- *Produits de combustion*
- *Diesel*
- *Univers domestique*

Où trouve-t-on les nanoparticules (NPs) ?

Naturelles



Bactérie Magnétotactique (A. Isembert/N. Menguy)

- *Activité volcanique*
- *Erosion*
- *Processus microbiens*

Anthropogéniques

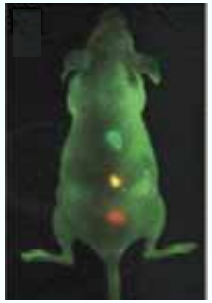
- *Industrie (sidérurgie, fonderie)*
- *Produits de combustion*
- *Diesel*
- *Univers domestique*

Manufacturées

Produites intentionnellement

Quantum Dots

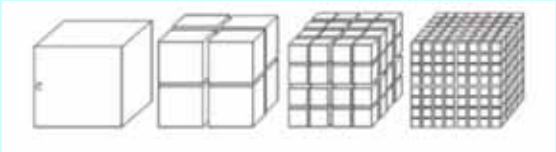
2nm → **6nm**



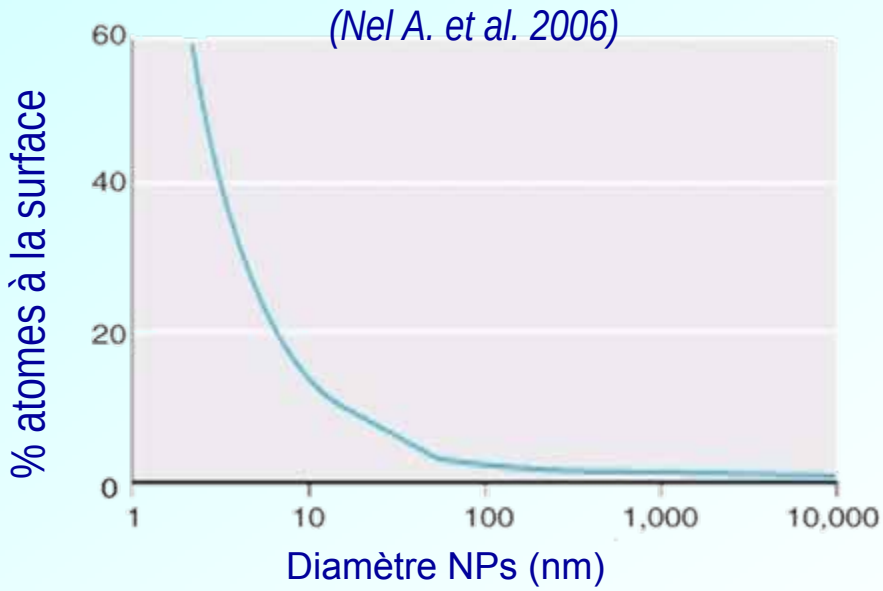
Oxyde de Silicium

Dioxyde de Titane
Oxyde de Zinc

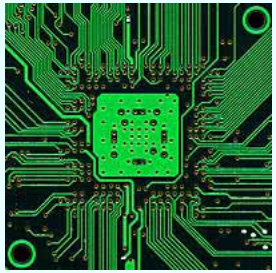
Nanoparticules : des propriétés spécifiques

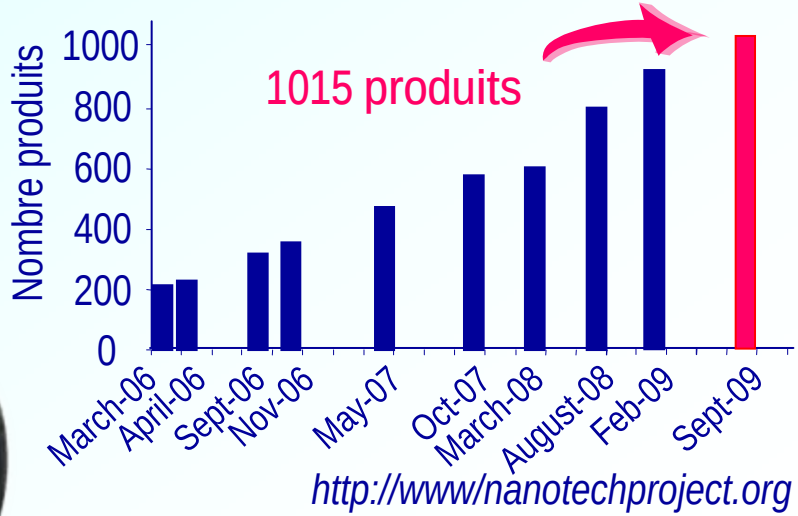


Taille ↘ , Surface spécifique ↗



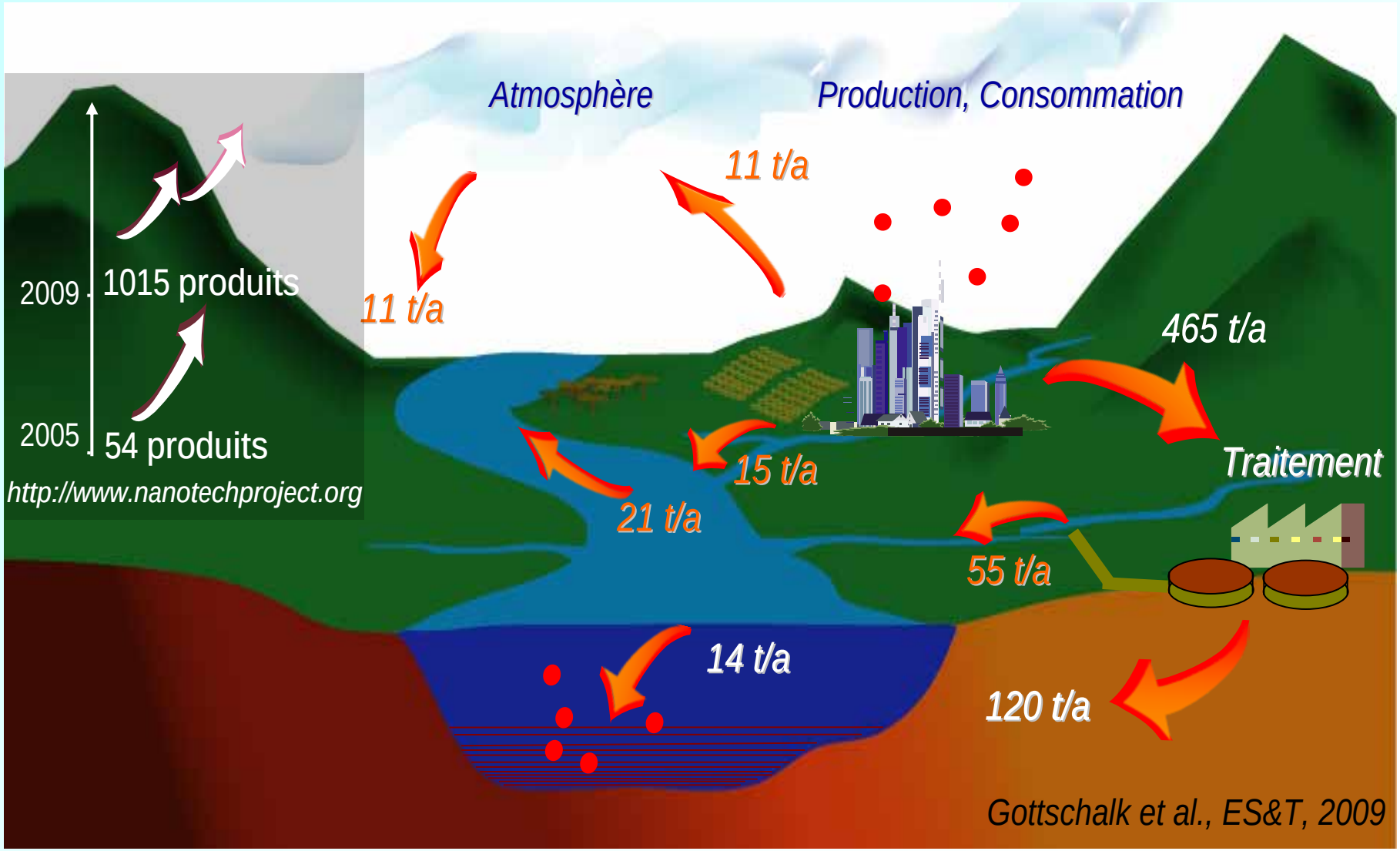
- *Propriétés optiques, mécaniques, électriques, biologiques (surface spécifique, semi-conductivité...)*
- *Utilisées dans les pneumatiques, les cellules photovoltaïques, les produits cosmétiques…*





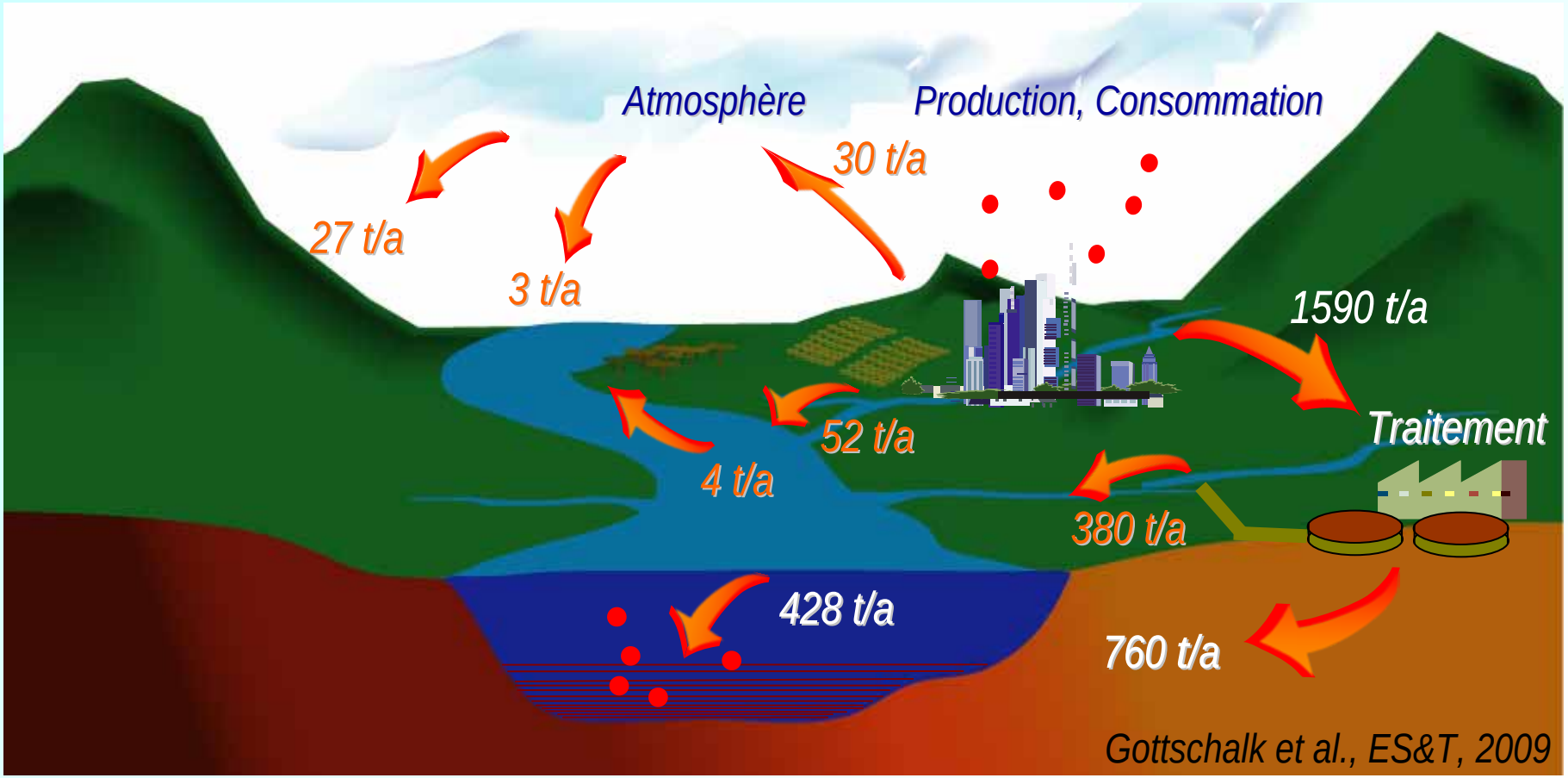
Pourquoi étudier les nanoparticules (NPs) ?

Flux ZnO NPs



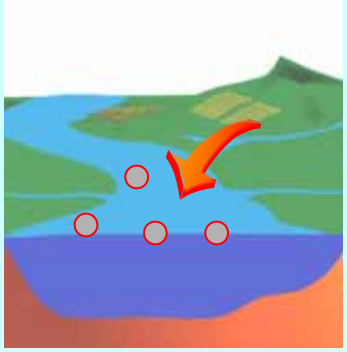
Pourquoi étudier les nanoparticules (NPs) ?

Flux TiO_2 NPs



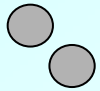
- Dispersion et dégradation dans l'environnement ?
- Compréhension de leur cycle biogéochimique
- Perturbation des cycles naturels ?

Que deviennent les nanoparticules en milieu naturel ?



3 aspects

Nanoparticules

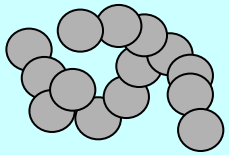


Caractéristiques physico-chimiques

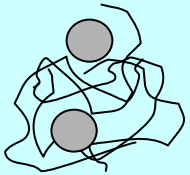
Taille, Forme
Composition,
Structure,
Surface spécifique,
Solubilité (Ks)
Enrobage

Transformations

Agrégation

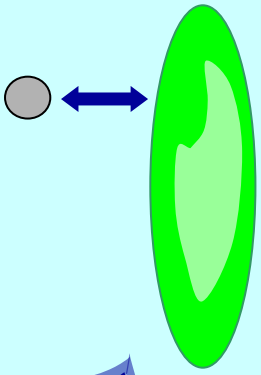


Complexation M.O.



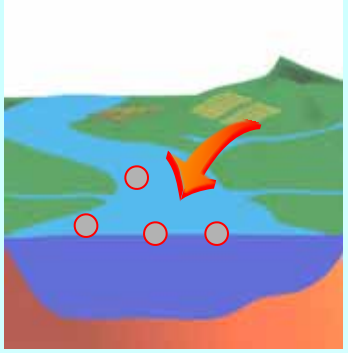
Interactions

Biodisponibilité
Ecotoxicité

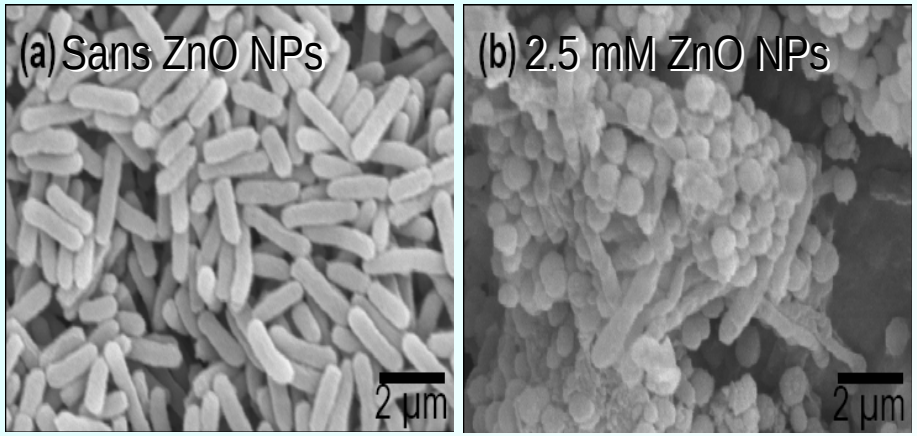


Persistance

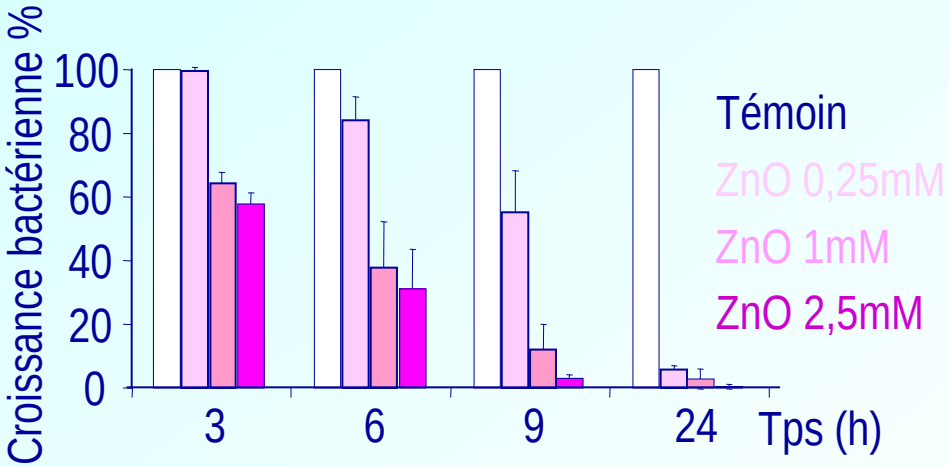
Que deviennent les nanoparticules en milieu naturel ?



Impact écotoxicologique ?



NPs ZnO/Escherichia Coli/Eau de Seine

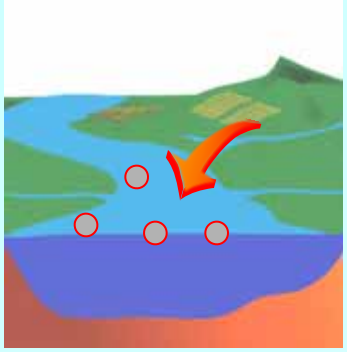


Effet bactéricide :

ZnO NPs ou Zn dissous ?

Siron et al., Environ. Chem., subm.

Que deviennent les nanoparticules en milieu naturel ?



3 aspects

Nanoparticules

Caractéristiques physico-chimiques

Taille, Forme
Composition,
Structure,
Surface spécifique,
Solubilité (Ks)
Enrobage

Transformations

Agrégation

Complexation M.O.

Interactions

Biodisponibilité

Persistance

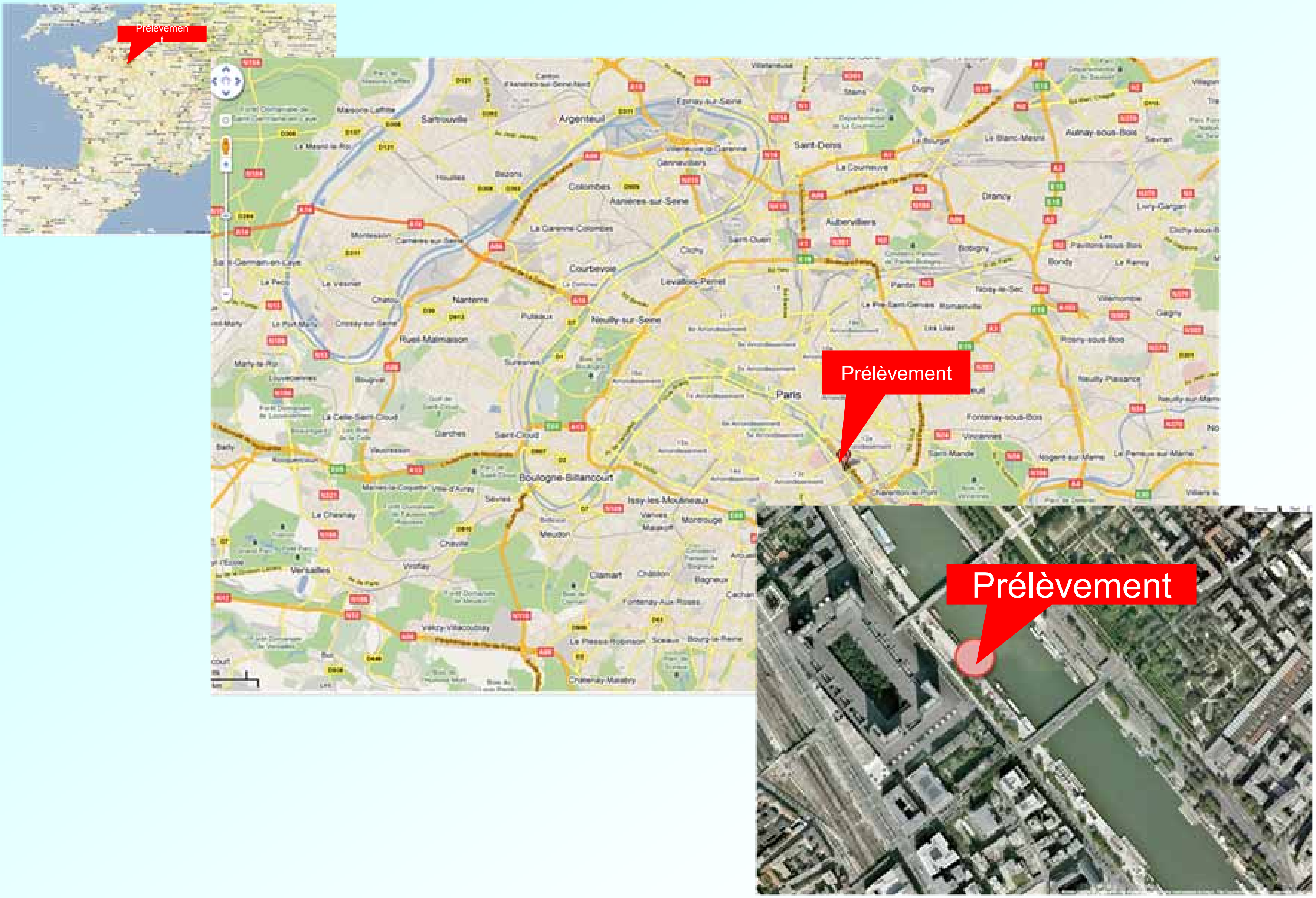
Résultats contradictoires

Etudes intégrées

- Solubilité/stabilité dans les eaux naturelles ?
- Impact de l'enrobage organique sur cette stabilité ?

Sivry et al., GCA (73), A1232-A1232

Milieu naturel : *eau de Seine*



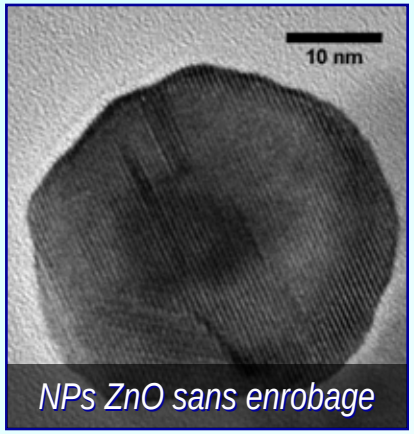
Caractérisation des NPs

Choix des nanoparticules

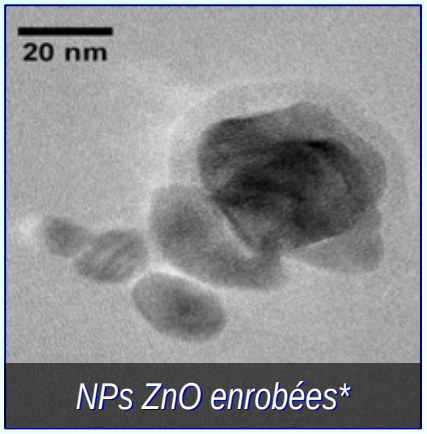
- industrielles : grandes quantités produites/utilisées
- laboratoire : mieux contrôlées
- ZnO, TiO_2 (cosmétiques…), CdS/CdSe (imagerie médicale…)

ZnO NPs neuves

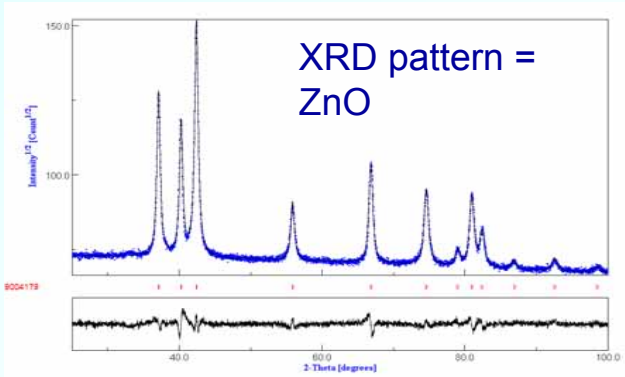
- 20 ± 2 nm (TEM, DLS); 38 m^2/g (N_2-BET)
- $Zn(OH)_2$ à la surface : 1.5 nm d'épaisseur (XPS)

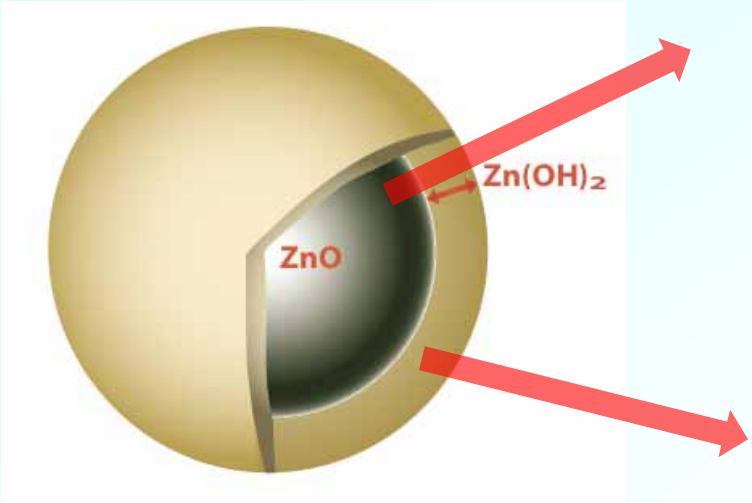


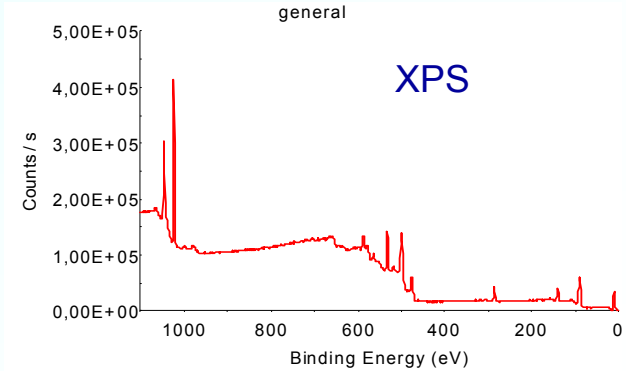
NPs ZnO sans enrobage



NPs ZnO enrobées*

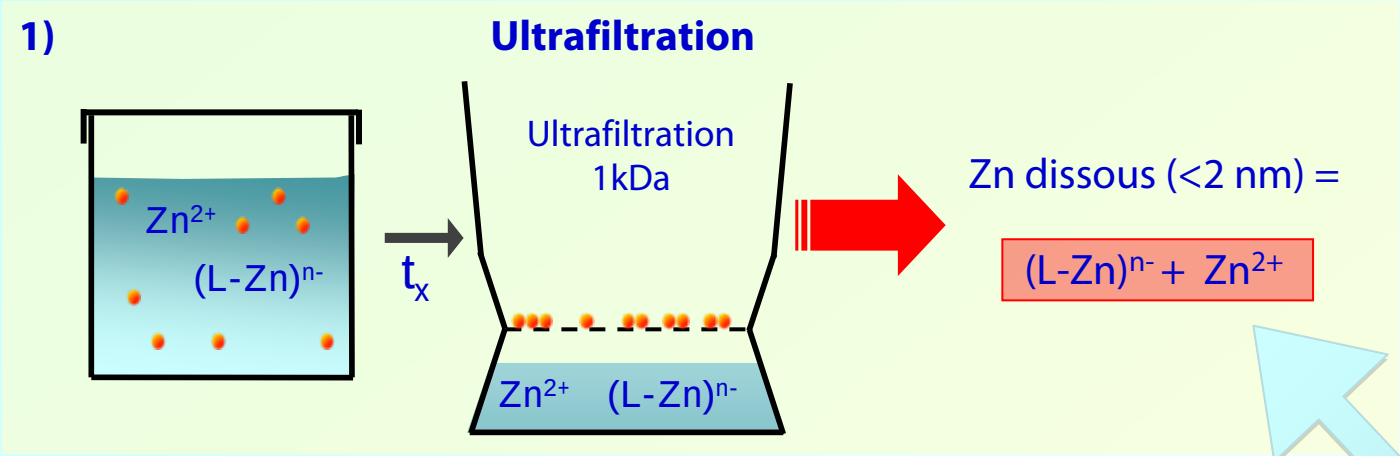






*C12-15 Alkyl Benzoate ; Polyhydroxystearic Acid ; Triethoxycaprylylsilane

Solubilité des NPs : méthodes

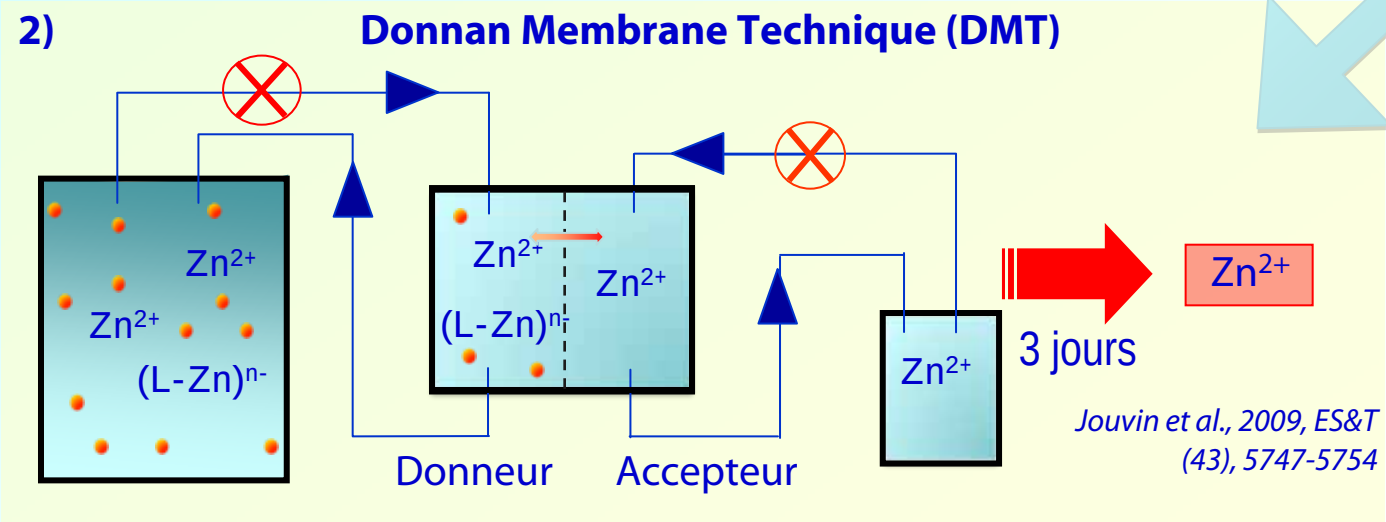


✗ 2.5 mM NPs ZnO

✗ 250 mL eau de Seine

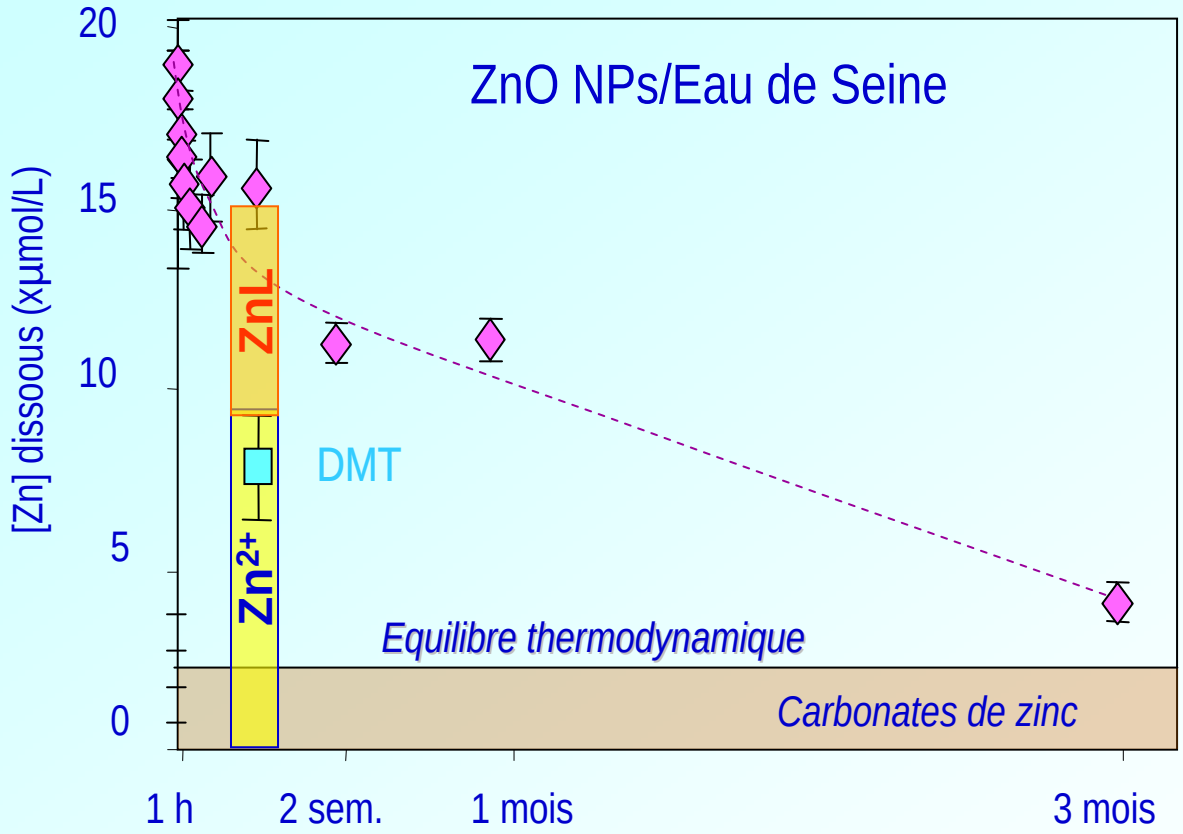
✗ pH 7,6 – 8,3

Comparaison (modélisation)



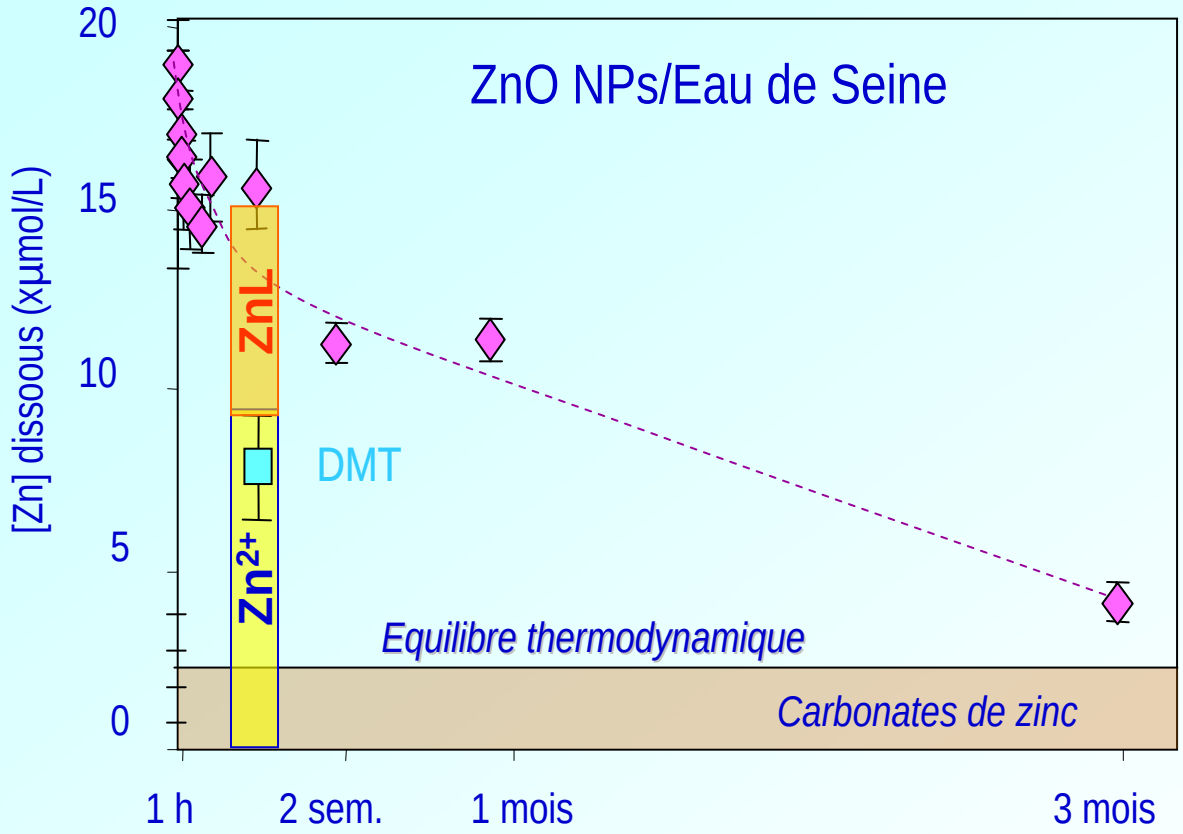
Jouvin et al., 2009, ES&T (43), 5747-5754

Solubilité des NPs : l'importance de la spéciation



- Méthode UF/DMT validée
- A t = 16h, sursaturation en $Zn_{dissous}$ / Hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) et Smithsonite ($ZnCO_3$) (Visual MinteQ)
- Etat stationnaire après 3 mois

Solubilité des NPs : l'importance de la spéciation

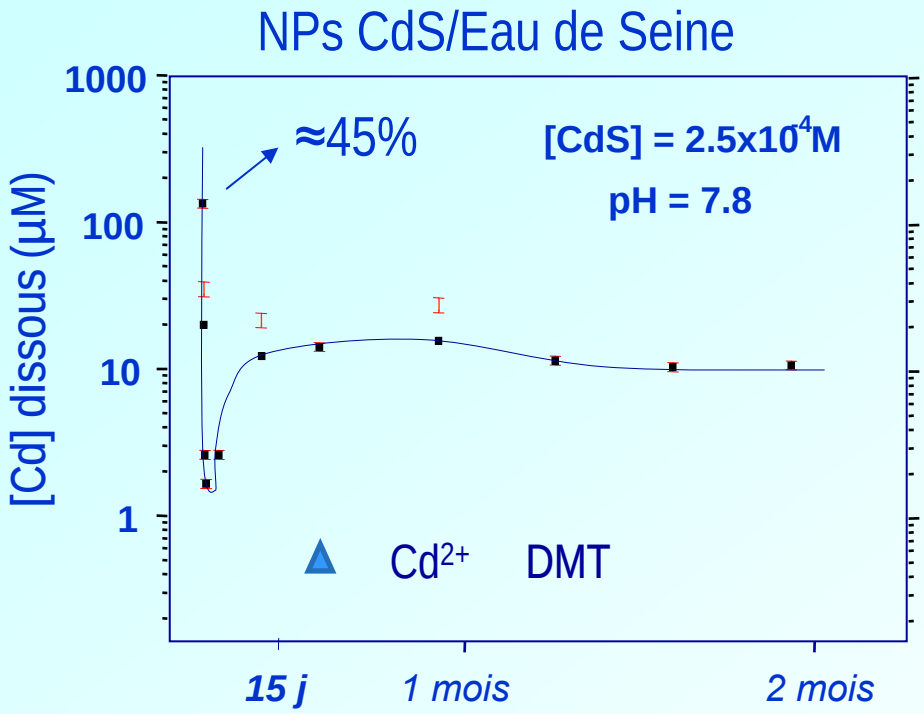


Modèle thermodynamique (*Visual MinteQ):* log Ks *ZnO* < log Ks *ZnO NPs* < log Ks *Zn(OH)*$_2$

11.23 < 11.54 < 12.47

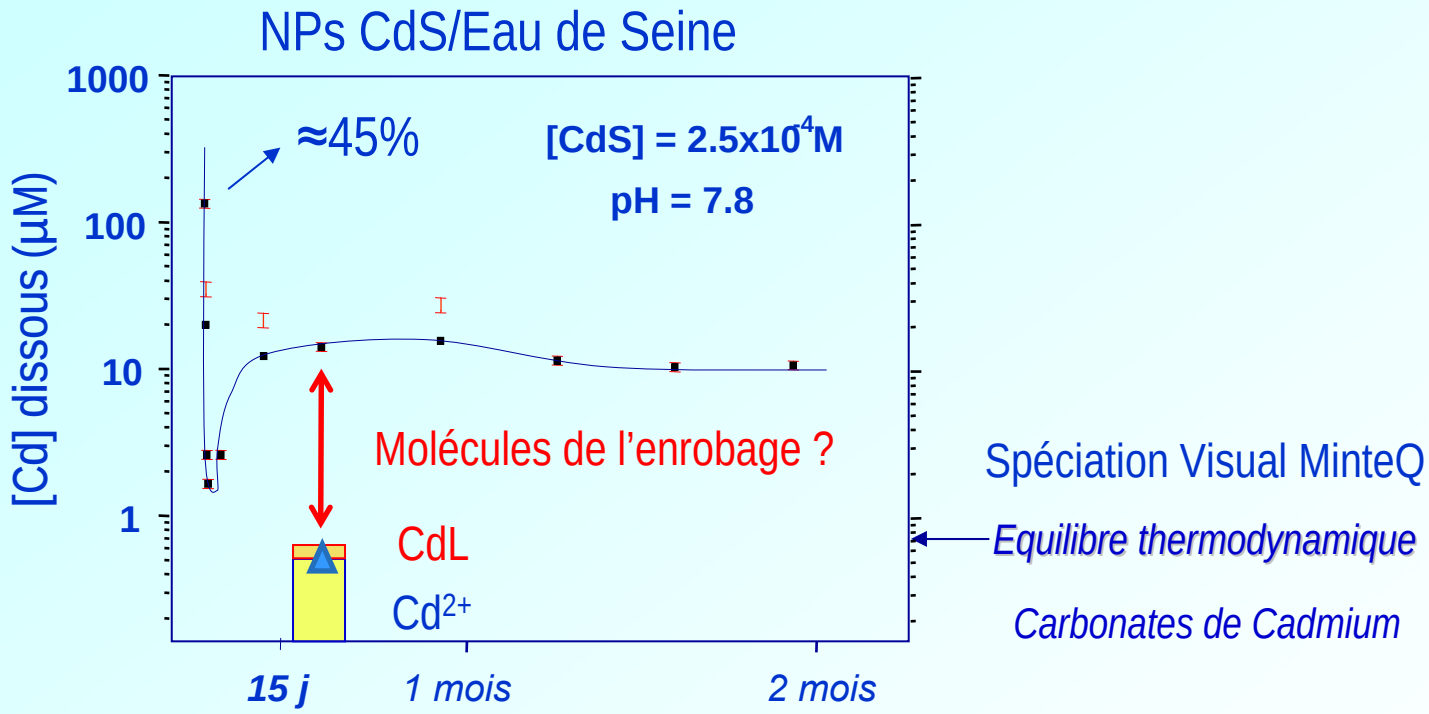
- *Dissolution de ZnO encapsulées dans Zn(OH)*$_2$ *(XPS) ?*
- *"Effet nano" = ZnO avec Ks plus élevées ?*

Solubilité des NPs : CdS



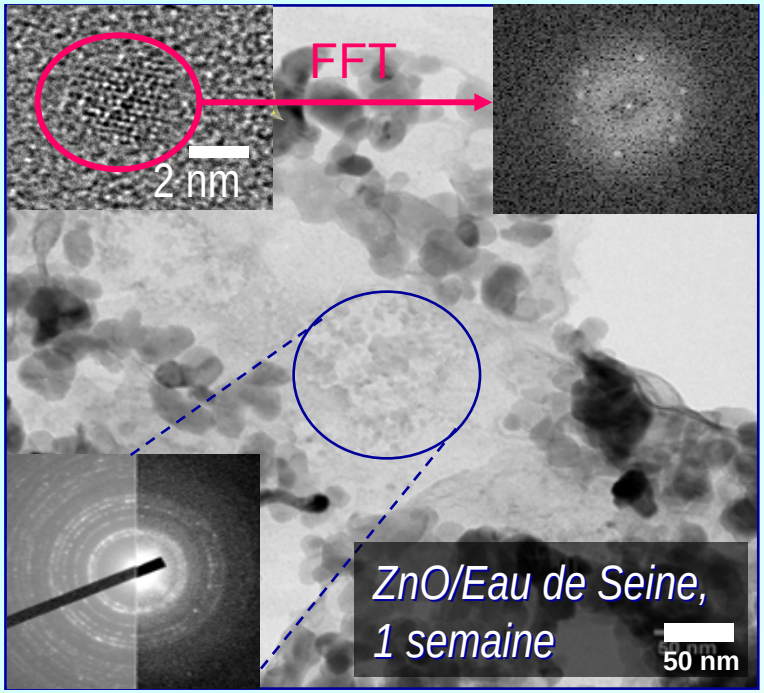
Solubilité de CdS NPs, à l'état stationnaire = 12 µM, après 48 h

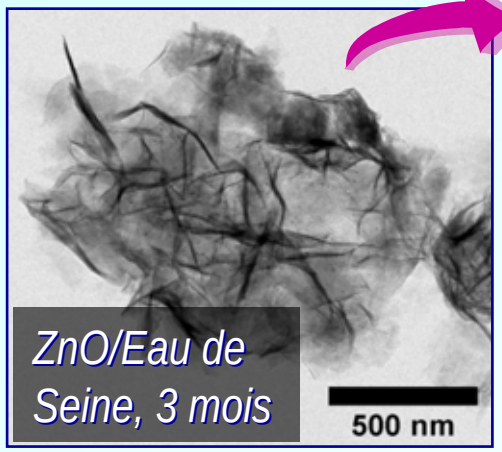
Solubilité des NPs : CdS

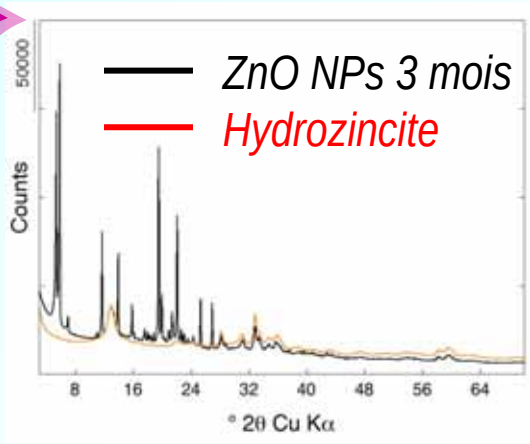


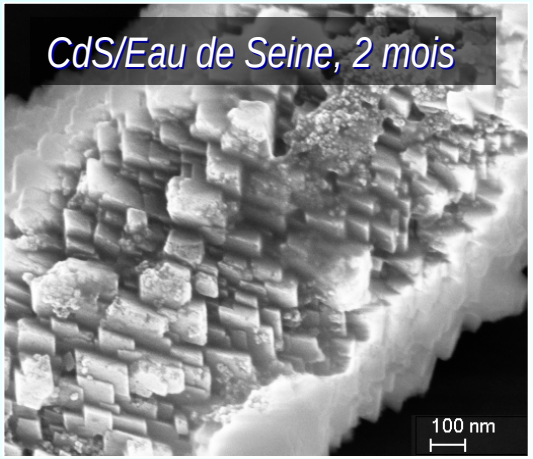
- Solubilité de CdS NPs, à l'état stationnaire = 12 µM, après 48 h
- Modélisation : décalage théorie/mesure
- A t = 1h, sursaturation/phases secondaires (carbonates de cadmium)

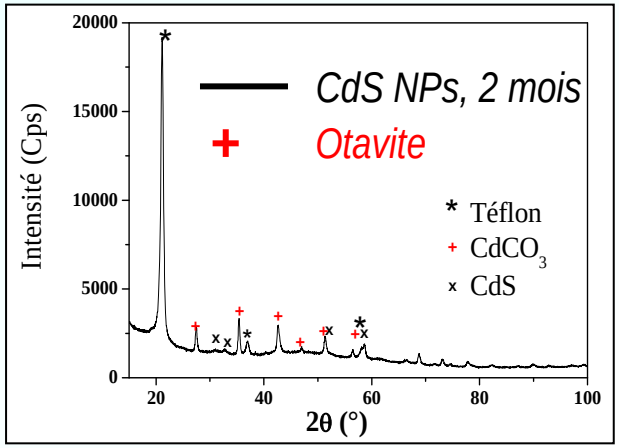
Caractérisation des phases secondaires



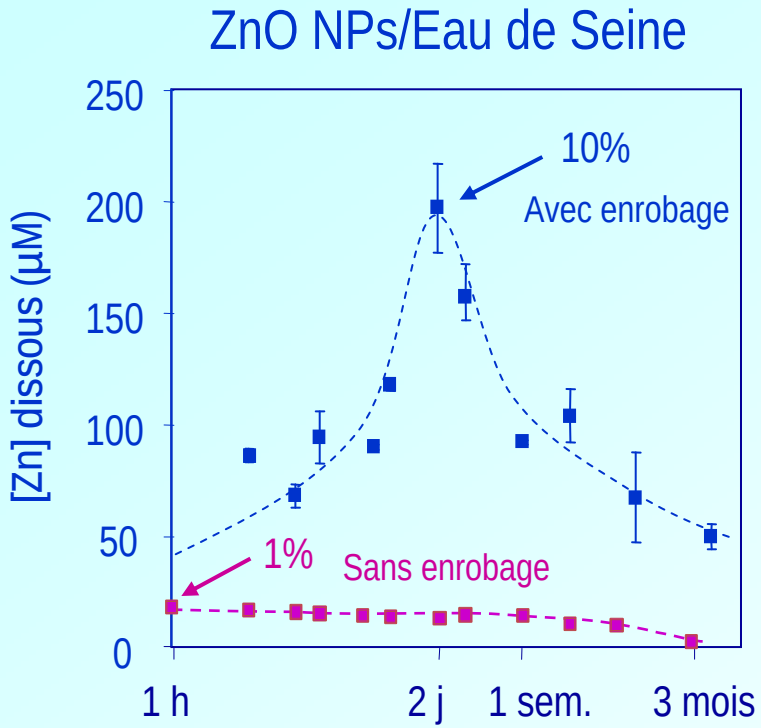


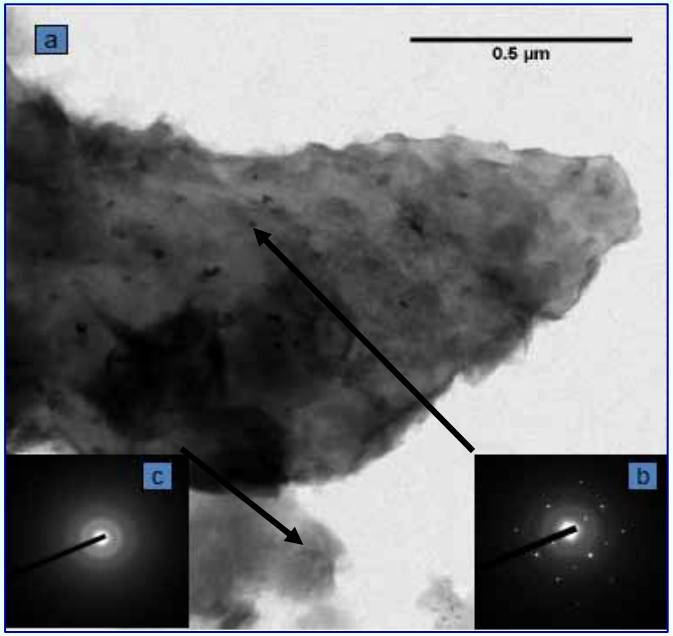






Solubilité des NPs : impact de l'enrobage





- *10 fois plus de Zn dissous si NPs enrobées*
- *Dissolution des NPs enrobées plus rapide pendant les premières 48h*
- *Complexation de Zn^{2+} par molécules organiques issues de la dissolution de l'enrobage ?* (≈80% du zinc est complexé)
- Après 48h : précipitation de phases secondaires

Conclusion/Perspectives

- Meilleure compréhension du comportement des NPs en milieu naturel
- Méthodologie : études de solubilité des NPs doivent inclurent la spéciation des phases solides ET liquides (UF + DMT + ISE…)
- Dissolution NPs

  ZnO ≈1% max dissous eau de Seine

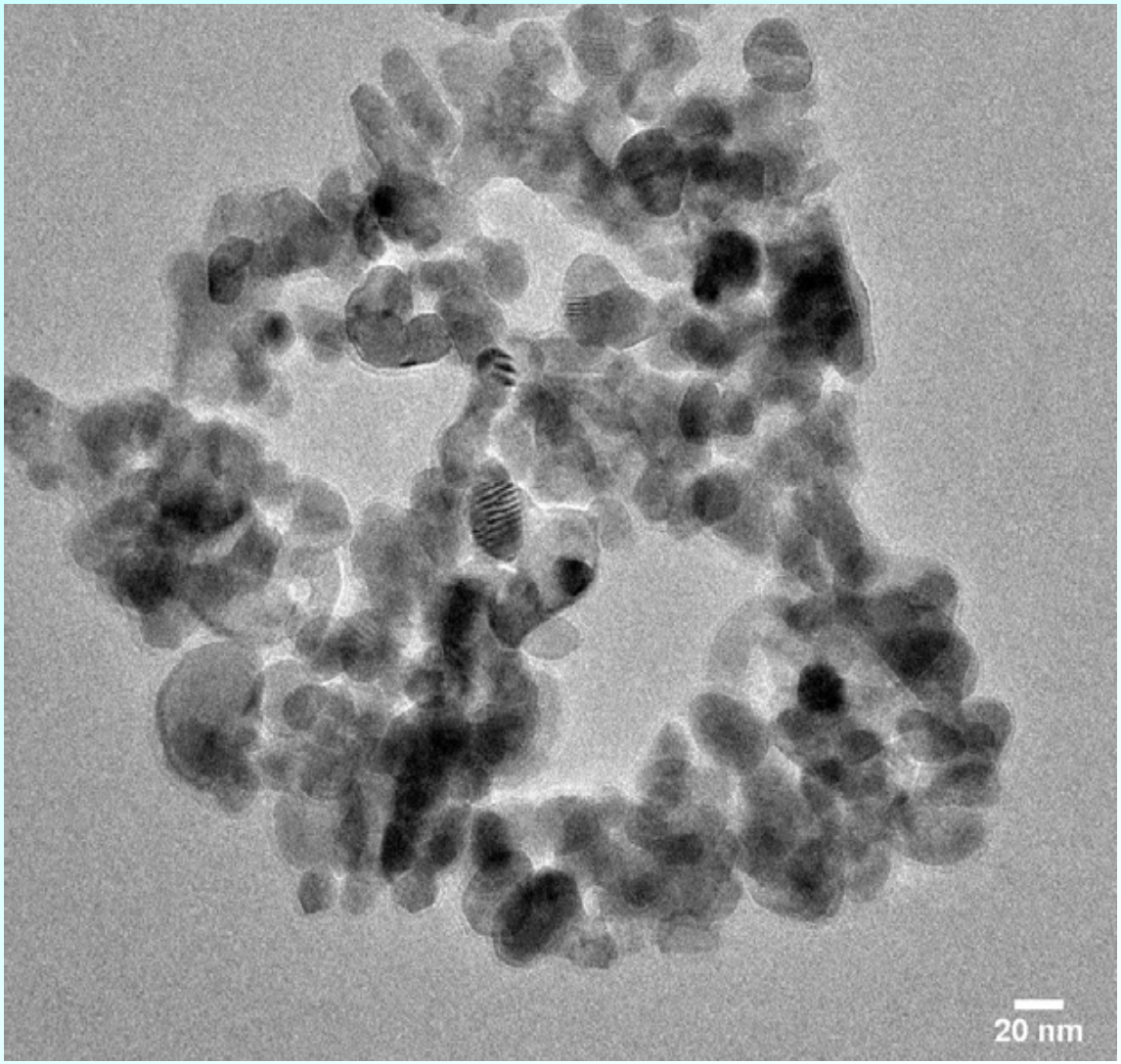
  CdS ≈ 45% max dissous eau de Seine

  TiO_2 < 0.1% max dissous eau de Seine

- Séquence de solubilité des NPs en rivières : CdS >ZnO>>TiO_2

- Rôle de l'enrobage ?
- Systèmes ouverts vs systèmes fermés ?
- Impact des concentrations expérimentales ?
- Effet de la taille sur produit de solubilité (Ks) des NPs ?

Merci pour votre attention



Alexandre Gélabert, Zyed Beji, Valérie Siron, Assia Akrout, Lynda Ould Bouali, Farid Juillot, Roselyne Ferrari, Nicolas Menguy, Marc F. Benedetti

Sponsored by **AFSSET**