



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2015

TITRE du SUJET : Caractérisation et quantification métrologique de nano-objets d'origine anthropique et naturelle en Ile de France

Directeur (trice) : **Benedetti Marc, Pr, benedetti@ipgp.fr**

Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) : **Fisicaro, Paola, fonction CR, paola.fisicaro@lne.fr**

Equipe d'accueil : à préciser et supprimer la ligne inutile

IPGP- Equipe de Géochimie des Eaux – UMR7154

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission, ou contrat DIM IDF Analytics**

Plus de renseignement voir : <http://ed560.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale

L'objectif du projet est de développer une approche expérimentale basée sur deux techniques innovantes et prometteuses (asymmetric flow-field flow fractionation; A4F et *single particule* associée à la spectrométrie de masse à plasma induit ; sp-ICPMS) permettant de détecter la présence de NPs dans les échantillons environnementaux et de caractériser leurs propriétés structurales et chimiques. Ces approches méthodologiques contribueront au développement d'outils analytiques capables de distinguer entre NPs d'origine naturelle et manufacturée. Trois types de NPs seront étudiés, Ag et CeO₂, qui représentent des traceurs de l'activité anthropique, et TiO₂, qui peut avoir une origine à la fois naturelle et manufacturée.

Les nanoparticules (NPs) manufacturées sont définies comme des matériaux d'origine anthropique de taille inférieure à 100 nm dans au moins une de leur dimension. Elles peuvent se trouver sous forme individuelle, agglomérées voire agrégées. Leur petite taille leur confère des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications industrielles ou médicales. Ainsi, les nanomatériaux entrent désormais dans la composition de nombreux produits de consommation courante et sont également susceptibles d'être utilisés pour des procédés environnementaux. De ce fait, il apparaît inévitable que ces matériaux se retrouvent dans l'environnement, et notamment dans les eaux et les sédiments, au même titre que les NPs naturelles issues de l'érosion des roches et des sols.

Le défi est donc de pouvoir les détecter et pouvoir quantifier leur concentration voire de les différencier des NPs naturelles de même nature (i.e. TiO₂ ou CeO₂). En effet, il y a très peu d'études sur la présence de NPs manufacturées dans les eaux naturelles, due aux manques de méthodes analytiques capables de détecter, quantifier et différencier (naturelle vs anthropique) le large spectre de NPs aux faibles concentrations attendues dans les milieux aquatiques (*Piccinno et al., 2012*). Actuellement, les rares efforts ont portés essentiellement sur les nanoparticules organiques ou sur leur stabilité ou sur les processus de transport à l'échelle du laboratoire dans des milieux modèles. De surcroit, les concentrations dans ces expériences sont telles qu'elles permettent la mise en œuvre

de techniques analytiques aux limites de détections élevées, qui ne sont donc pas compatibles avec les concentrations attendues dans le milieu naturel.

La diversité tant structurale que chimique des nanoparticules, la complexité des milieux environnementaux susceptibles de contenir simultanément des nano-objets de diverses origines anthropiques et naturelles et les faibles concentrations attendues constituent un triple challenge d'un point de vue analytique (*Farré et al., 2011 ; Feirreira da Silva, 2011*). Outre la quantification, la caractérisation des NPs dans l'environnement doit traiter à la fois de leur forme, taille, distribution en taille, structure et composition chimique. Il s'agit donc d'un processus bien plus complexe que celui du dosage d'une espèce dissoute. La caractérisation des NPs doit prendre en compte l'intégralité de la chaîne analytique: pré-concentration, concentration, séparation, détection (*Weinberg et al., 2011*), chacune de ces étapes se révèle être délicate. En effet, les NPs ne se comportent pas comme des particules traditionnelles et les procédures d'échantillonnage et de concentration en modifiant les propriétés physico-chimique des milieux, sont susceptibles de modifier les structures primaires des objets (séparation d'agglomérats ou au contraire agglomération, dissolution). Par ailleurs, la démarche pour différencier les NPs naturelles des NPs manufacturées doit intégrer plusieurs outils permettant de répondre à la fois au questionnement de composition chimique, de forme et de structure. Pour lever les verrous analytiques posés par la détection et la quantification de nanoparticules manufacturées dans l'environnement et notamment dans les milieux aquatiques, la démarche proposée consiste en une mise en œuvre séquentielle et combinée d'outils et de méthodes: comptage de particules par la méthode *single particule* associée à la spectrométrie de masse à plasma induit (sp-ICPMS), et utilisation de techniques de séparation comme le fractionnement asymétrique par couplage flux-force (asymmetric flow-field flow fractionation; A4F) (*Hassellöv et al 2008*).

Le projet de thèse explorera l'approche analytique de la détection de NPs naturelles et manufacturées dans des échantillons environnementaux. Trois sous bassins versants de petite taille (ha) représentatifs de l'utilisation des sols en Ile de France (forestier, agricole, et urbain) sont échantillonné par l'IPG tous les deux mois depuis 2013. Les résultats préliminaires sur les caractéristiques biogéochimique de ces sous bassins montrent qu'ils sont différents (concentrations en métaux lourds, qualité de la matière organique, quantité de particules en suspension) et il est donc envisageable de détecter des NPs d'origine naturelle et anthropique notamment pour le bassin versant urbain. Nous nous intéresserons donc dans ce projet à la détection des NPs dans les eaux de ces trois sous bassin caractéristiques et tenteront de différencier les objets anthropiques des naturels soit par leur composition chimique soit par des indicateurs de forme ou structure.

Les paramètres suivants seront étudiés : la taille, la composition chimique élémentaire et notamment les rapports d'éléments qui peuvent être différent entre un objet naturel et manufacturé, la morphologie et la présence d'un enrobage. Des systèmes modèles seront initialement étudiés en utilisant des matériaux de référence disponibles sur le marché et des NPs manufacturées préparées à façon par notre partenaire Insta Paristech..