



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



PROPOSITION DE THÈSE – ANNÉE UNIVERSITAIRE 2013-2014

Encadrant(s) BRGM : H.Pauwels et X. Bourrat **Direction / Unité :** LAB

Laboratoire d'accueil (A, acquis, P, prévu): Equipe Géochimie des eaux- IPGP-Univ. Paris Diderot Sorbonne Paris Cité UMR 7154 (A)

Nom du directeur de thèse (contacté / prévu): Marc Benedetti (C)/A Gelabert/Y Sivry

Titre de la thèse :

Détection et quantification de nanomatériaux dans les eaux naturelles par une approche intégrée multi outils

Contexte (état de l'art, problématique scientifique, résultats attendus)

Les nanoparticules (NPs) manufacturées sont définies comme des matériaux d'origine anthropique de taille inférieure à 100nm dans au moins une de leur dimension. Elles peuvent être sphériques, tubulaires, aciculaires ou de forme irrégulière, organiques ou inorganiques (ex :métalliques, oxydes), amorphes ou bien cristallisées. Par ailleurs, elles peuvent se trouver sous forme individuelle, agglomérées ou d'agrégats. 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 (ex : traitement d'eau). **De ce fait, il apparaît inévitable que ces matériaux se retrouvent dans l'environnement et notamment dans les eaux et les sédiments, créant alors le besoin de les détecter et de quantifier leur concentration.**

L'utilisation accrue de nanomatériaux a suscité un intérêt pour l'étude et leur comportement et leur devenir dans l'environnement, leur impact éco-toxicologiques et leurs effets sur la santé (je te mets à la fin deux refs de nos travaux sur les nano). **Cependant, il y a très peu d'études sur leur présence dans les eaux naturelles, et particulièrement à cause de l'absence de méthodes analytiques capables de détecter et quantifier le large spectre de nanoparticules aux faibles concentrations attendues dans les milieux aquatiques (Piccinno et al.,2012).** Actuellement, les rares efforts ont portés essentiellement sur les nanoparticules organiques (). Du fait de cette absence de techniques analytiques, les études à vocation environnementale, étudiant la stabilité ou les processus de transport restent essentiellement confinées à l'échelle du laboratoire dans des milieux modèles (tu peux cité un de nos papiers). De surcroit, les concentrations dans ces expériences sont telles qu'elles permettent la mise en oeuvre de techniques analytiques aux limites de détections élevées qui ne sont pas 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 une quantification, la chimie analytique des nanoparticules dans l'environnement doit traiter à la fois de la forme, de la structure et la composition chimique des objets. Il s'agit donc d'un processus plus complexe que celui du dosage d'une « vraie » espèce dissoute. La détection des nanoparticules doit considérer l'intégralité de la chaîne analytique: pre-concentration, concentration, séparation, détection (Weinberg et al., 2011). Chacune de ces étapes se révèle être délicate. En effet, les nanoparticules 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'agrégats ou au contraire agrégation, agglomération, dissolution). Par ailleurs, la démarche 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 oeuvre séquentielle et combinée d'outils et de méthodes depuis le traitement (filtration, ultrafiltration) jusqu'à l'analyse élémentaires (par ex : ICP-MS, comptage de particules par ICP-MS) et l'imagerie (par ex : MEB ou MET) en passant par les techniques de séparation (par ex Fractionnement par flux force FFF (veux tu une ref ? Hassellöv et al 2008)



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



Le projet de thèse explorera l'approche analytique de la détection de nanomatériaux manufacturés dans les échantillons environnementaux, depuis la pré-concentration à partir d'un échantillon jusqu'à la caractérisation (chimie, structure, forme). Il s'intéressera plus particulièrement aux échantillons aqueux ou aux phases solides en contact direct avec le milieu aqueux jouant un rôle de pré-concentration. Les essais porteront sur deux à trois types de nanoparticules parmi les NPs inorganiques actuellement les plus utilisées: celles d'Ag (bactéricide) et de TiO₂ (cosmétique, crème solaire) auxquelles pourront s'ajouter les NPs de CeO₂ ou de SiO₂. Les techniques de pré-concentration proposées dans la littérature restent assez limitées, il s'agit essentiellement de l'ultrafiltration. Les propriétés des NPs permettent d'envisager d'autres techniques, par exemple l'agrégation préalable à la filtration ou l'utilisation d'échantillonneurs passifs, notamment à base de charbons actifs, qui à notre connaissance n'ont jamais été utilisés pour concentrer des NPs dans un milieu naturel. L'efficacité de l'échantillonnage passif dépendra des propriétés de surface respectives des charbons et des nanoparticules recherchées.

Objectifs et livrables

Ce sujet de thèse propose de développer **une approche expérimentale permettant de détecter la présence de Nanoparticules dans les échantillons environnementaux et de caractériser leurs propriétés structurales et chimiques.**

Il vise plus particulièrement à

- Développer des techniques de pré-concentration, notamment par l'utilisation d'échantillonneurs passifs, tels que des charbons actifs qui seront déployés dans le milieu naturel ;
- Rechercher la présence de NPs de Ag, TiO₂ et éventuellement CeO₂ et SiO₂ dans des échantillons naturels à proximité de sources potentielles de contamination ;
- Comparer les résultats obtenus avec i) les échantillonneurs passifs ii) les traitements appliqués aux échantillons d'eaux après prélèvement et iii) les phases solides en contact direct avec les phases aqueuses ;
- Définir une méthodologie de caractérisation et quantification par la complémentarité des différentes approches de concentration, séparation et caractérisation mises en œuvre.

Intérêt de la collaboration scientifique (spécialités laboratoire, chercheurs...), positionnement par rapport à programmes / axes de recherche nationaux / régionaux...

Très peu d'équipes travaillent sur l'analyse en nanoparticules d'échantillons environnementaux, ainsi le projet de thèse représente un affichage fort sur la thématique de l'impact environnemental des nanotechnologies. Le projet s'appuie sur les compétences et les outils disponibles à la fois de l'équipe de Géochimie des Eaux de l'IPGP et de l'Univ. Paris Diderot et au Laboratoire du BRGM

Le thésard bénéficiera des facilités analytiques pour la séparation des nanoparticules et leur caractérisation disponibles au sein des deux équipes. Les outils disponibles au sein de chaque équipe sont complémentaires et permettent d'aborder la complexité de l'analyse en NPs qui ne serait pas possible avec les seuls outils du BRGM. Il s'agit notamment du

- La 'Flow Field Flow fractionation' et du 'single counting particle' couplés à une ICP-MS HR. Le suivi des NPs dans les différents milieux naturels (eaux de surfaces, solutions de sol), leur détection dans ces matrices complexes se fera par technique Single-Particle ICPMS, tandis que l'agrégation des NPs dans les milieux sera spécifiquement suivie par la technique de Field Flow Fractionation. Cette technique de séparation couplée à l'analyse des compositions isotopiques ICP-MS permettra d'accéder à une caractérisation de la composition élémentaire en fonction de la taille des agrégats incluant potentiellement des NPs. Ainsi, il sera possible d'accéder aux paramètres contrôlant le cycle de vie des NPs dans les milieux naturels à des concentrations aujourd'hui réalistes. Elles permettront aussi de déterminer la validité d'études antérieures à de plus fortes concentrations.
- l'ICP-MS (au BRGM) pour l'analyse chimique élémentaire, le ?
- du MEB-Raman qui est particulièrement intéressant dans ce cas car il permet d'accéder à une information morphologiques (MEB), 2élémentaire (EDS) et structurale (Raman). La cellule cryogénique permettra d'ailleurs de travailler sur des échantillons solides et aqueux après congélation en limitant les modifications de structurales des NPs liées au traitement préalable des échantillons.
- MET et DRX



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



La détection de Nps dans les échantillons naturels d'eaux est un élément clef de la compréhension des phénomènes de migration des NPs dans les sols, les sédiments et des eaux, de la protection des eaux souterraines, ou de l'étude de l'impact des techniques de recharge artificielle sur les eaux souterraines

Profil du candidat (formation, compétences, restrictions) :

- Formation universitaire/écoles d'ingénieur en Géosciences, Géochimie, Environnement.
- Connaissances en géosciences, transport en milieu saturé/insaturé, utilisation de logiciels de modélisation, solides connaissances en minéralogie ou géochimie souhaitées.
- le candidat devra être autonome et rigoureux.
- Très bonne connaissance de l'anglais parlé, lu et écrit est indispensable

Transmission des candidatures (responsable, n° tél, adresse) : benedetti@ipgp.fr