



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



université
**PARIS
DIDEROT**
PARIS 7



Sujet proposé pour un début de contrat en Septembre 2011

TITRE du SUJET : Devenir des nanoparticules dans l'environnement

Directeur (trice) :

BENEDETTI Marc, Pr, benedetti@ipgp.fr

Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) :

GELABERT Alexandre, MCF, gelabert@ipgp.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**

Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale

Les nanoparticules (NPs) minérales fonctionnalisées, produites en quantité importante depuis une dizaine d'années seulement, sont devenues un enjeu majeur de santé publique pour la toxicité qu'elles pourraient engendrer pour les écosystèmes. Des estimations récentes font état d'une augmentation de la production mondiale pouvant atteindre 58000 t/an entre 2011 et 2020. Il apparaît donc inévitable qu'une proportion significative de NPs manufacturées soient disséminées dans les sols et les eaux. Plusieurs études récentes ont estimé les quantités libérées dans l'environnement, révélant l'existence de concentrations potentiellement problématiques pour certaines NPs. Cependant, peu d'études permettent réellement d'évaluer l'impact de ces nouveaux polluants sur l'environnement et la qualité des ressources naturelles.

En particulier, le devenir des NPs au niveau des sols, pourtant le principal puits de contamination, reste à déterminer. Par ailleurs, il s'avère très difficile de prédire le comportement des NPs manufacturées puisque ces objets présentent des propriétés très différentes de celles des matériaux micrométriques correspondants. De plus, ils sont souvent recouverts d'enrobages organiques modifiant leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, sur la base des connaissances concernant le cycle des colloïdes et des métaux traces dans l'environnement, il est à prévoir que le comportement des NPs dans les systèmes naturels sera fortement contrôlé par la composition chimique des milieux aquatiques, la présence de polymères organiques complexants (exopolysaccharides, substances humiques), et les réactions de sorption et précipitation au niveau des interfaces minéral-solution. Ainsi, en amont des études liées à la dynamique de ces objets dans les sols, il

semble essentiel de définir l'évolution de la stabilité des NPs (cinétique de dissolution; agrégation) et la nature des processus aux interfaces mis en jeu lors des interactions NPs/minéraux représentatifs des sols. Ainsi, les deux objectifs principaux de ce projet de thèse sont i) de caractériser les changements dans les propriétés de surface des NPs en fonction de la nature de l'enrobage (synthétique ou naturel), et ii) d'identifier les modes d'interaction entre les NPs et les constituants du sol (minéraux, ligands).

Pour ce faire, les NPs choisies seront d'une part des quantum dots (CdSe-ZnS), très utilisées du fait de leurs propriétés semi-conductrices; et d'autre part des NPs de ZnO, largement employées dans des produits de consommation courante (lotions solaires), impliquant une exposition potentiellement importante de la population à ce type de NPs et probablement une dispersion très large dans l'environnement. Ces différentes NPs seront étudiées encapsulées dans des enrobages organiques présentant des caractéristiques particulières bien définies (cationiques, anioniques ou neutres).

Trois actions principales sont définies pour atteindre les objectifs proposés.

- Celles-ci permettront en premier lieu d'appuyer ce travail sur une approche physico-chimique robuste en effectuant une caractérisation rigoureuse des NPs considérés. Notamment, l'expérience acquise par la communauté scientifique lors de tests de toxicité indique que les paramètres tels que taille, surface spécifique, état d'agrégation, structure cristalline, charge de surface et nature de l'enrobage organique sont des paramètres essentiels pour comprendre, à l'échelle moléculaire, les processus impliquant les NPs.
- Dans un second temps sera prise en compte l'évolution des propriétés des NPs dans les milieux d'interaction. Afin de simuler des systèmes réalistes du point de vue environnemental, la présence de polymères organiques pouvant présenter une affinité importante pour les métaux sera prise en compte dans notre étude (substances humiques et exopolysaccharides bactériens). En particulier, ils présentent des caractéristiques physico-chimiques qui modifieront les propriétés surfaciques des NPs avec lesquels ils interagissent. Dans ce cadre, la modification de l'état d'agrégation et l'évolution de la solubilité des NPs seront mesurés en fonction de la nature des interactions entre les enrobages synthétiques et les colloïdes organiques naturels présents dans les milieux d'interaction, afin de comprendre quels sont les liens existants entre l'état de surface et stabilité des NPs en solution.
- Enfin, ces expériences permettront de définir la nature des processus et évaluer les cinétiques qui gouvernent l'attachement des NPs au niveau des interfaces minéral-solution. Deux substrats de charges opposées et représentatifs des sols naturels seront utilisés : un mica, phyllosilicate qui présente une charge négative à pH neutre, et un oxy-hydroxyde de fer (goethite) qui présente une charge de surface positive. Deux types d'expériences seront ensuite définies : 1) expositions de NPs sur des surfaces orientées de mica seul puis de mica recouvert d'un assemblage de goethite précipitée; et 2) expositions de NPs sur des poudres de goethite en

suspension dans des réacteurs fermés. Les substrats minéraux utilisés seront préalablement conditionnés ou non avec des colloïdes organiques naturels pour simuler des conditions de sol plus réalistes. Différentes techniques d'analyse (AFM, MET, modélisation thermodynamique par exemple) permettront alors d'accéder aux dynamiques et aux paramètres de sorption des NPs sur les surfaces minérales (densités de sites, constantes conditionnelles de complexation). L'impact de la nature des enrobages organique et/ou des polymères naturels sur les modes d'interaction NPs/minéraux sera alors particulièrement étudié afin d'extraire des comportements systématiques en fonction des types d'enrobage.

Les résultats attendus permettront de fournir une description quantitative des processus en jeu lors des interactions entre NPs et surfaces minérales. De plus, la réussite de cette thèse est fondamentale car elle se situe en amont de multiples champs disciplinaires en amenant des réponses quand au devenir et aux transformations des NPs dans les milieux naturels. Ainsi, cette étude touchera à la fois les travaux portant sur les transferts de polluants (géochimie), que les recherches relatives aux impacts de toxiques sur les écosystèmes (écotoxicologie), ou encore les modes d'interaction NPs/cellules vivantes dans l'environnement (biologie). Enfin, elle permettra de fournir une méthodologie validée pour l'analyse physico-chimique des NPs en conditions naturelles. Cette thèse est demandée sur une thématique développée dans un projet CNRS-INSUEC2CO appelé NanoSOL financé (à hauteur de 17 k€ pour la première année). Ainsi, la majeure partie de l'environnement financier de la thèse sera pris en charge par le projet NanoSOL.

Etant donné la forte composante analytique et expérimentale de ce sujet, un profil d'étudiant orienté « chimie » est souhaité.