

# Déchets et nanomatériaux

## Valorisation, dépollution, impacts environnementaux et toxicologiques

Emmanuel Doelsch, Mélanie Auffan, Jean-Yves Bottero, Perrine Chaurand, Samuel Legros, Clément Levard, Armand Masion et Jérôme Rose

- Résumé** Les modes de vie, de consommation, de production industrielle et agricole de nos sociétés impactent les environnements de surface (eau, sol, atmosphère). Parmi ces impacts, nous nous intéressons à la dissémination de polluants métalliques, la production sans cesse croissante de déchets et l'utilisation industrielle récente et croissante de nouveaux matériaux : les nanoparticules. Pour relever ce défi scientifique, il est indispensable de comprendre et d'expliquer le comportement des polluants dans les environnements de surface, notamment en contexte de recyclage de déchets, de décrire les interactions entre organismes vivants et nanoparticules, et de proposer des solutions originales de traitement des pollutions en utilisant notamment les propriétés de surface des nanomatériaux. Le rayonnement synchrotron permet d'accéder à des informations à l'échelle moléculaire et ainsi de décrypter la spéciation des contaminants souvent présents à l'état de trace dans des échantillons hétérogènes.
- Mots-clés** **Spéciation, contaminant, nanomatériaux, toxicité, dépollution, environnement, spectroscopie, rayonnement synchrotron.**
- Abstract** **Waste, pollutants and nanomaterials: recovery, depollution, environmental and toxicological impacts**  
The lifestyles, consumption patterns and industrial and agricultural methods of our societies have an impact on surface environments (water, soil, atmosphere). Of those impacts, we focus on studying the dissemination of metallic pollutants, the ever-increasing waste production, and the recent and growing industrial use of new materials: nanoparticles. In order to take up this scientific challenge, it is essential to understand and explain the behaviour of pollutants in surface environments, notably in a context of waste recycling, to describe interactions between living organisms and nanoparticles and to propose novel solutions for pollution treatments, using for example the surface properties of nanoparticles. Synchrotron radiation is a major and essential tool to unlock the knowledge we are lacking. It allows to access to information on a molecular scale and thereby decipher the speciation of contaminants.
- Keywords** **Speciation, contaminant, nanomaterials, toxicity, depollution, environment, spectroscopy, synchrotron radiation.**

Les modes de vie, de production industrielle et agricole, de consommation de nos sociétés, au Nord comme au Sud, impactent durablement les environnements de surface (eau, sol, atmosphère) comme en témoigne le récent rapport du Programme des Nations unies pour l'environnement (GEO<sub>4</sub>). Ces pressions anthropiques se traduisent, entre autres, par la dissémination de polluants (métaux, aérosols, radionucléides, contaminants organiques...), la production sans cesse croissante de déchets (urbains, agricoles, industriels, nucléaires...), et l'utilisation industrielle récente et croissante de nouveaux matériaux issus des nanotechnologies et utilisant des nanomatériaux, dont le cycle de vie et la toxicité doivent être évalués.

L'altération de l'environnement à l'échelle de la planète est donc une préoccupation majeure que nous étudions à travers différents axes de recherche. Pour tenter d'évaluer les impacts de ces matériaux, déchets et polluants et limiter leurs effets, nous proposons d'étudier (i) les mécanismes de dispersion dans les différents compartiments de surface (eau, sol, atmosphère) et (ii) la réactivité des polluants au contact du vivant. Nous cherchons également à développer

des procédés innovants pour minimiser l'impact des déchets sur l'homme et l'environnement, traiter les pollutions et contribuer ainsi à la protection des milieux fragiles.

Pour cela, nous nous appuyons sur l'étude des propriétés physico-chimiques et cristallographiques des déchets, polluants et nanomatériaux. En développant une approche pluridisciplinaire (physico-chimie, géochimie, toxicologie...), nous étudions les mécanismes bio-physico-chimiques à différentes échelles spatiotemporelles : de la molécule au bassin versant, et de la seconde à l'année.

Cet article de synthèse de travaux récents conduits au sein du groupe aborde successivement la valorisation et la gestion des déchets, l'exposition et la réactivité des nanomatériaux au contact du vivant, et enfin les applications environnementales et le comportement d'un analogue naturel des nanomatériaux.

L'un des points communs des travaux décrits dans les paragraphes suivants concerne l'étude de la spéciation des éléments traces métalliques (ETM) ou des nanomatériaux. Pour étudier la spéciation, plus de 200 techniques sont actuellement disponibles. Les extractions chimiques

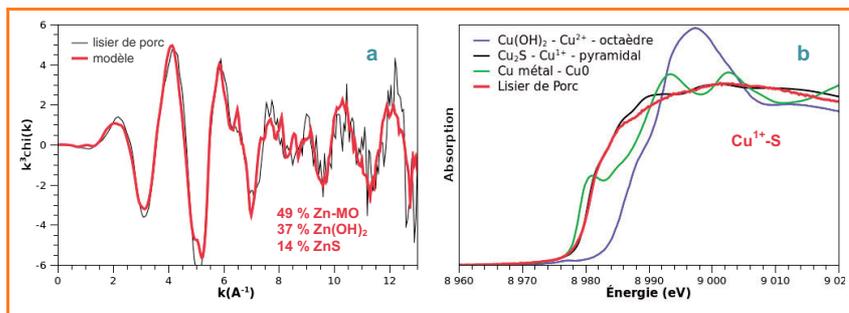


Figure 2 - a) Comparaison du spectre EXAFS au seuil K-Zn d'un lisier de porc (trait noir) avec le signal calculé obtenu par combinaison linéaire de spectres EXAFS de composés de référence (Zn-MO, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnS) (trait rouge) (échelle arbitraire). Zn-MO : Zn lié à de la matière organique. b) Comparaison des spectres XANES au seuil K-Cu de trois références et du lisier de porc.

séquentielles sont, par exemple, communément utilisées pour étudier la spéciation des ETM dans les sols, les sédiments ou les déchets. Ces méthodes peu onéreuses sont faciles à mettre en œuvre et offrent une bonne reproductibilité. Toutefois, des problèmes de non-sélectivité des réactifs ou de réadsorption des éléments après leur extraction sont fréquemment reportés et limitent donc les conclusions de telles approches.

À l'opposé, les méthodes spectroscopiques basées sur l'utilisation du rayonnement synchrotron sont actuellement les techniques les plus puissantes et les plus précises pour décrire la spéciation des éléments présents à l'état de trace dans des matrices complexes. Nous montrerons dans les exemples suivants que les techniques d'absorption des rayons X permettent de décrire l'environnement chimique local d'un atome cible, et ainsi de mieux appréhender le comportement des polluants et ses interactions avec les différents compartiments de la géosphère.

## Valorisation et gestion des déchets

### Recyclage agricole des déchets

D'après l'Organisation de l'alimentation et de l'agriculture des Nations unies (FAO), la production annuelle de porcs est passée de 831 millions d'animaux en 1997 à 990 millions en 2007. Cette augmentation de 19 % est corrélée avec une très forte augmentation de la production des lisiers de porc. À titre

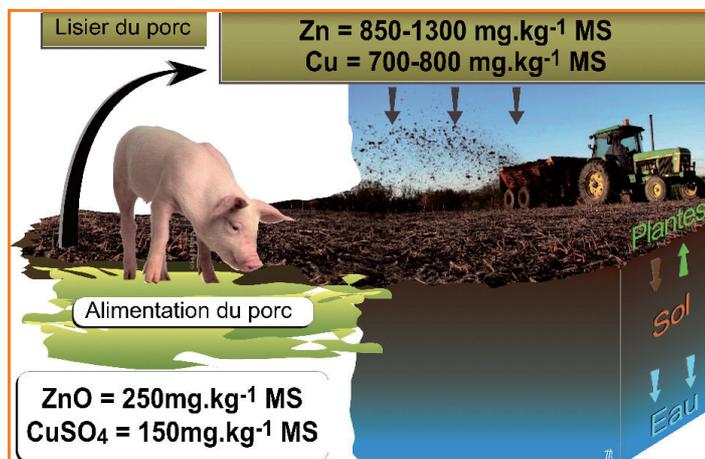


Figure 1 - Concentrations moyennes en cuivre et zinc de l'alimentation des porcs (stade engraissement) et des lisiers de porc épandus en France (MS : matière sèche).

d'exemple, l'élevage porcin français (14 millions d'animaux/an) génère environ 24 millions de tonnes de lisiers de porc par an. Afin d'assurer à notre société un développement durable, il est donc impératif de trouver des solutions de gestion des déchets organiques tels que les lisiers. Parmi les solutions disponibles actuellement, le recyclage agricole permet de valoriser ces déchets en bénéficiant de leur valeur fertilisante (les lisiers de porc sont riches en azote, phosphore et potassium qui sont des éléments indispensables au développement des cultures). Mais ces lisiers contiennent également des éléments traces métalliques et plusieurs auteurs ont mis en évidence une contamination des sols cultivés en cuivre et zinc suite à l'apport de ces lisiers. Ces deux éléments sont en effet présents en quantité importante dans les lisiers car ils sont ajoutés à la nourriture des animaux pour leurs propriétés d'amélioration de la croissance (Cu) et antibiotiques (Zn) (figure 1).

Afin de déterminer précisément l'impact de l'épandage des lisiers de porc, il est donc essentiel d'étudier la spéciation des ETM présents (phase porteuse, coordination, état d'oxydation) afin d'évaluer leur mobilité potentielle et de prédire leur comportement dans l'environnement. Cette spéciation a été déterminée à l'échelle moléculaire grâce à la combinaison de plusieurs techniques de séparation (fractionnement granulométrique) et de caractérisation (spectroscopie d'absorption des rayons X : EXAFS et XANES).

Dans le cas du zinc, l'EXAFS, sensible à la nature et au nombre d'atomes voisins, a permis d'identifier la présence de voisins S et O dans la première sphère de coordination. La spéciation du zinc a pu être décrite par un mélange de 49 % de Zn lié à la matière organique, 37 % sous forme d'hydroxyde de Zn (Zn(OH)<sub>2</sub>) et 17 % sous forme de sulfure de Zn (ZnS) (figure 2a) [1]. Dans le cas du cuivre, c'est le XANES qui a été utilisé car il est plus sensible au degré d'oxydation de l'élément étudié. L'étude des spectres confirme que le cuivre se présente très majoritairement sous la forme de sulfure de cuivre (Cu<sub>2</sub>S) et qu'il a un degré d'oxydation +1 (figure 2b) [2].

La présence de ces formes minérales inorganiques peut s'expliquer par leur précipitation en raison des conditions anoxiques (milieu pauvre en oxygène) qui règnent dans une fosse à lisier (potentiel d'oxydoréduction Eh = -150 à -500 mV, pH = 8) et/ou par l'intervention de bactéries sulfato-réductrices qui ont la propriété de faire précipiter notamment des sulfures de zinc. La solubilité des sulfures de cuivre est très faible et principalement gouvernée par le pH du milieu et non par les conditions d'oxydoréduction. Ainsi, l'accumulation de cuivre qui a été observée sur des sols cultivés suite à l'épandage de lisier de porc peut s'expliquer par la très faible solubilité de la phase porteuse du cuivre (Cu<sub>2</sub>S). Aussi à court terme, les risques de lessivage de cuivre vers la nappe phréatique sont faibles. Mais à plus long terme, son accumulation dans les premiers centimètres du sol pourrait affecter la production agricole en raison de problèmes liés à la phytotoxicité des ETM. Les trois formes de zinc décrites dans le lisier de porc (Zn lié à la matière organique, sphalérite et hydroxyde de Zn) sont toutes solubles dans un environnement de surface (milieu aérobie et pH compris entre 5 et 8) et sont donc susceptibles d'affecter la ressource en eau ou les cultures. Afin d'éviter ces éventuels problèmes, une réglementation sur l'épandage des lisiers de porc (qui pourrait être proche de celle qui régit l'épandage des boues d'épuration) semble nécessaire.

## Valorisation de déchets minéraux en génie civil

La réutilisation des déchets industriels comme matières premières secondaires (en substitution de granulats naturels par ex.) ou comme nouveaux matériaux (après transformation) présente un enjeu économique important. La nouvelle réglementation, de plus en plus étendue et contraignante, rend prioritaires les actions de recyclage et de valorisation des déchets afin de limiter leur stockage.

Dans les aciéries, la conversion de la fonte en acier est une opération qui génère des quantités très importantes de résidus : les laitiers d'aciérie de conversion (LAC), qui sont en partie valorisés en tant que granulats artificiels en génie civil. La construction routière en particulier constitue un débouché intéressant pour la réutilisation de ces matériaux – la construction d'un kilomètre d'autoroute et de route utilise respectivement 30 000 et 12 000 t de granulats. Néanmoins, ils contiennent certains éléments dont il faut déterminer le comportement à long terme en fonction des conditions de leur réutilisation (notamment les métaux chrome et vanadium, présents en traces dans les LAC et potentiellement mobiles et toxiques). En effet, le vieillissement et l'altération des matériaux valorisés peuvent s'accompagner du relargage des métaux traces qu'ils contiennent. L'identification, par des techniques de caractérisation multi-échelles, des mécanismes physico-chimiques qui régissent la mobilité et le transfert des éléments au sein de la matrice solide constitue une étape indispensable avant de pouvoir prétendre à une prédiction du comportement à long terme par une approche de modélisation géochimique [3].

Dans le cas des LAC, les expériences d'altération à moyen terme ont montré que le chrome était très peu relargué alors que le vanadium pouvait présenter une certaine mobilité dans des conditions spécifiques d'altération. Ces résultats sont couplés à des mesures de spectroscopie et de microspectroscopie d'absorption X (XAS et  $\mu$ -XANES) aux seuils K-Cr et K-V (le seuil K d'un élément chimique fait référence à l'orbitale 1 s qu'occupait l'électron), et à une approche statistique des microanalyses chimiques réalisées en laboratoire par micro-XRF. Cette approche a permis d'identifier l'évolution de la spéciation du chrome et du vanadium au cours de l'altération des grains de LAC [4-5]. Dans le cas du chrome, les résultats de  $\mu$ -XANES ont montré la formation d'une phase de type spinelle (chromite) dans la zone altérée des grains qui concentre le métal (figure 3). Il s'agit d'une phase très stable dans laquelle le chrome se trouve sous sa forme réduite  $\text{Cr}^{3+}$ , la moins toxique, et n'est pas soumis dans le temps à une oxydation en  $\text{Cr}^{6+}$  (sa forme la plus toxique).

Dans le cas du vanadium, le scénario est différent. En effet, les résultats de XANES et de  $\mu$ -XANES indiquent une oxydation partielle du  $\text{V}^{3+}$  (initialement présent dans les LAC) en  $\text{V}^{5+}$ , plus soluble et plus toxique. Même si certaines phases minérales peuvent fixer le  $\text{V}^{5+}$ , cette évolution de la spéciation du vanadium est dans certaines conditions le moteur de son relargage.

## Exposition et réactivité des nanomatériaux au contact du vivant

Le nombre croissant de produits commercialisés incorporant des nanoparticules (NP) est un fait économique indéniable. Les nanotechnologies touchent des secteurs aussi différents que les communications, l'énergie, l'environnement ou la santé. L'engouement pour les NP manufacturées vient

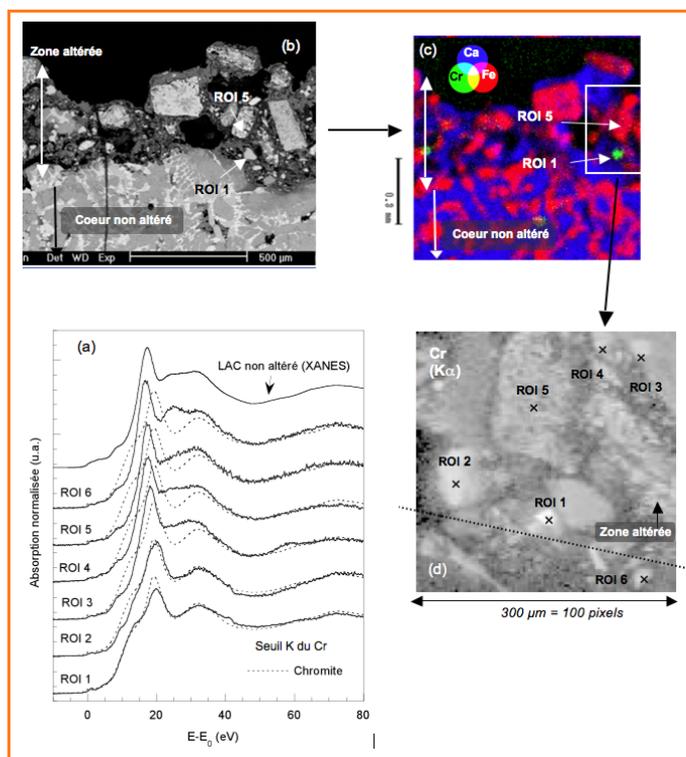


Figure 3 - Microanalyses réalisées sur une section de grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre.

(a) Spectres  $\mu$ -XANES au seuil K-Cr. Les positions du faisceau incident pour chaque spectre (ROI) sont indiquées sur l'image MEB-BSE (b), la carte tricolore (RGB) enregistrée au laboratoire par  $\mu$ -XRF (faisceau de 10  $\mu\text{m}$ , 30 kV, 8 000 s) (c) et la carte de répartition élémentaire (Cr K $\alpha$ ) enregistrée par  $\mu$ -SXRF (6,09 eV, 100 ms/pixel) (d). Ces spectres sont comparés au spectre XANES au seuil K du Cr de la chromite (pointillés) et du laitier LAC non altéré (analyse globale).

du fait qu'elles possèdent des propriétés uniques par rapport aux matériaux macroscopiques. La principale cause de ce changement de propriétés est le rapport surface/volume très élevé. Plus la taille d'une particule diminue, plus le nombre d'atomes se trouvant en surface augmente, et plus l'énergie en surface de ces particules sera élevée. Ce changement de propriétés est au cœur des grandes questions scientifiques actuelles. En effet, il est impossible de faire un simple transfert des connaissances (thermodynamique, physico-chimique...) des réactions se produisant à l'interface microparticules/solution vers celles se produisant à l'interface nanomatériaux/solution. Mais avec des propriétés qui diffèrent des matériaux de plus grande taille, la question autour d'une probable « nouvelle toxicité » des NP devient centrale. Il est indéniable que les nanoparticules ou les résidus de dégradation des matériaux incorporant des NP seront dispersés dans l'environnement (de manière volontaire ou accidentelle) [6]. C'est pourquoi la prise en compte à la fois des bénéfices et des risques liés à ces nouvelles technologies est incontournable.

Même si la littérature autour de cette inquiétude croît rapidement, les paramètres physico-chimiques qui contrôlent les effets biologiques néfastes font débat. Les contradictions proviennent principalement d'un manque flagrant de caractérisation physico-chimique des nanomatériaux lors des tests biologiques. De plus, la plupart des études portant sur le risque environnemental des NP ne concernent que les dangers et rarement l'exposition.

Une des questions qu'il faut résoudre lorsque l'on s'intéresse aux effets toxiques des nanomatériaux concerne leur stabilité dans les milieux biologiques ou les environnements

naturels, et donc les conditions d'exposition des organismes. La forte réactivité de la surface des nanoparticules d'oxydes pour les molécules et ions en solution [7-8], associée au pH environnemental ou physiologique (pH 6-8) proche du point de charge nulle (où la molécule est électriquement neutre) de certaines nanoparticules, va fortement perturber la stabilité colloïdale et les propriétés physico-chimiques de la surface des nanoparticules. Les propriétés colloïdales peuvent être modifiées par des évolutions des propriétés de surface, ce qui aboutit à des variations de la toxicité de nanoparticules vis-à-vis de bactéries notamment. Ainsi, même si la surface de nanoparticules d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) subit une réduction ( $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ ) comme le montrent les résultats XANES au seuil (LIII) de Ce [9-10], les effets cytotoxiques dépendent des propriétés d'adhésion et d'interaction avec les parois cellulaires. Lorsque le contact est direct (*E. coli*), la réduction induit une mortalité importante des bactéries. En revanche, lorsque le contact est diminué par la présence d'exopolysaccharides (la cyanobactérie *Synechocystis* PCC6803), cette réduction n'induit pas de toxicité directe. Ces phénomènes en surface des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  peuvent aussi être à l'origine d'altération du patrimoine génétique de cellules humaines sans pour autant induire une mortalité à court terme. En effet, la réduction de  $21 \pm 4\%$  de cérium (résultats obtenus par XAS) localisée en surface des nanoparticules induit des transferts électroniques et ioniques à l'origine de cassures simples brins de l'ADN (pour  $6 \times 10^{-2}$  g/L) et des mutations chromosomiques (pour  $6 \times 10^{-5}$  g/L) [11].

Mais des phénomènes d'oxydation de nanoparticules (et non de réduction) peuvent aussi être à l'origine de phénomènes toxiques. Par exemple, pour des nanoparticules de fer dont le degré d'oxydation varie (nano-Fe ( $\text{Fe}^0$ ), nanomagnétite ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ), nanomaghémite ( $\text{Fe}^{3+}$ )), la toxicité vis-à-vis d'*E. coli* est fortement modifiée [12]. Les résultats d'absorption des rayons X et de diffraction des rayons X montrent que les nano-Fe (stables pour des Eh < -0,65 V à pH 7) sont totalement oxydées en lépidocrocite ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et magnétite ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) au contact d'*E. coli*. Cette oxydation fait suite à un processus de dissolution/recristallisation en un hydroxyde de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , la rouille verte. 70 % de cytotoxicité apparaît en présence de 0,07 g/L de  $\text{Fe}^0$ . Les nanomagnétites (instables dans ces conditions de Eh-pH) ont leur surface qui s'oxyde entièrement en maghémite ( $\text{Fe}^{3+}$ ) au contact d'*E. coli*. Ce changement de phase s'effectue *via* la désorption du  $\text{Fe}^{2+}$  de la structure et la création de lacunes en surface [13]. Une cytotoxicité apparaît à partir de 0,7 g/L de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Enfin, les nano- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  (stables dans ces conditions de Eh-pH) ne sont pas structurellement modifiées au contact de *E. coli* et n'induisent aucune toxicité significative.

Que ce soit dans le cas de nanoparticules bio-oxydées ou bioréduites, les effets redox à la surface des nanoparticules semblent être le mécanisme initial induisant directement ou indirectement les effets toxiques. Les nanoparticules ayant un pouvoir oxydant ou réducteur sur les molécules actives dans le métabolisme cellulaire seront d'autant plus toxiques que la valeur absolue du potentiel d'oxydoréduction Eh est éloignée des conditions redox standard de l'activité biologique (~ -0,40 à 0,40 V). La différence majeure concerne la teneur à laquelle une toxicité apparaît. À taille et forme équivalentes, les particules bioréduites ( $\text{CeO}_2$ ) induisent des effets cytotoxiques pour des doses dix à cent fois moins importantes que pour les particules bio-oxydées ( $\text{Fe}^0$  et magnétites). Ces résultats nous ont permis de proposer une première classification de la toxicité des nanoparticules métalliques basée sur la valeur des Eh les caractérisant (figure 4) [8].

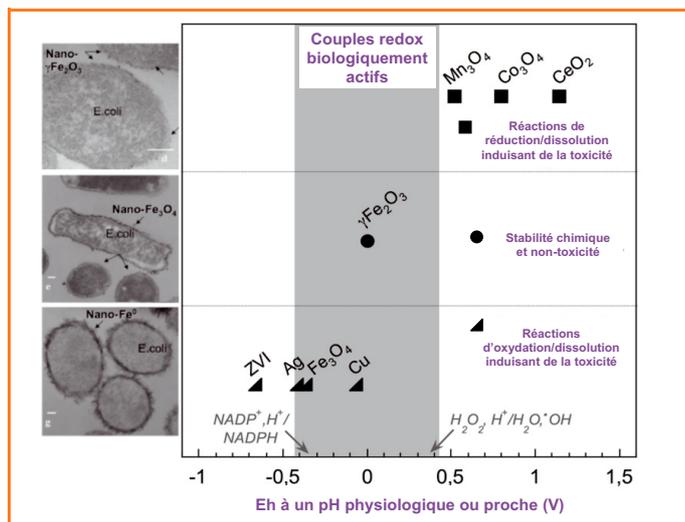


Figure 4 - À gauche : images MET illustrant la forte affinité des nanoparticules à base de fer pour la membrane d'*E. coli* (flèches). De haut en bas : nanoparticules de maghémite ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6 nm de diamètre), nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 6 nm de diamètre), nanoparticules de fer métal ( $\text{Fe}^0$ , 20-100 nm de diamètre). À droite : relation entre la toxicité de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques et les potentiels d'oxydoréduction (Eh) représentant les couples redox caractéristiques de leur surface. Les Eh représentant des milieux biologiques sont bornés par les Eh( $\text{NADP}^+, \text{H}^+/\text{NADPH}$ ) et Eh( $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ ) [8].

## Applications environnementales et analogue naturel de nanoparticules

### Mécanismes d'adsorption des contaminants par les nanoparticules

La réactivité de surface des minéraux est utilisée pour adsorber des polluants et traiter des effluents. Parmi les nombreux adsorbants, les oxydes et oxyhydroxydes de fer retiennent particulièrement l'attention grâce à leurs faibles coûts de production et leur forte affinité vis-à-vis de métaux et métalloïdes. La réactivité des particules nanométriques peut être utilisée pour améliorer les procédés basés sur ces réactions de surface (traitement des eaux, traitement de sols...). Par exemple, en normalisant par la masse de particule, nous observons évidemment une augmentation de l'efficacité d'adsorption en fonction de la diminution de la taille. Mais de manière surprenante, en normalisant par rapport à la surface spécifique, la capacité d'adsorption de l'arsenic par des oxydes de fer se révèle trois fois plus forte pour des particules de 11 nm (~  $18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) que pour des particules de 300 et de 20 nm [14].

Dans ce contexte, les mécanismes d'adsorption de l'arsenic ( $\text{As}^{3+}$ ) ont été étudiés par spectroscopie d'absorption et diffraction des RX. Nous avons mis en évidence qu'il était très réducteur d'expliquer la forte capacité d'adsorption des particules fines par la simple augmentation de leur surface spécifique. Il y a deux origines à cet effet « nano » : une origine structurale liée à la création de nouveaux sites d'adsorption en surface des nanoparticules et une origine thermodynamique en étroite relation avec les mécanismes de croissance cristalline. Alors que les micromaghémites ont une surface composée d'octaèdres et de tétraèdres de fer, celle des nanomaghémites est préférentiellement composée d'octaèdres [15]. Il existe alors en surface des sites tétraédriques vacants

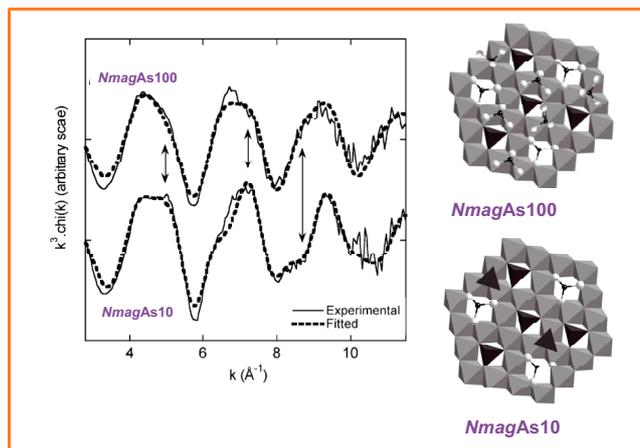


Figure 5 - Spectres EXAFS (seuil K-As) d'arsenic adsorbé à la surface de nano- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un taux de saturation de la surface de 10 % (NmagAs10) et 100 % (NmagAs 100), et schéma représentant les mécanismes d'adsorption de l' $\text{As}^{3+}$  sur la face (111) des nano- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  basé sur les informations structurales obtenues par DRX et EXAFS [16].

pouvant être des sites d'adsorption potentiels. Nous avons montré que huit  $\text{As}^{3+}/\text{nm}^2$  saturaient la surface des nanomagnétites. L' $\text{As}^{3+}$  s'adsorbe dans ces sites tétraédriques vacants en position cristallographique [16] (figure 5).

Ce mécanisme d'adsorption en position cristallographique est bien connu en croissance cristalline puisque les nucléi croissent par adsorption d'ions sur ces sites réactifs, ce qui diminue l'énergie du système et stabilise thermodynamiquement les cristallites. À partir de la méthode développée par J.-P. Jolivet *et coll.* [13], nous avons estimé que l'adsorption d'une monocouche d'arsenic à la surface de particules de 6, 20 et 300 nm entraîne une diminution de l'énergie de surface de  $\sim 0,3$ ,  $\sim 0,003$  et  $\sim 0,0005 \text{ J/m}^2$  respectivement. Ainsi l'adsorption d'une couche dense d'arsenic sur des nanoparticules de 6 nm diminue l'énergie du système plus fortement que l'adsorption en surface de particules de 20 ou 300 nm ( $\Delta G(6 \text{ nm}) \gg \Delta G(20 \text{ nm}) > \Delta G(300 \text{ nm})$ ). À la différence d'une adsorption sur des macroparticules qui est gouvernée par l'affinité chimique ou les attractions électro-statiques, il existe donc pour de très petites nanoparticules une « force » supplémentaire permettant d'intensifier la rétention d'ions en surface : la diminution significative de l'énergie de surface.

### Comportement des nanoparticules naturelles

Comme indiqué précédemment, le comportement physico-chimique des nanoparticules manufacturées est un paramètre clé qui contrôle le niveau d'exposition et ainsi le risque lié aux nanotechnologies. L'évaluation du comportement des nanoparticules dans les systèmes naturels est généralement basée sur des expérimentations de laboratoire qui se focalisent sur des particules synthétiques et sur un nombre restreint de mécanismes. Une autre alternative vise à étudier des analogues naturels. Dans les andosols, qui résultent de l'altération rapide de roches volcaniques, le relargage de quantités importantes d'aluminium, de fer et de silicium aboutit à la formation de nanoparticules naturelles : les allophanes et les imogolites. Ces aluminosilicates organisés à courte période possèdent des surfaces spécifiques élevées ( $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et une grande réactivité de surface. Il a été montré qu'ils jouaient un rôle important dans le stockage de carbone organique et leur réactivité vis-à-vis des métaux est for-

tement suspectée [17] mais n'a jamais été mise en évidence en milieu naturel. Des adsorptions de nickel ont été réalisées sur des nanoparticules de synthèse analogues aux imogolites naturelles. Puis la spéciation du nickel a été caractérisée par spectroscopie d'absorption des RX sur ces échantillons préparés en laboratoire et sur des échantillons naturels riches en aluminosilicates organisés à courte période ainsi qu'en nickel. Les résultats indiquent que le nickel possède le même environnement atomique à la surface des nanoparticules naturelles et de synthèse. Il est adsorbé chimiquement à la surface des nanoparticules. Même si aucun mécanisme d'adsorption univoque ne peut être proposé, les résultats d'EXAFS combinés aux données d'analyses chimiques suggèrent que le nickel s'adsorbe dans les sites vacants de la couche di-octaédrique d'aluminium en l'absence de silicium (figure 6). Ces lacunes structurales ont été observées principalement pour les précurseurs de ces aluminosilicates [18], espèce majoritaire dans ces andosols. Ce complexe de surface représente 82 % du nickel dans les sols étudiés et révèle le rôle majeur des nanoparticules naturelles dans le contrôle de la disponibilité des métaux dans les sols [19].

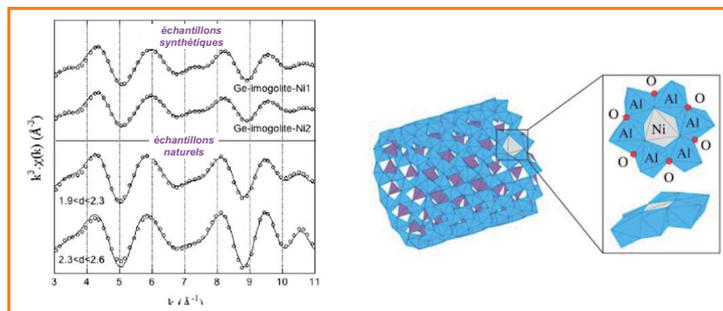


Figure 6 - Spectres partiels EXAFS (seuil K-Ni) expérimentaux et calculés (échelle arbitraire), et mécanisme proposé d'adsorption de nickel sur les nanotubes d'imogolite [19].

### Conclusion

L'ensemble de nos travaux s'attachent à mieux appréhender les pressions anthropiques que nous imposons à la surface terrestre et que les Anglo-Saxons nomment la « Earth's critical zone ». Au sein de cette enveloppe superficielle, la dissémination des polluants, l'accumulation de déchets et l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les nanoparticules nous imposent d'être vigilants et d'anticiper autant que possible toute pollution irréversible.

Face à ce défi scientifique, le rayonnement synchrotron est un outil majeur et indispensable à la levée des verrous de connaissance auxquels nous sommes confrontés. Grâce à cet outil, nous pouvons accéder à des informations à l'échelle moléculaire et ainsi décrypter la spéciation des contaminants. Cette information capitale permet de comprendre et d'expliquer le comportement des polluants dans les environnements de surface, notamment en contexte de recyclage de déchets, de décrire les interactions entre organismes vivants et nanoparticules, et de proposer des solutions originales de traitement des pollutions en utilisant notamment les propriétés de surface des nanoparticules.

### Références

- [1] Legros S., Doelsch E., Masion A., Rose J., Borschneck D. *et al.*, Combining size fractionation, scanning electron microscopy, and X-ray absorption spectroscopy to probe zinc speciation in pig slurry, *J. Environ. Qual.*, 2010, 39, p. 531.

[2] Legros S., Chaurand P., Rose J., Masion A., Briois V. *et al.*, Investigation of copper speciation in pig slurry by a multitechnique approach, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, p. 6926.

[3] De Windt L., Chaurand P., Rose J., Kinetics of steel slag leaching: batch tests and modeling, *Waste Manage.*, **2011**, *31*, p. 225.

[4] Chaurand P., Rose J., Briois V., Salome M., Proux O. *et al.*, New methodological approach for the vanadium K-edge X-ray absorption near-edge structure interpretation: application to the speciation of vanadium in oxide phases from steel slag, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, p. 5101.

[5] Chaurand P., Rose J., Briois V., Olivi L., Hazemann J. *et al.*, Environmental impacts of steel slag reused in road construction: a crystallographic and molecular (XANES) approach, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *139*, p. 537.

[6] Mueller N.C., Nowack B., Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, p. 4447.

[7] Auffan M., Decome L., Rose J., Orsiere T., De Meo M. *et al.*, *In vitro* interactions between DMSA-coated maghemite nanoparticles and human fibroblasts: a physicochemical and cyto-genotoxic study, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p. 4367.

[8] Auffan M., Rose J., Wiesner M.R., Bottero J.-Y., Chemical stability of metallic nanoparticles: a parameter controlling their potential cellular toxicity *in vitro*, *Environ. Pollut.*, **2009**, *157*, p. 1127.

[9] Thill A., Zeyons O., Spalla O., Chauvat F., Rose J. *et al.*, Cytotoxicity of CeO<sub>2</sub> nanoparticles for *Escherichia coli*. Physico-chemical insight of the cytotoxicity mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p. 6151.

[10] Zeyons O., Thill A., Chauvat F., Menguy N., Cassier-Chauvat C. *et al.*, Direct and indirect CeO<sub>2</sub> nanoparticles toxicity for *Escherichia coli* and *synechocystis*, *Nanotoxicology*, **2009**, *3*, p. 284.

[11] Auffan M., Rose J., Orsiere T., De Meo M., Thill A. *et al.*, CeO<sub>2</sub> nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts *in vitro*, *Nanotoxicology*, **2009**, *3*, p. 161.

[12] Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.A., Chaneac C. *et al.*, Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, p. 6730.

[13] Jolivet J.-P., Froidefond C., Pottier A., Chaneac C., Cassaignon S. *et al.*, Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, p. 3281.

[14] Yean S., Cong L., Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W. *et al.*, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. of Mater. Res.*, **2005**, *20*, p. 3255.

[15] Brice-Profeta S., Arrio M.A., Tronc E., Menguy N., Letard I. *et al.*, Magnetic order in gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: a XMCD study, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, *288*, p. 354.

[16] Auffan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A. *et al.*, Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 3215.

[17] Doelsch E., Basile-Doelsch I., Rose J., Masion A., Borschneck D. *et al.*, New combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p. 7602.

[18] Levard C., Rose J., Thill A., Masion A., Doelsch E. *et al.*, Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes, *Chemistry of Materials*, **2010**, *22*, p. 2466.

[19] Levard C., Doelsch E., Rose J., Masion A., Basile-Doelsch I. *et al.*, Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, *73*, p. 4750.



E. Doelsch



M. Auffan



A. Masion



J.-Y. Bottero



J. Rose



P. Chaurand



S. Legros



C. Levard

**Emmanuel Doelsch** (*auteur correspondant*) est chargé de recherche dans l'unité Recyclage et Risque du CIRAD<sup>1</sup>, **Mélanie Auffan** et **Armand Masion** sont chargés de recherche au CNRS et travaillent au CEREGE<sup>1</sup>, **Jean-Yves Bottero** et **Jérôme Rose** y sont directeurs de recherche au CNRS, et **Perrine Chaurand** y est ingénieur de recherche UPCAM.

**Samuel Legros** est chercheur au Department of Environmental Geosciences du Center of Earth Sciences à l'Université de Vienne<sup>2</sup> et **Clément Levard**, chercheur dans le département Geological & Environmental Sciences à l'Université de Stanford<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> CIRAD et CEREGE (UMR 6635 CNRS/UPCAM), Europole de l'Arbois, BP 80, F-13545 Aix-en-Provence Cedex 4.

Courriels : doelsch@cirad.fr, auffan@cerge.fr, bottero@cerge.fr, chaurand@cerge.fr, masion@cerge.fr, rose@cerge.fr

<sup>2</sup> Department of Environmental Geosciences, Center of Earth Sciences, Université de Vienne, Althanstrasse 14, A-1090 Vienne.

Courriel : samuel.legros@univie.ac.at

<sup>3</sup> Geological & Environmental Sciences, Green Earth Sciences, 367 Panama Street, room 305, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115 (États-Unis).

Courriel : clevard@stanford.edu

## Système SNMS/SIMS INA-X

SPECTROMÉTRIE DE MASSE POUR NEUTRES  
Quantification fiable et résolution ultime en profondur



SPECS™

www.specs.com | +49 30 46 78 24-0 | support@specs.com