

Décontamination des agents chimiques : les nanoparticules à l'œuvre

Résumé Les nanoparticules d'oxydes métalliques représentent des systèmes à fort potentiel pour la décontamination des toxiques chimiques. Leur aire spécifique élevée permet l'absorption et le déplacement des toxiques et la présence de sites réactifs en surface permet leur dégradation en composés moins toxiques. Elles peuvent s'appliquer sous forme de poudres ou dispersées dans un système liquide ou pâteux. Les mécanismes de dégradation des agents toxiques sont complexes et dépendent de nombreux paramètres ; l'aire spécifique, la morphologie et la structure cristalline des particules ainsi que le milieu environnant sont les plus importants. Les nanoparticules de dioxyde de cérium cristallisées sous forme d'octaèdres tronqués sont les plus efficaces pour la dégradation d'un organophosphoré modèle, le paraoxon, qui est un pesticide. Elles se révèlent également très efficaces pour la décontamination cutanée du paraoxon.

Mots-clés Oxydes métalliques, décontamination, toxiques chimiques, nanoparticules.

Abstract Chemical agents decontamination with nanoparticles

Metal oxide nanoparticles are good candidates for chemical agents' decontamination. Their high specific surface area and the presence of reactive sites on their surface allow both the absorption and the degradation of chemical agents, resulting in less toxic compounds. Nanoparticles can be used as dry powders, or dispersed in liquid systems. The degradation mechanisms are complex and several parameters are involved. Specific surface area, morphology, crystalline structure and dispersant medium are among the most important. Cerium dioxide nanoparticles in the form of truncated octaedra are the most efficient for paraoxon degradation and skin decontamination.

Keywords Metal oxides, decontamination, chemical agents, nanoparticles.

La décontamination des agents toxiques chimiques

L'utilisation d'agents de la menace NRBC issus de stocks militaires ou dérivés de substances de l'industrie chimique ou biologique civile fait apparaître un besoin crucial d'amélioration des moyens de contre-mesures en termes de protection, de décontamination et de traitement. Dans le cas d'une contamination humaine, la plupart des agents chimiques possèdent une toxicité élevée et une capacité à pénétrer dans l'organisme *via* le contact avec la peau, induisant ainsi très rapidement une intoxication générale. On peut citer les agents organophosphorés (VX, pesticides) et les agents organochlorés (ypérite). La décontamination vise à éliminer et/ou à neutraliser totalement ou partiellement les agents toxiques présents sur les surfaces contaminées. Les solutions apportées aujourd'hui sont souvent peu spécifiques (lavage à l'eau éventuellement savonneuse, application de poudres absorbantes) et génèrent des déchets toxiques en quantité qui doivent ensuite être traités. Dans cette logique, il s'avère que les oxydes métalliques sous la forme de poudres sont des systèmes particulièrement prometteurs, car ils permettent de combiner les actions d'adsorption et de dégradation des toxiques. Les nanoparticules d'oxydes métalliques possèdent généralement une aire spécifique élevée (jusqu'à plusieurs centaines de m² par gramme), ce qui leur confère un pouvoir adsorbant permettant le déplacement du toxique. La présence de sites réactifs en surface permet la dégradation des agents chimiques en composés moins toxiques.

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules ont un impact considérable sur l'efficacité de décontamination : la taille des particules, la morphologie, l'aire spécifique, le volume des pores, la présence de défauts dans la structure cristalline qui constituent des sites réactifs laissés vacants pour induire des réactions chimiques au contact des agents toxiques.

Dégradation par les nanoparticules d'oxydes métalliques

De nombreux oxydes métalliques (MnO₂, CeO₂, CuO, Al₂O₃, CaO, TiO₂, ZnS, ZnO, VO et MgO) ont été étudiés pour la dégradation des toxiques chimiques [1-3]. Les oxydes métalliques ont une surface basique qui décompose les agents par hydrolyse. Ils possèdent aussi des sites électrophiles (type acide de Lewis ou Brönsted) qui dégradent les agents contaminants en formant des espèces alcoxydes du type -R-O-Mⁿ⁺. L'hydrolyse et l'oxydation sont les principaux mécanismes envisagés pour expliquer la dégradation des toxiques chimiques organophosphorés et organochlorés (*figure 1*). Toutefois, comme détaillé ci-après avec l'exemple de la cérine, les mécanismes de dégradation des toxiques en surface des oxydes métalliques restent encore peu élucidés.

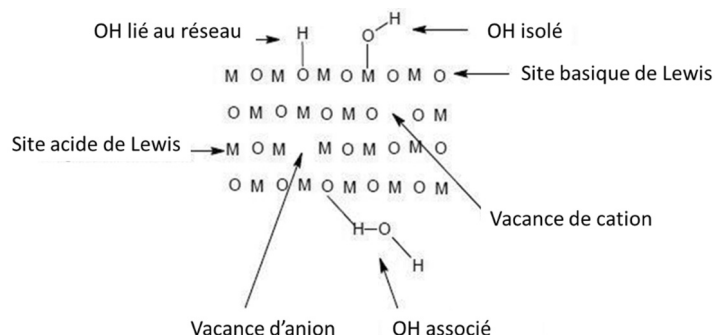


Figure 1 - Sites réactifs à la surface des nanoparticules d'un oxyde métallique MO [4].

L'oxyde de cérium pour la dégradation des organophosphorés

L'oxyde de cérium, connu pour ses propriétés catalytiques dans la combustion des hydrocarbures, possède également des propriétés acido-basiques et des groupements hydroxyle

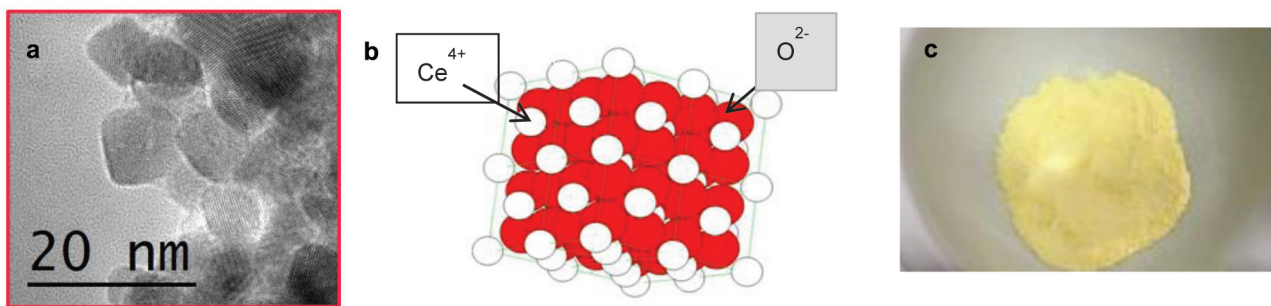


Figure 2 - a) Photo en microscopie électronique de nanoparticules de dioxyde de cérium. b) Structure du cristal de dioxyde de cérium. c) Aspect de la poudre de cérine.

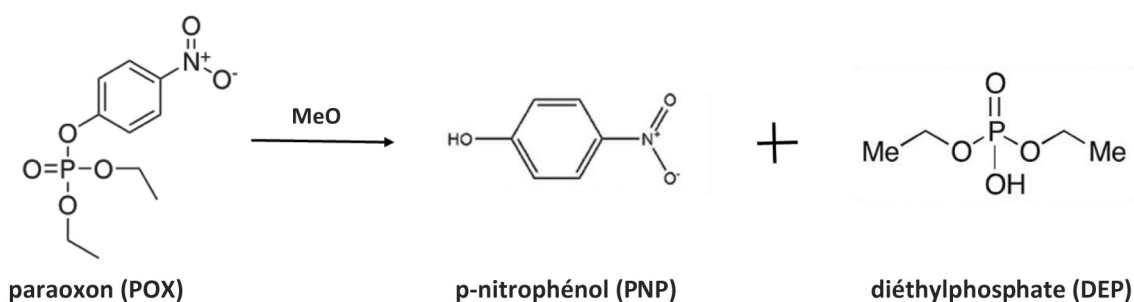


Figure 3 - Dégradation du paraoxon en surface des nanoparticules d'oxyde métallique.

en surface qui permettent l'hydrolyse des toxiques. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une maille constituée d'un cation ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) et des anions (O^{2-}) situés à chaque sommet. La valence du cation, qui peut être modifiée par la présence de lacunes d'oxygène, ainsi que la présence de groupes $-\text{OH}$ en surface, influencent les propriétés oxydo-réductrices de l'oxyde de cérium. Le dioxyde de cérium CeO_2 , aussi appelé cérine, est constitué de quatre motifs CeO_2 par maille. Chaque cation de cérium Ce^{4+} est entouré de huit anions d'oxygène O^{2-} selon un arrangement cubique à faces centrées, et chaque anion de l'oxygène est entouré de quatre cations de cérium selon un arrangement tétraédrique (figure 2). Les ions O^{2-} sont mobiles à l'intérieur de sa structure. Le départ d'ions O^{2-} se traduit par la formation de lacunes ou de sites vacants, et d'une réduction partielle du cérium de valence 4+ en valence 3+.

Dans la littérature, différents procédés de synthèse ont été testés afin d'accéder aux différentes morphologies du dioxyde de cérium CeO_2 . On distingue des procédés par voie chimique [5-6] et par voie physique (mécanosynthèse, sonication, synthèse par plasma, ablation laser pulsé en phase liquide...). Les synthèses par voie hydrothermale sont celles le plus souvent répertoriées dans la littérature. Le principe, relativement facile à mettre en œuvre, permet l'accès à des morphologies très variées par un contrôle fin des paramètres expérimentaux (température, pression, durée, concentration des réactifs, nature des précurseurs). Dans ce procédé, les précurseurs de cérium sont généralement précipités en milieu basique. Mai *et coll.* ont synthétisé par ce procédé des nanoparticules de morphologies variées (cubes, polyèdres, bâtonnets) présentant des plans de surface très différents [6] (figure 2).

Notre équipe a synthétisé des octaèdres tronqués de taille inférieure à 5 nm par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes suivie d'une étape de recuit des nanoparticules à 500 °C pendant 2 heures [7] (figure 2b et c).

La dégradation des toxiques chimiques par les nanoparticules de dioxyde de cérium a été montrée dans de nombreuses

études ; cependant, les résultats obtenus sont souvent contradictoires. Cela est à relier aux conditions utilisées pour la dégradation qui varient énormément d'une étude à l'autre, rendant les comparaisons difficiles (dégradation en voie sèche ou en milieu aqueux ou solvant, concentration des toxiques et des nanoparticules, rapports de concentrations...) [3, 7-10]. Janos *et coll.* ont fait l'hypothèse qu'une substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}2$ serait à l'origine du clivage de la liaison P-O-aryle du composé organophosphoré [3]. La figure 3 représente la dégradation du paraoxon (diéthyl 4-nitrophenyl phosphate) en surface d'un oxyde métallique MeO. Les produits de dégradation sont le diéthylphosphate et le paranitrophénol (PNP) [7].

La taille et l'aire spécifique sont souvent citées comme propriétés ayant un rôle majeur sur la dégradation ; toutefois, des caractérisations plus fines à l'échelle du cristal sont nécessaires pour mieux appréhender ces réactions de surface. Les auteurs s'accordent par ailleurs sur le fait que l'efficacité de dégradation est dépendante du pH et de la présence de sites Ce^{3+} .

Notre équipe a étudié les cinétiques de dégradation du paraoxon par les nanoparticules de dioxyde de cérium en milieu liquide aqueux. Les nanoparticules sont synthétisées par voie hydrothermale, différentes morphologies de nanoparticules ont été testées. La concentration de paraoxon est de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ et la teneur en particules de 100 g L^{-1} . La poudre de nanoparticules est introduite dans la solution aqueuse de paraoxon et l'ensemble est laissé sous agitation pendant cinq heures. Des prélèvements réguliers permettent de doser par chromatographie liquide haute performance le paraoxon et le paranitrophénol produit au cours du temps [7-8]. Les propriétés des particules testées figurent dans le tableau. Les résultats présentés figure 4 montrent une dégradation très rapide pour les nanoparticules de type octaèdres tronqués avec 100 % de dégradation après trente minutes de contact. Les octaèdres et les bâtonnets permettent une dégradation totale après cinq heures et on note une dégradation supérieure à 40 % au bout d'une heure. Avec les morphologies

Particules	Taille (nm)	Aire spécifique (m ² g ⁻¹)	Faces
Octaèdres tronqués	7	7	(111)
Octaèdres	6-35	66	(111)
Bâtonnets	(7-9) x (50-200)	132	(220) - (200) - (111)
Cubes	5-60	15	(200)

cubes au contraire, la dégradation est très faible (inférieure à 20 % en une heure et de 24 % en cinq heures). Les nanoparticules sous formes d'octaèdres tronqués sont les plus efficaces pour la dégradation, en relation avec leur surface spécifique d'une part et leur structure cristalline d'autre part. Ces résultats font apparaître l'importance des faces cristallines (111) qui sont les seules efficaces pour la dégradation.

Décontamination cutanée par les nanoparticules de dioxyde de cérine

Les particules sous formes de nano-octaèdres tronqués s'étant révélées les plus efficaces pour la dégradation en milieu

liquide, elles ont été testées pour la décontamination cutanée [7]. Les essais de décontamination cutanée *in vitro* ont été menés avec des explants de peaux de porc contaminés par du paraoxon à une concentration de 46,6 μmol cm⁻². La décontamination a été réalisée après une heure de contact, en appliquant le produit décontaminant sur la surface cutanée avec une éponge pendant dix secondes. L'excès de décontaminant est ensuite éliminé et la pénétration du paraoxon dans la peau est suivie pendant 24 heures. Plusieurs formules ont été testées :

- des poudres : nanoparticules de cérine comparées à la poudre de terre à foulon (TAF, un argile) ;
- des formes liquides : suspension aqueuse de nanoparticules de cérine et émulsion de Pickering stabilisée par les nanoparticules comparées à la lotion RSDL (solution aqueuse contenant du méthoxypoly(éthylène glycol) et une oxime).

Un contrôle sans décontamination est mené en parallèle. Les résultats présentés *figure 5* montrent la quantité de paraoxon dans les couches cutanées après 24 heures. La *figure 5a* fait apparaître clairement une décontamination efficace quel que soit le produit appliqué. En comparaison avec le contrôle, tous les décontaminants permettent de diminuer la quantité de paraoxon à la surface de la peau et dans les couches inférieures. Le facteur d'efficacité de décontamination est donné dans les carrés ; il est le plus important pour les formes liquides

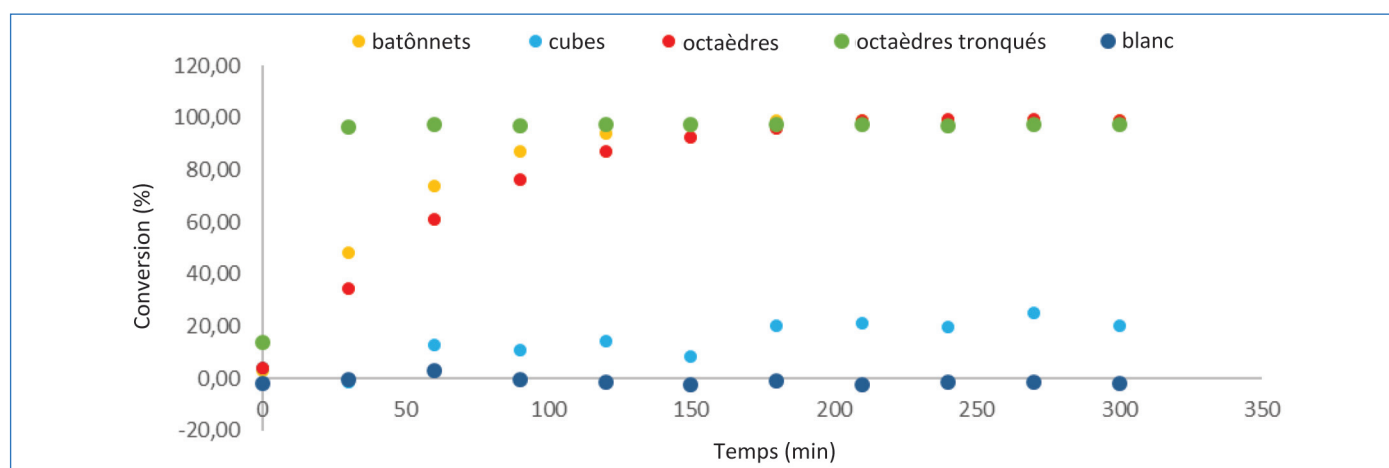


Figure 4 - Dégradation du paraoxon, exprimée en conversion (disparition du paraoxon), en milieu aqueux en contact avec les nanoparticules de différentes morphologies.

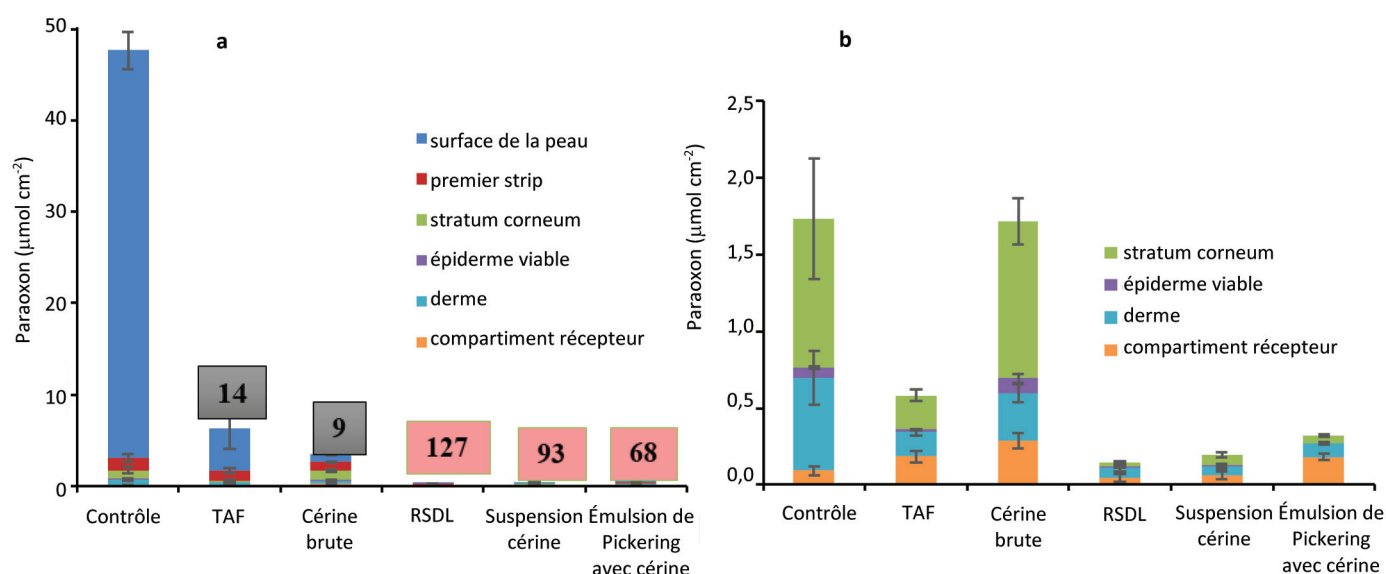


Figure 5 - Évaluation de l'efficacité de décontamination : a) répartition du paraoxon dans les couches cutanées après 24 h de contact sans décontamination (contrôle) et après décontamination avec les différentes formulations ; b) zoom sur les couches cutanées sans la surface.

(RSDL > suspension de nanoparticules > émulsion de Pickering) en restant très élevé pour la RSDL et la suspension de nanoparticules. Les deux poudres présentent une efficacité similaire. La *figure 5b* représente la distribution dans les couches cutanées ; les valeurs concernant la surface de la peau ont été enlevées pour mieux voir les différences de pénétration selon les formules. Il ressort que la suspension de nanoparticules et la lotion RSDL sont les plus efficaces pour réduire significativement par rapport au contrôle la quantité de paraoxon pénétré dans les couches inférieures de la peau (facteur 6,4). Concernant les poudres, la TAF permet de diminuer par deux la fraction de paraoxon absorbé, contrairement aux nanoparticules de cériine. Nous avons par ailleurs constaté que les nanoparticules de cériine pénétraient elles-mêmes dans la peau, entraînant probablement du paraoxon. Toutefois, ces dernières restent intéressantes de par leur capacité à dégrader le toxique après contact, ce qui n'est pas possible avec la TAF qui est seulement absorbante.

Les nanoparticules de dioxyde de cérium sont efficaces pour la décontamination cutanée des organophosphorés. Une formulation optimale doit cependant être mise au point pour garantir l'élimination du toxique de la surface cutanée et sa dégradation.

Les enjeux : compréhension des mécanismes de réaction de surface et formulation

Les mécanismes de dégradation en surface des nanoparticules d'oxydes métalliques restent à élucider afin de concevoir les particules les plus efficaces pour l'absorption et la dégradation. Les paramètres de taille et aire spécifique ne suffisent pas à expliquer la dégradation ; il faut s'intéresser à la structure cristalline des particules, aux défauts dans cette structure et aux espèces présentes en surface. Les poudres d'oxydes métalliques peuvent être utilisées pour la décontamination cutanée et plus largement pour la décontamination des surfaces, leur pouvoir absorbant permettant d'éliminer une grande partie du toxique de la surface et leur réactivité

permettant ensuite de le dégrader. Ces poudres doivent toutefois être formulées dans des systèmes applicables sur la peau ou les surfaces, qui permettent de conserver leurs propriétés de surface pour assurer l'élimination et la dégradation des toxiques.

[1] Prasad G.K. *et al.*, Decontamination of yperite using mesoporous mixed metal oxide nanocrystals, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 183, p. 847.
 [2] Kumar J.P. *et al.*, Montmorillonites supported with metal oxide nanoparticles for decontamination of sulfur mustard, *Appl. Clay Sci.*, **2015**, 116-117, p. 263.
 [3] Janos P. *et al.*, Cerium dioxide as a new reactive sorbent for fast degradation of parathion methyl and some other organophosphates, *J. Rare Earths*, **2014**, 32, p. 360.
 [4] Sharma N., Kakkar R., Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study, *Adv. Mater. Lett.*, **2013**, 4, p. 508.
 [5] Chang H.Y., Chen H.I., Morphological evolution for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation technique, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 283, p. 457.
 [6] Mai H.X. *et al.*, Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 24380.
 [7] Salerno A. *et al.*, In vitro skin decontamination of the organophosphorus pesticide paraoxon with nanometric cerium oxide CeO₂, *Chem. Biol. Interact.*, **2017**, 267, p. 57.
 [8] Salerno A. *et al.*, Model-based optimization of parameters for degradation reaction of an organophosphorus pesticide, paraoxon, using CeO₂ nanoparticles in water media, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **2017**, 53, p. 18.
 [9] Henych J. *et al.*, Degradation of organophosphorus pesticide parathion methyl on nanostructured titania-iron mixed oxides, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 344, p. 9.
 [10] Savio A.K.P.D. *et al.*, Environmentally effective photocatalyst CoO-TiO₂ synthesized by thermal precipitation of Co in amorphous TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 182, p. 449.

Marie-Alexandrine BOLZINGER¹, professeure, Alicia SALERNO¹, Greta MAGNANO¹, docteurs, Thierry DEVERS², maître de conférences, Isabelle PITAULT¹, chargée de recherche au CNRS, et Stéphanie BRIANÇON^{1*}, professeure.

¹Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP), Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), CNRS UMR 5007, Villeurbanne.

²ICMN (Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures), IUT de Chartres, Université d'Orléans.

* stephanie.briancon@univ-lyon1.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents...

Espace Collège
Programmes, liens intéressants...

Espace Lycée
Enquêtes, programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS - Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr