

## 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 m<sup>2</sup> 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 (MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, 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-M<sup>n+</sup>. 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.

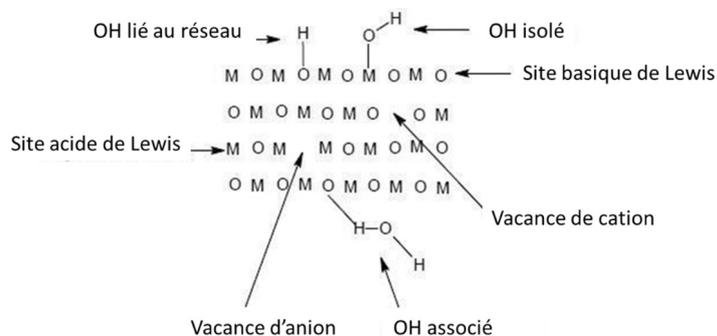


Figure 1 - Sites réactifs à la surface des nanoparticules d'un oxyde métallique MO [4].

### 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



Particules	Taille (nm)	Aire spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	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)

Les 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 cérium

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<sup>-2</sup>. 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

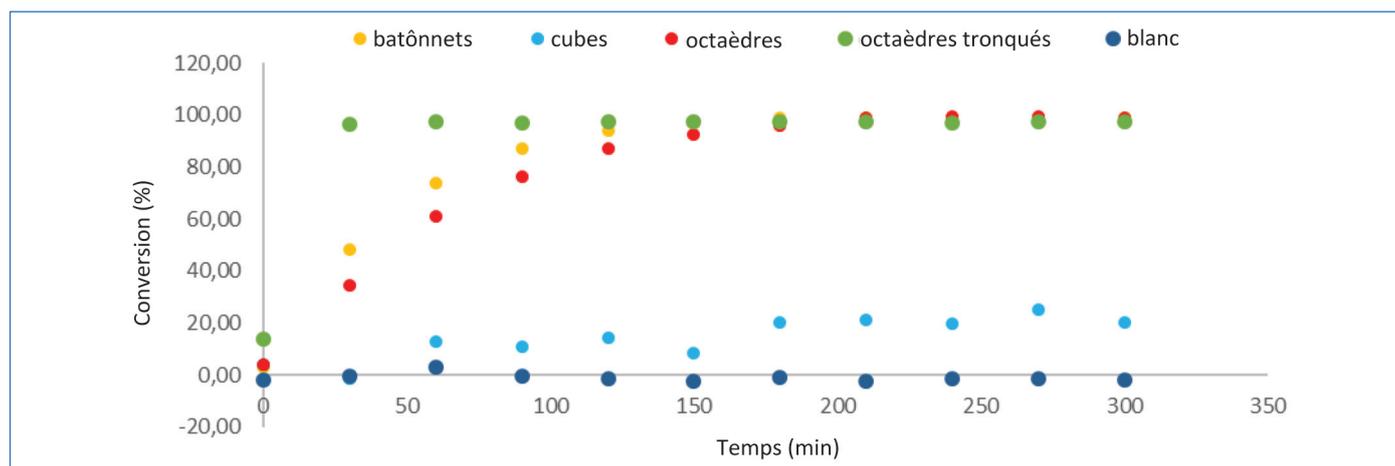


Figure 4 - Dégradation du paraoxon, exprimée en conversion (disparition du paraoxon), en milieu aqueux en contact avec les nanoparticules de différentes morphologies.

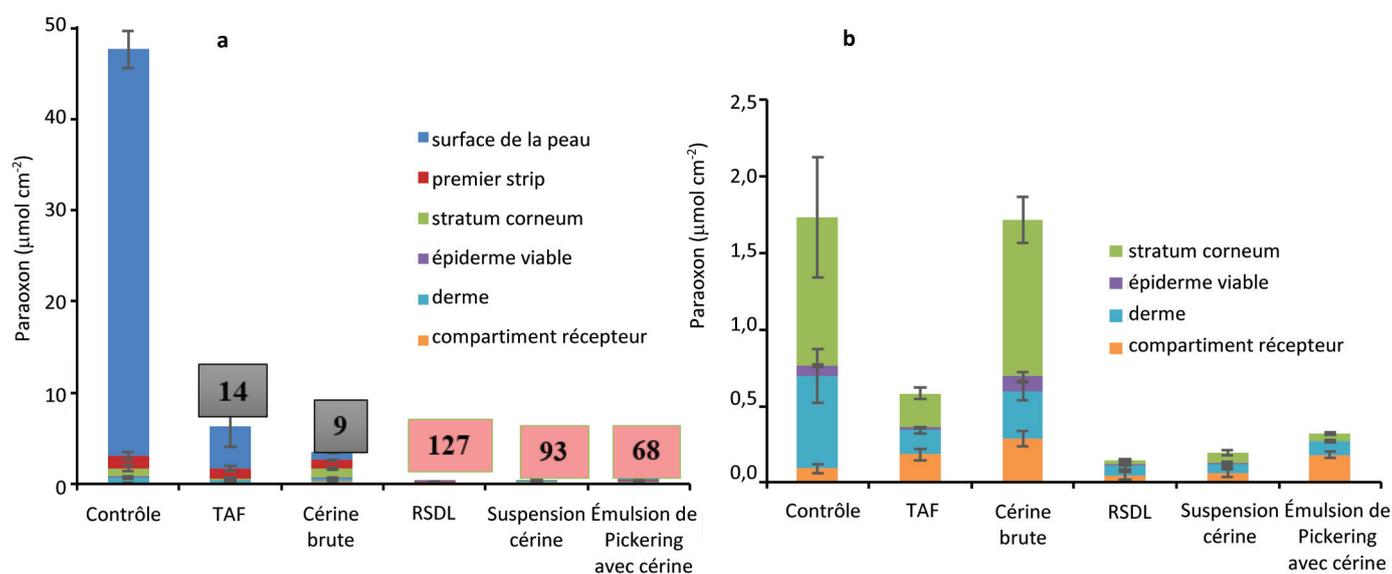


Figure 5 - Évaluation de l'efficacité de décontamination : a) répartition du paraoxon dans les couches cutanées après 24 h de contact sans décontamination (contrôle) et après décontamination avec les différentes formulations ; b) zoom sur les couches cutanées sans la surface.

(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 CeO<sub>2</sub> 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 CeO<sub>2</sub>, *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 CeO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> synthesized by thermal precipitation of Co in amorphous TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 182, p. 449.

Marie-Alexandrine BOLZINGER<sup>1</sup>, professeure, Alicia SALERNO<sup>1</sup>, Greta MAGNANO<sup>1</sup>, docteurs, Thierry DEVERS<sup>2</sup>, maître de conférences, Isabelle PITAULT<sup>1</sup>, chargée de recherche au CNRS, et Stéphanie BRIANÇON<sup>1\*</sup>, professeure.

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

<sup>2</sup>ICMN (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](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)