

Académie de Pharmacie
Technologies
15 Février 2012



Implications environnementales des nanotechnologies: risques et détection

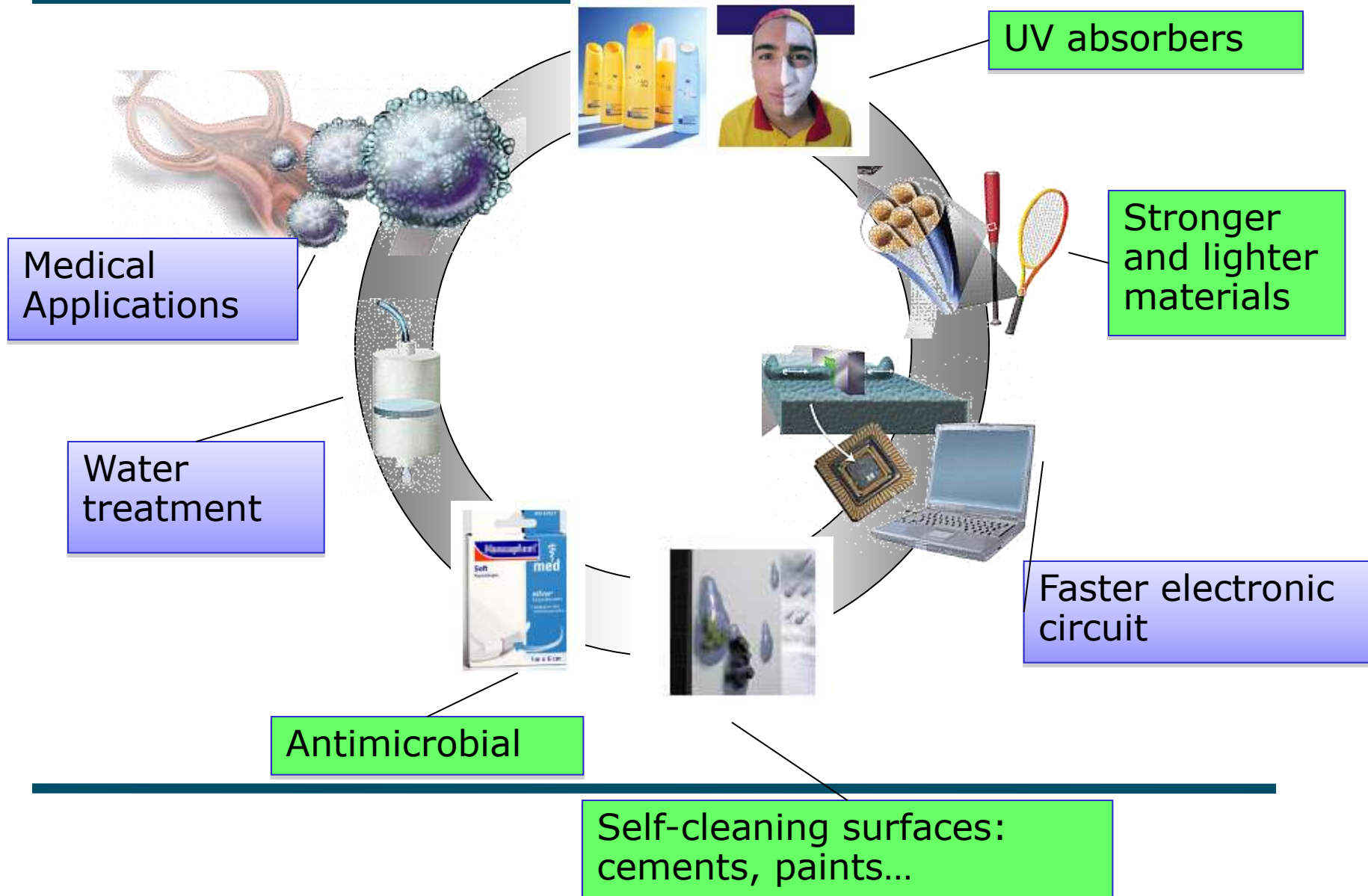
Jean-Yves – BOTTERO

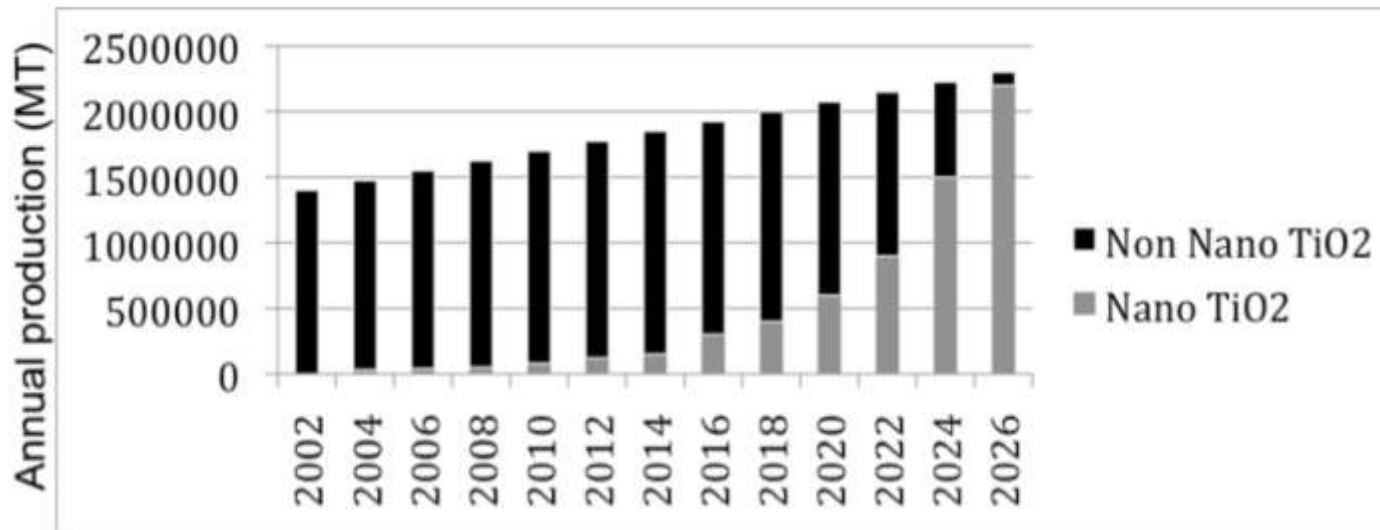
CEREGE UMR 7330 CNRS-Aix-
Marseille Université-IRD-Collège de
France



Pharmacie – Académie

Commercialized nanomaterial/nanoproducts





Estimation de production de Nano TiO2 (Ch Robichaud et al EST, (2009)

NanoAg Estimates		
Industrial applications of bulk silver	14,161	Metric Tons/Year
Estimated nano-Ag production	0.1 - 800	Metric Tons/Year
Nano-Ag as a % of Bulk Market	0.01% - 6%	

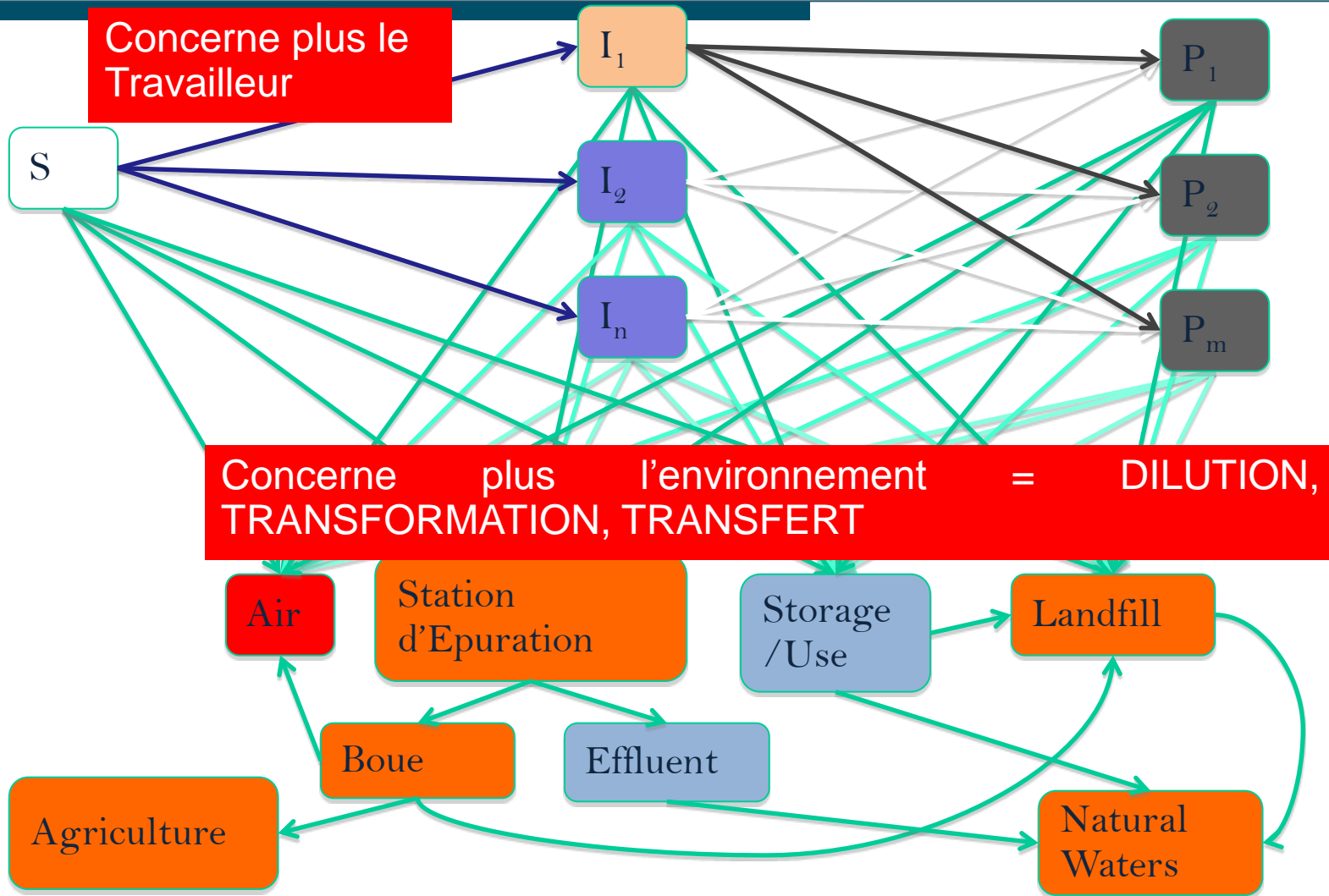
From Ch Hendren PhD Dissertation DUKE, 2011

In 2010, biocidal plastics and textiles are predicted to account for up to 15% of the total silver released into water in the European Union. Blaser, S. A. et al., Science of the Total Environment (2008).

Source of NP
S

Nano particule formulée= NM
 $I_{j,i=1 \rightarrow n}$

Nano-Enabled Product
 $P_{j,j=1 \rightarrow m}$



La station d'épuration et l'incinération sont un passage « obligé » pour le traitement des déchets

- Le problème est d'appréhender les liens entre les flux dans la chaîne de valeurs et ce qui va vers l'environnement via l'air, eau, effluents pour les nano produits en fonction des quelques connaissances que l'on a de leur dégradabilité, transformation, transport... Par exemple le flux de Nm vers les stations d'épuration peuvent être estimés à partir d'analyses des boues et ainsi permet d'estimer les pertes connaissant les quantités produites ou encadrer à partir d'études antérieures (ex PCB, DDT).
 - Cette approche est complémentaire de l'analyse des dangers (impacts) encore largement inconnus ou peu fiable du fait d'une caractérisation des Nms peu poussée dans bien des cas. Ces travaux doivent aller de paire avec une approche « éco-conception » permettant une meilleure bio-compatibilité des produits tout au long de leur cycle de vie.
-

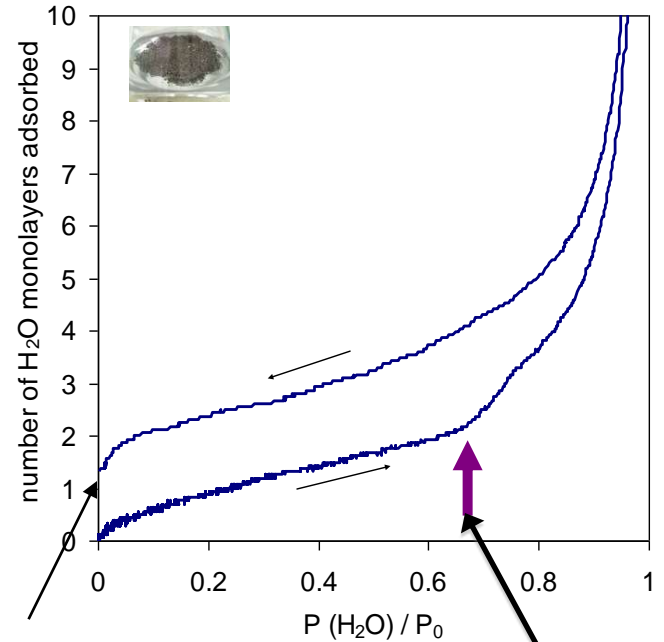
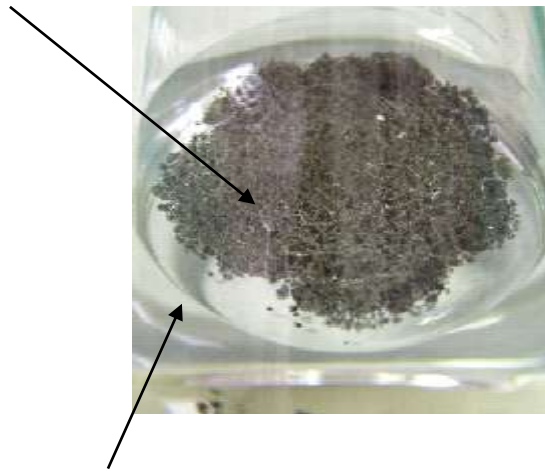
Que connaît on des transformations au contact de l'eau (Np, Nm, Produits)

I-Réactivité surfacique des nanoparticules en milieu aqueux (ex C₆₀)

II-Cycle de vie de nanomatériaux (ex TiO₂)

III- Comment détecter ?

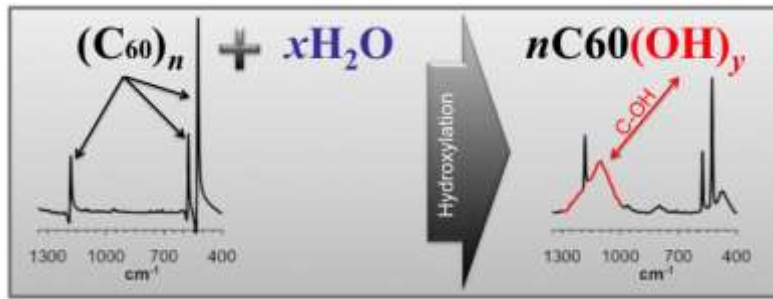
I-Importance de l'eau dans la biodisponibilité: exemple des C_{60} initialement hydrophobes



irreversible modification of the surface

multi-layer adsorption of H₂O

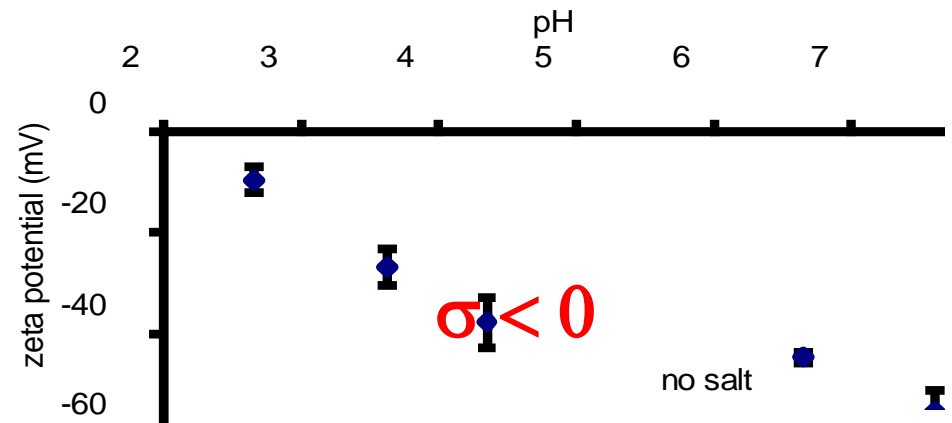
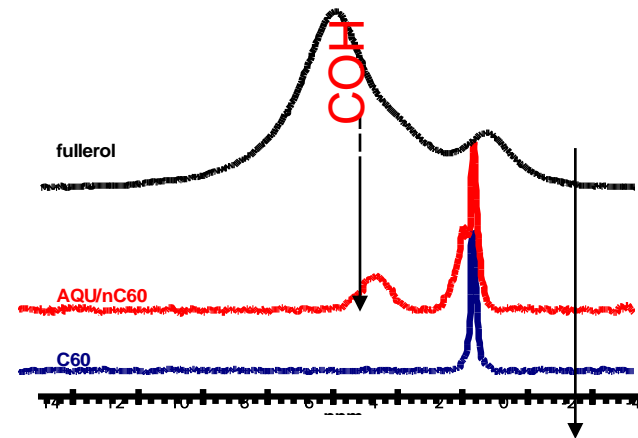
Que se passe-t-il à la surface ?



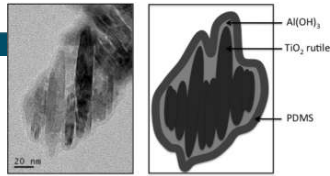
Infra-rouge

L'hydroxylation de n-C₆₀ est à l'origine d'une charge négative

1H SS NMR



II- Cycle de vie des nanomatériaux



I. Surface properties and colloidal stability

II-Interaction with Water and Transformation

III- transfer

coagulation

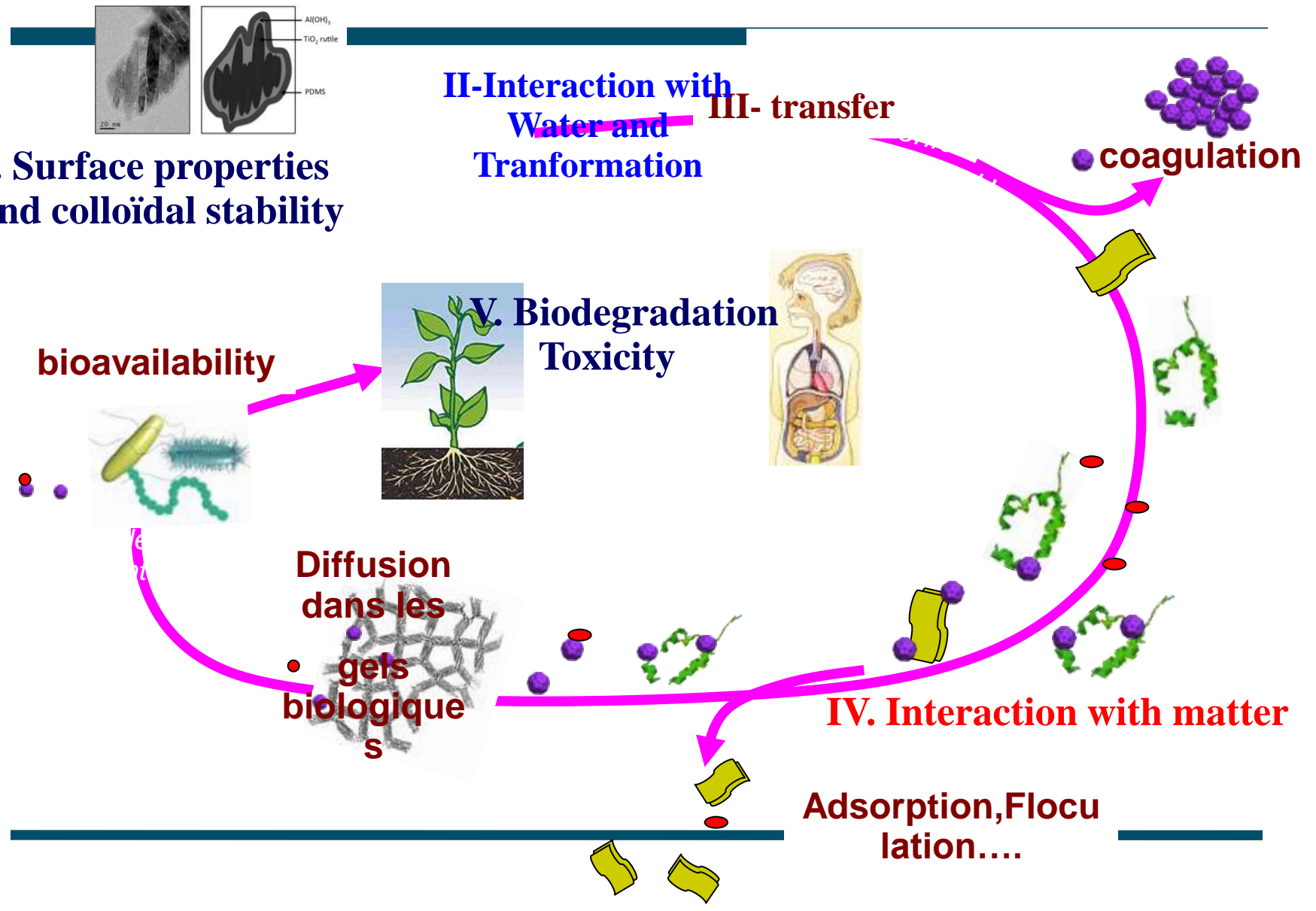
V. Biodegradation Toxicity

bioavailability

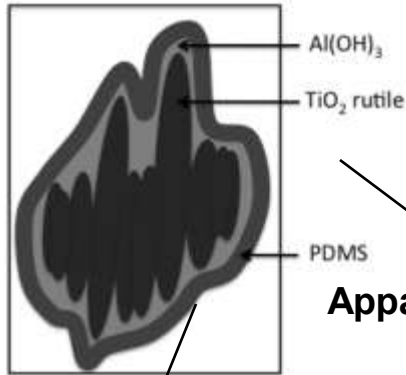
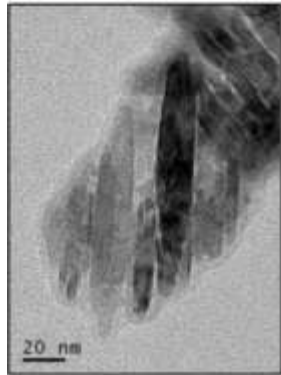
Diffusion dans les gels biologiques

IV. Interaction with matter

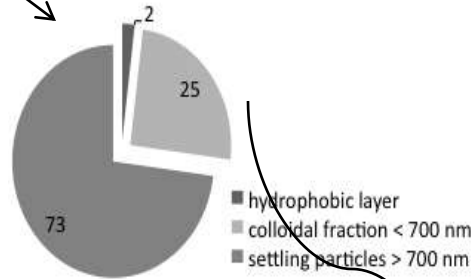
Adsorption, Flocculation....



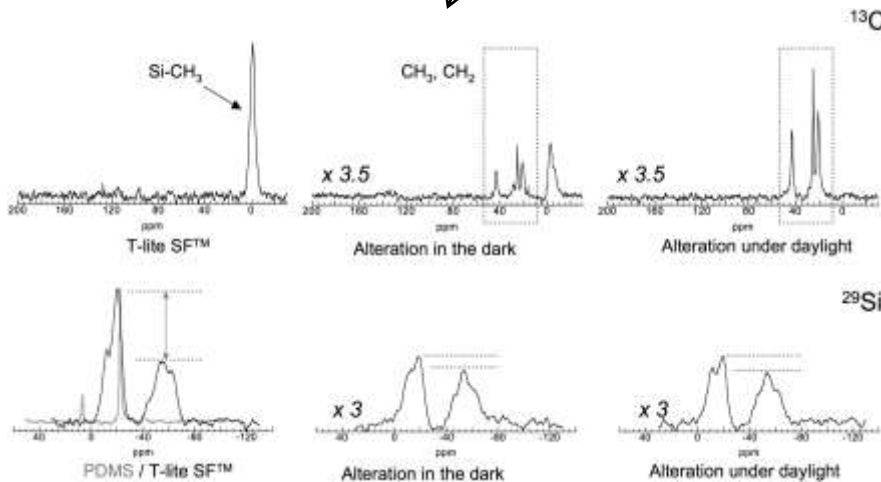
Evolution de la surface des NanoTiO₂ formulés: Ex Crème solaire



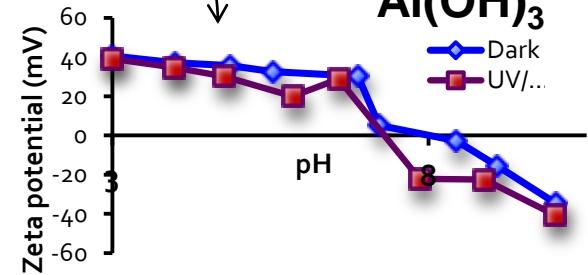
Apparition d'une phase hydrophile stable



perte de la couche organique PDMS

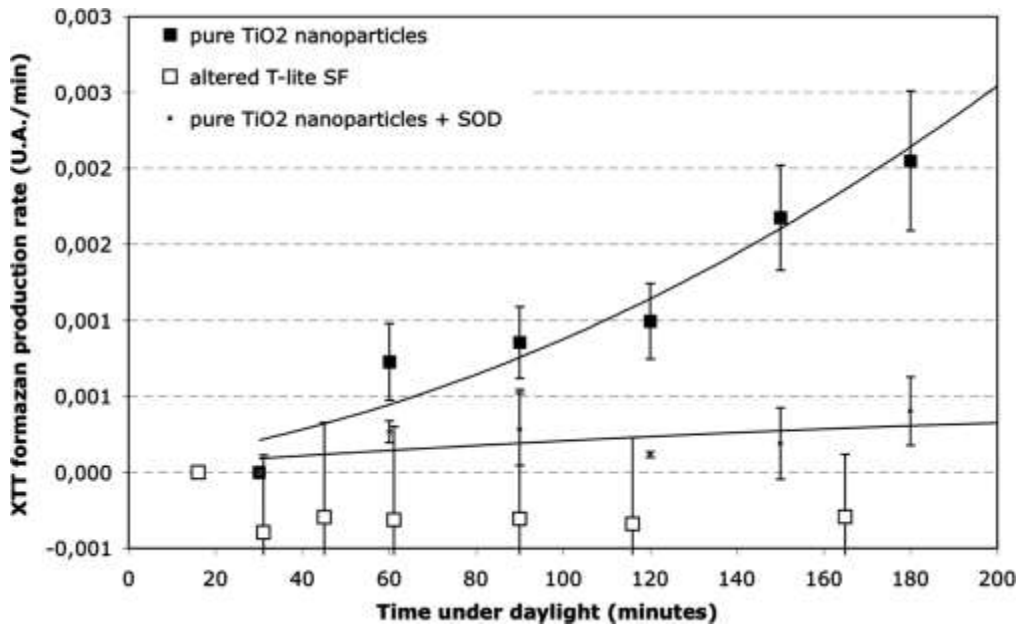


Potentiel zéta de Al(OH)₃



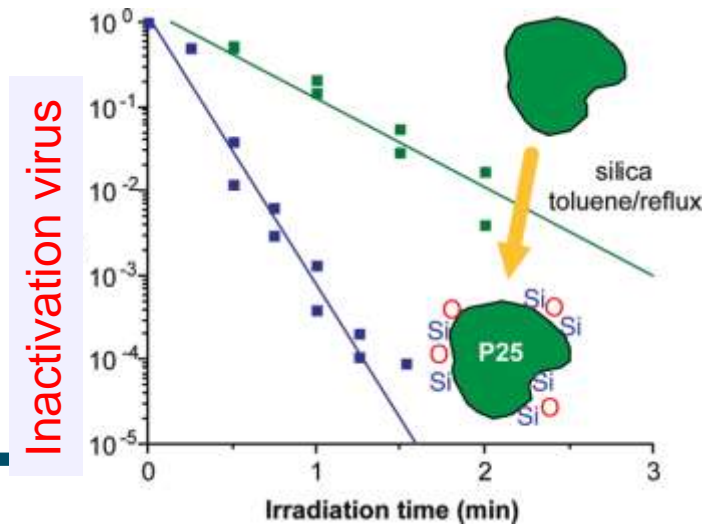
Auffan, L., et al, 2010, *Environmental Science & Technology*, 44 (7), 2689-2694.
 Labille et al, 2010, *Environ. Poll.*, 158, 12,3482.
 C Botta et al, *Environ. Poll?* 2011

Production d'O₂⁻: « nano résidu » vs pure rutile TiO₂ La couche de Al(OH)₃ bloque la production d'O₂⁻



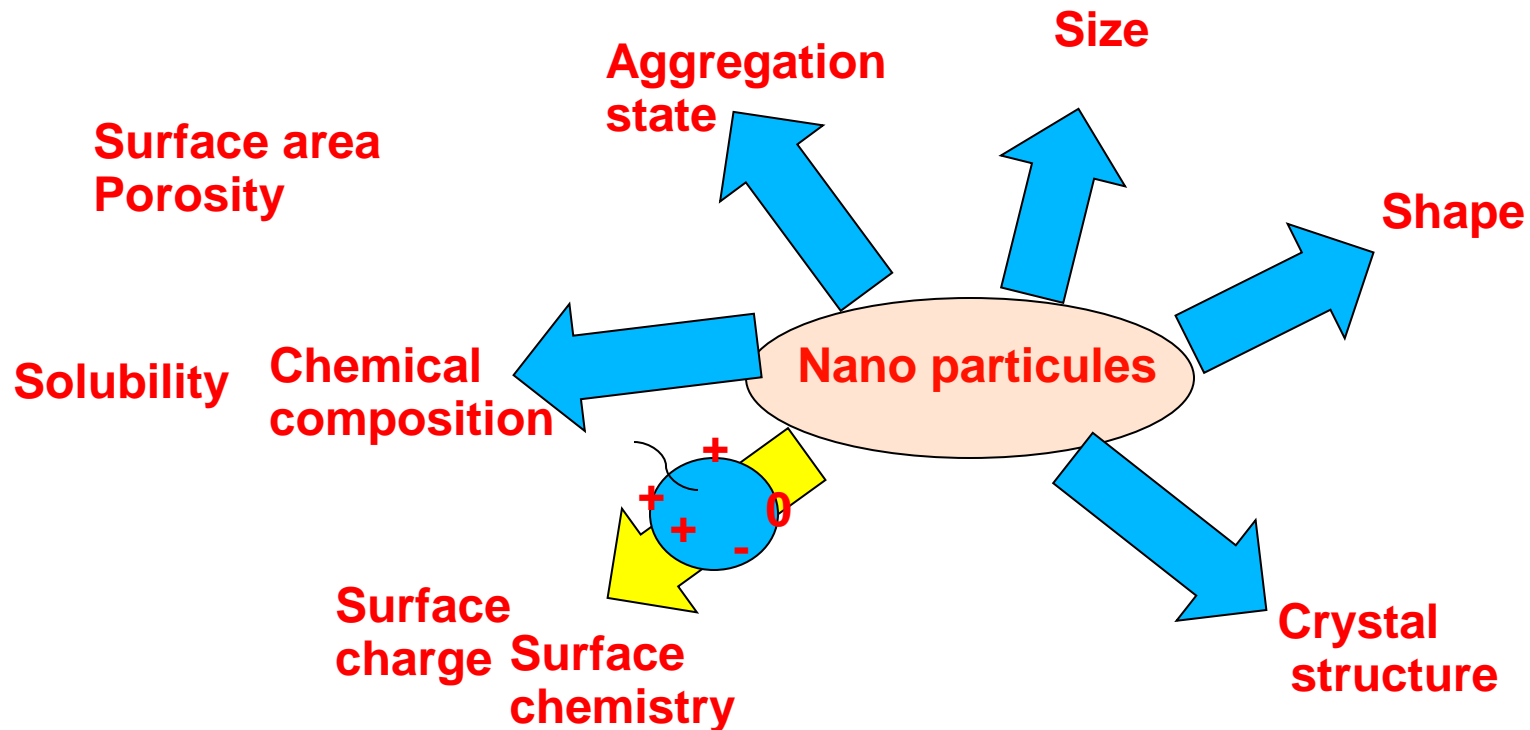
Band Gap Calculations (eV)

TiO ₂ (P25)	3.42
TiO ₂ (P25)-SiO ₂ (2.5%)	3.43
TiO ₂ (P25)-SiO ₂ (10%)	3.45
TiO ₂ (P25)-SiO ₂ (20%)	3.47

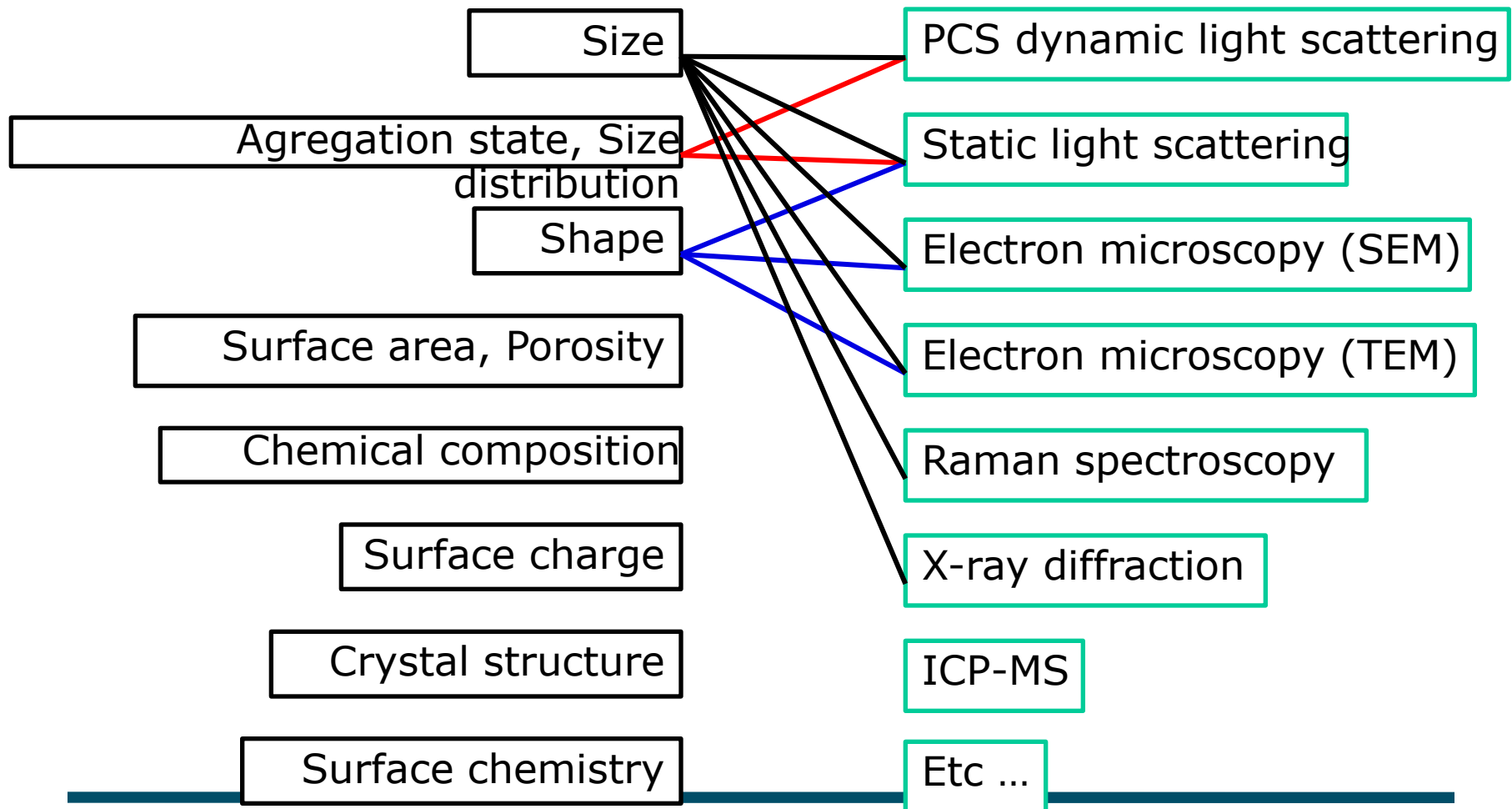


Un besoin : détecter et analyser dans les milieux naturels, eaux, sols, déchets....

Caractériser des propriétés ?



« Primary physico-chemical » characterisation



Available Techniques and principles



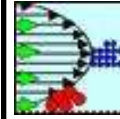
Chemical analysis

- Flame Atomic Absorption Spectroscopy
FAAS
- Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS)
- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)
- Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICPMS)



Light-Matter interactions

- Light scattering
- Spectroscopies
- Electron microscopies
- X-ray micro-spectroscopies and tomography



Separation/fractionation techniques

- Centrifugation
- Filtration
- Sedimentation
- Chromatography
- Electrophoresis
- Hydrodynamic flow
- Field-flow fractionation

Coupled techniques

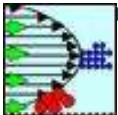
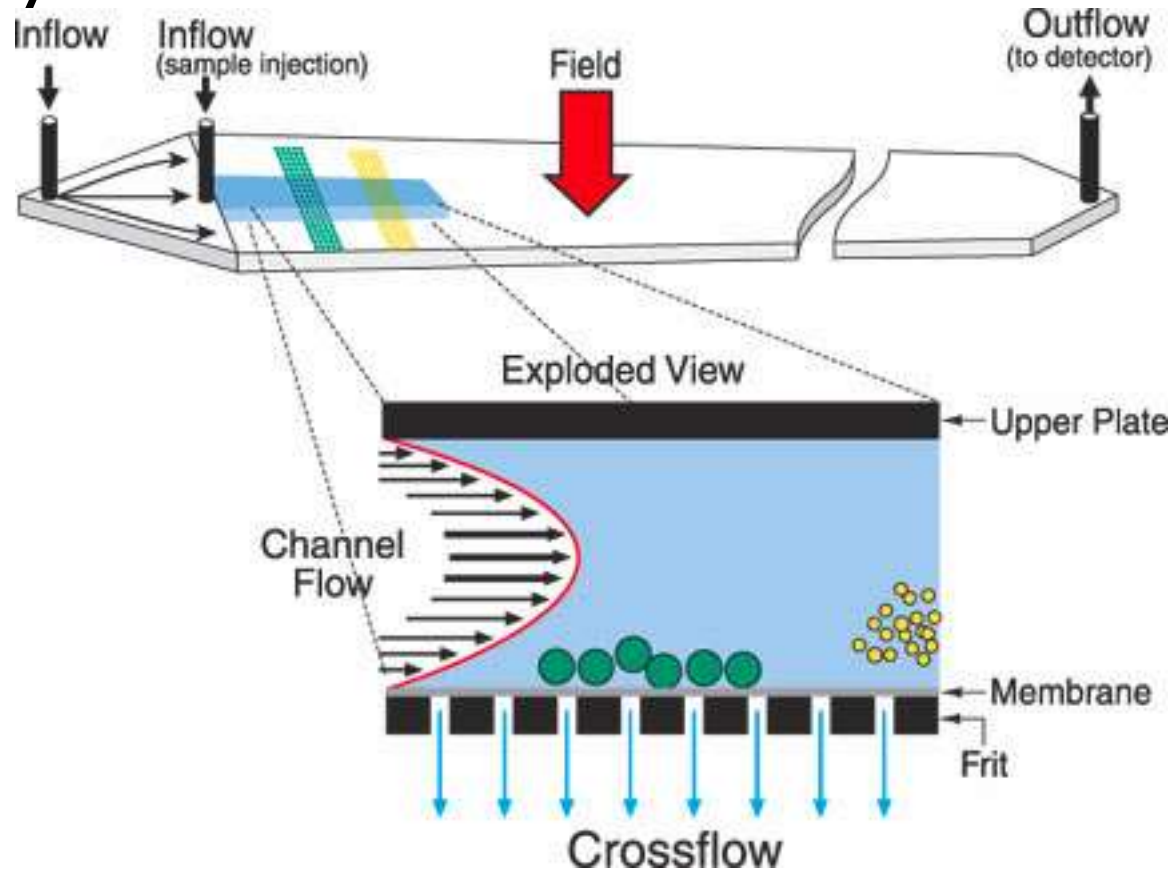
- **FFF-ICP/MS**
- **HDChrom. ICP/MS**
- ...

Principles

Coupled techniques

- FFF-ICP/MS
- HDChrom. ICP/MS
- ...

□ Assymmetric Field-Flow-Fractionation



Separation/fractionation techniques