



CERECE



Nanomatériaux et environnements : risques et applications



Jérôme Rose
CERECE

CNRS-Univ. Paul Cézanne

rose@cerege.fr

<http://Se3d.cerege.fr> & <http://nano.cerege.fr>



CEREGE



- Le CEREGE est un laboratoire important en France concernant la géochimie de surface de la Terre allant du changement climatique au traitement de l'eau
- Plus de 120 permanents (Univ., CNRS, Collège de France, IRD, CIRAD)
- 80-90 doctorants et post-doctorants
- 5 départements :
 - Risques naturels
 - Géophysique et planétologie
 - Sol-Eau-Déchets: biogéochimie et Développement Durable
 - Paléo-climatologie
 - Fluides et Géodynamique
- 1 laboratoire national : isotopes cosmogéniques (^{14}C , ^{10}Be ..)
- Différentes plateformes analytiques: Micro-analyse à Rayons X, Taille et structure de particules

<http://www.cerege.fr>

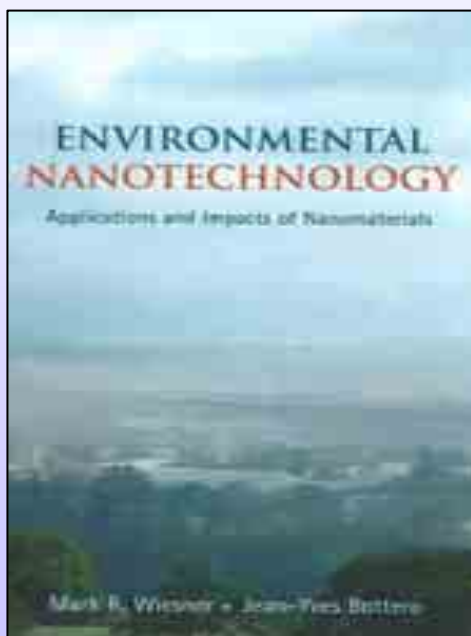
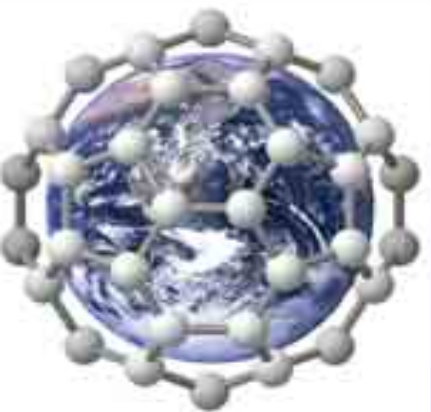
SE³D

Sols-Eau-Déchets: Biogéochimie et Développement Durable

- 22 permanents + 14 doctorants + 6 Post-doc
- Axe 1 : Cycles biogéochimiques des éléments et fonctionnement des sols :
- Axe 2 : Interface océan-continent : échanges et interactions eau douce-eau de mer.
- Axe 3 : Dispersion des métaux, métalloïdes et nanoparticules dans l'environnement : approche moléculaire des mécanismes bio-physico-chimiques de transfert et de toxicité
- Axe 4: Procédés industriels, traitement, stockage et valorisation des déchets et milieux contaminés

<http://SE3D.cerege.fr>





Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials

Editors: Mark Wiesner, Jean-Yves Bottero
Publisher McGraw-Hill , 2007
ISBN-13: 978-0-07-147750-5



Introduction

- Définition des nanotechnologies, nanomatériaux??
- Comparaison nanomatériaux-nanoparticules
- Exemples d'applications
- Quelles sont les spécificités des 'nanos'?
- Nano et environnement: aspects positifs - aspects négatifs

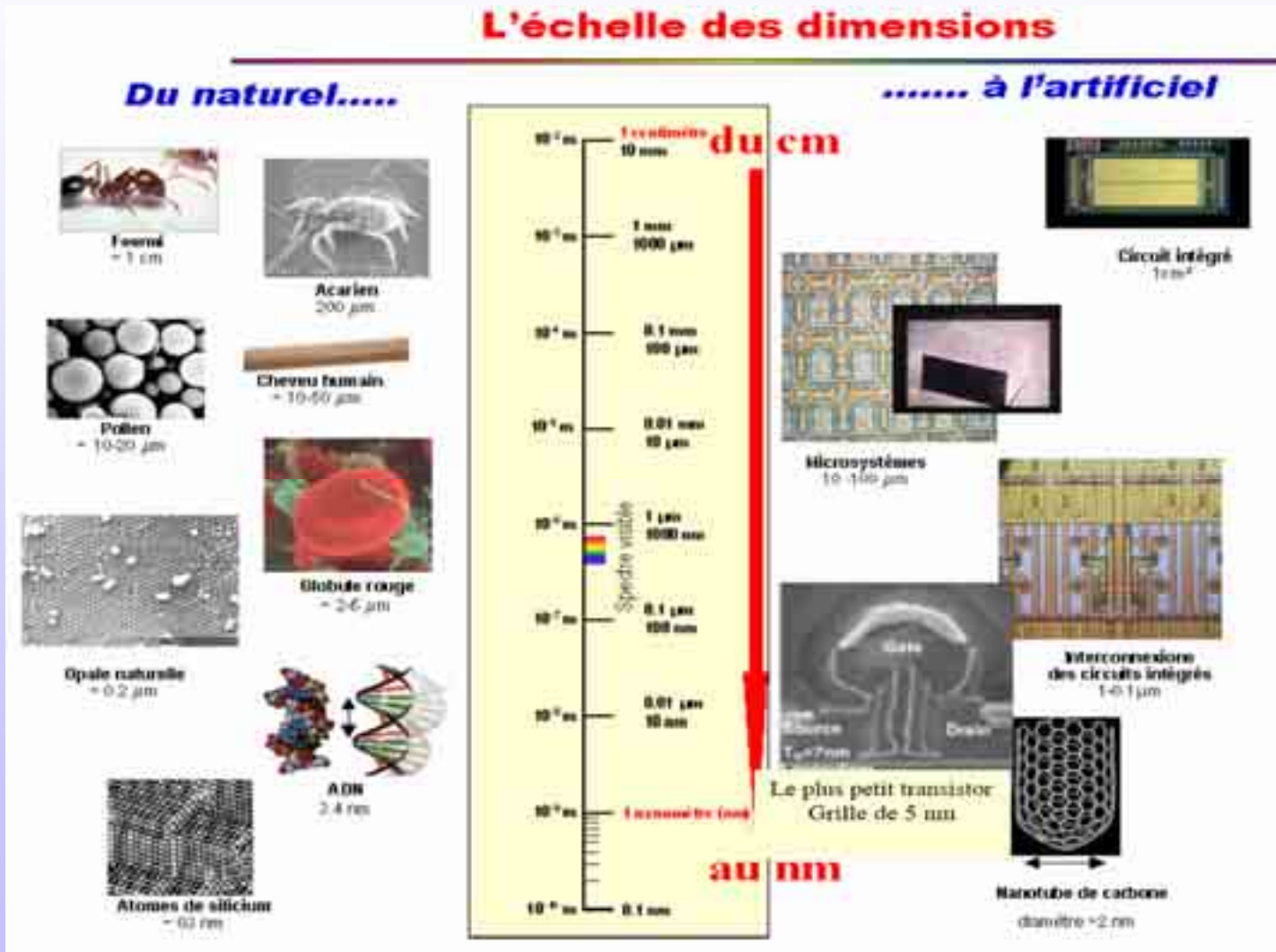


Nanotechnologies

- Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être définies *a minima* comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de **manipulation** de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à **l'échelle du nanomètre** (nm).
- A cette échelle, les propriétés diffèrent significativement de celles obtenues à une plus grande échelle.



Nanotechnologies

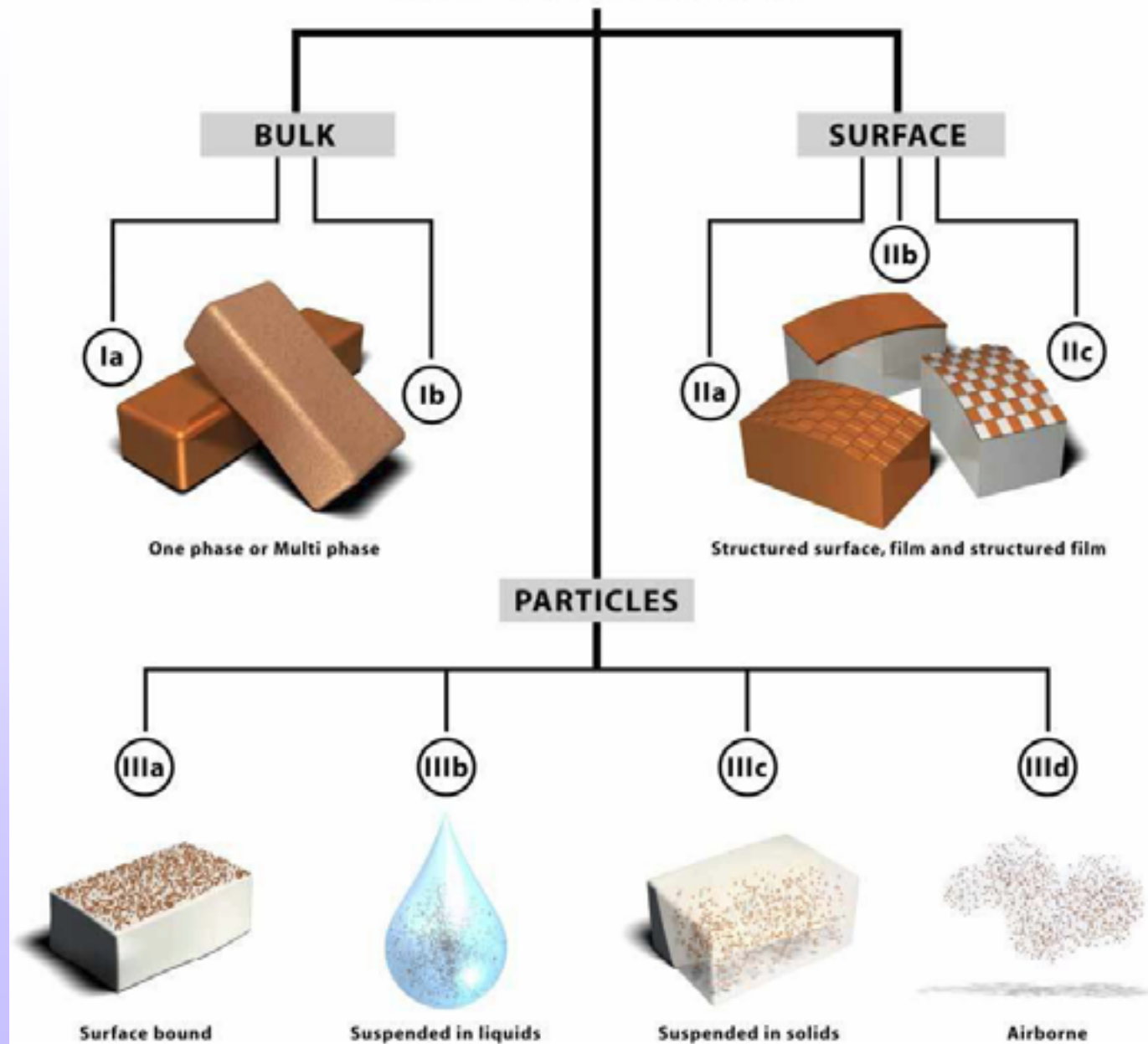




Nanoparticules-nanomatériaux

- Nanoparticules: une des dimensions est inférieure à 100nm
- Nanomatériaux: 9 catégories:

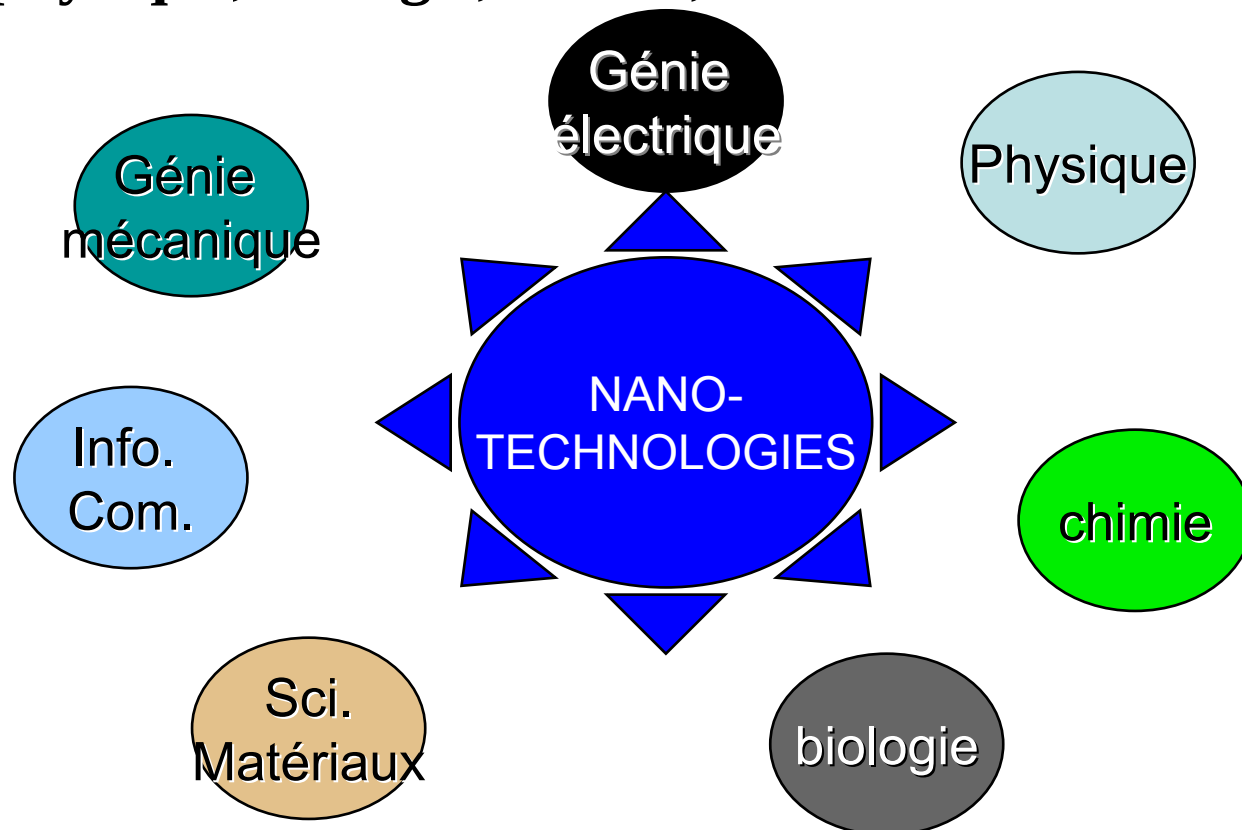
NANOMATERIALS





Nano-technologies : multidisciplinaires

- **Tous les secteurs de la recherche sont touchés : physique, biologie, chimie, matériaux ...**





Production de nanoparticules

Major types of nanoparticles anticipated to be commercially available in 2006-14

Product	2006-07	2008-10	2011-14
	Tonnes/year		
Nickel (carbon coated) (Ni-C) powders	3 500	7 500	15 000
Poly (L-lactic acid) (PLLA) nanofibres	500	2 500	5 000
Yttrium Oxide (Y_2O_3) nanopowders	2 500	7 000	7 500
Ceria (CeO_2) nanoparticles, coatings	N/A	10 000	N/A
Fullerenes	N/A	300	N/A
Graphite Particles	1 000 000	N/A	N/A
Silica (SiO_2) nanoparticles, coatings	100 000	100 000	>100 000
Titania (TiO_2) nanopowders, thin layers	5 000	5 000	>10 000
Zinc Oxide (ZnO) nanopowders, thin films	20	N/A	N/A
	USD/year		
Carbon black	~ 8 billion	10 billion	12 billion
Carbon nanotubes	700 million	3.6 billion	13 billion

Source: NanoroadSME, a research project funded by the European Commission, 2006.



Nano-produits

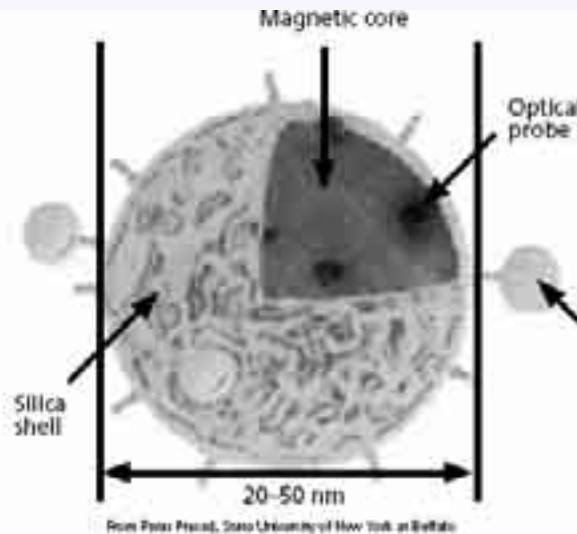
- Plus de 600 produits commercialisés



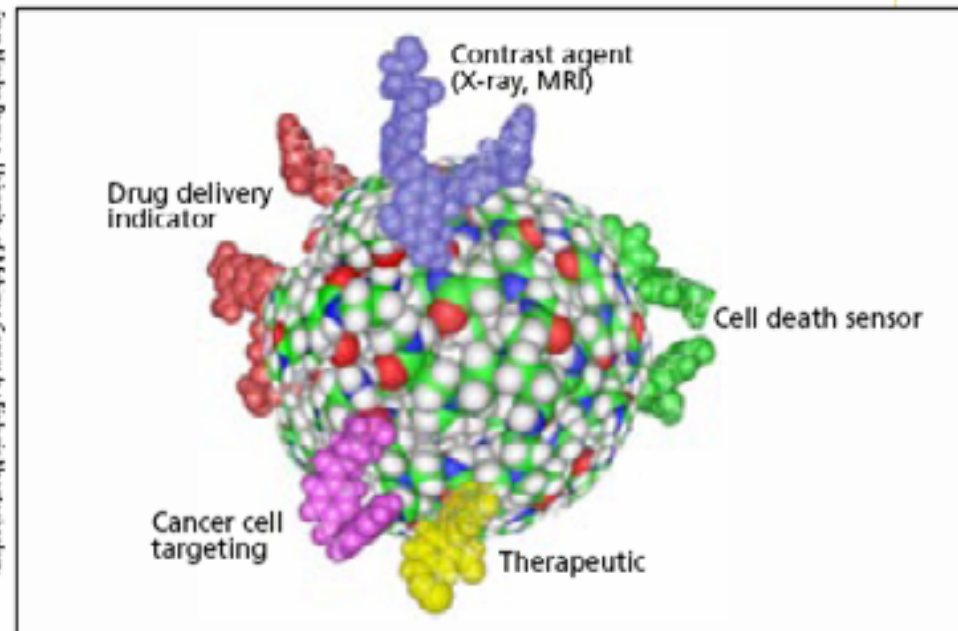


Nanotechnologies et sciences médicales

Multifunctional nanoparticles can be targeted to cancer cells using receptor ligands.



from Nicolas Bazo, University of Michigan Cancer to Biology Nanotechnology



Dendrimers can serve as versatile nanoscale platforms for creating multifunctional devices capable of detecting cancer and delivery drugs.



Nanomatériaux: déjà sur nous



Titanium dioxide is a nanomaterial used in sunscreen because it blocks ultraviolet radiation with only limited absorption by healthy skin.

Source: AP Photo/Mary Godwin



- dioxyde de Titane : Group 2B: carcinogène possible Pour l'homme (International Agency for Research on Cancer)



Nanoparticules

Quelles sont leurs propriétés ?

Pourquoi un tel engouement?

Pourquoi les nano-particules sont-elles uniques? Tout est - il nano?

- Une révolution technologique?

Une très grande surface spécifique,

Une très grande réactivité de surface:

Propriétés électriques

Propriétés magnétiques

Résistances mécaniques...

les forces de surface $\sim$ forces de volume

Propriétés différentes à l'échelle nano par rapport à l'échelle macro

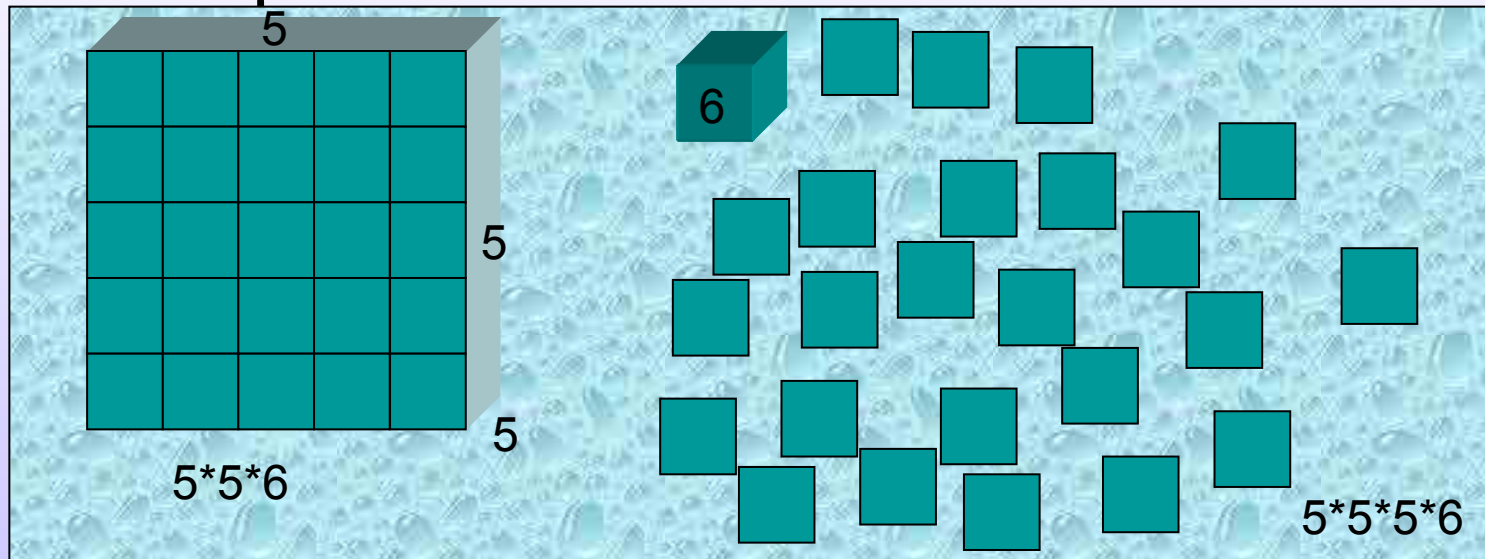


Capacité de “dépollution”
Nouvelle toxicité?



Une très grande surface

- Exemple du sucre



Masse = m
Surface = S1

Masse = m
Surface = S2 >> S1



Propriétés magnétiques

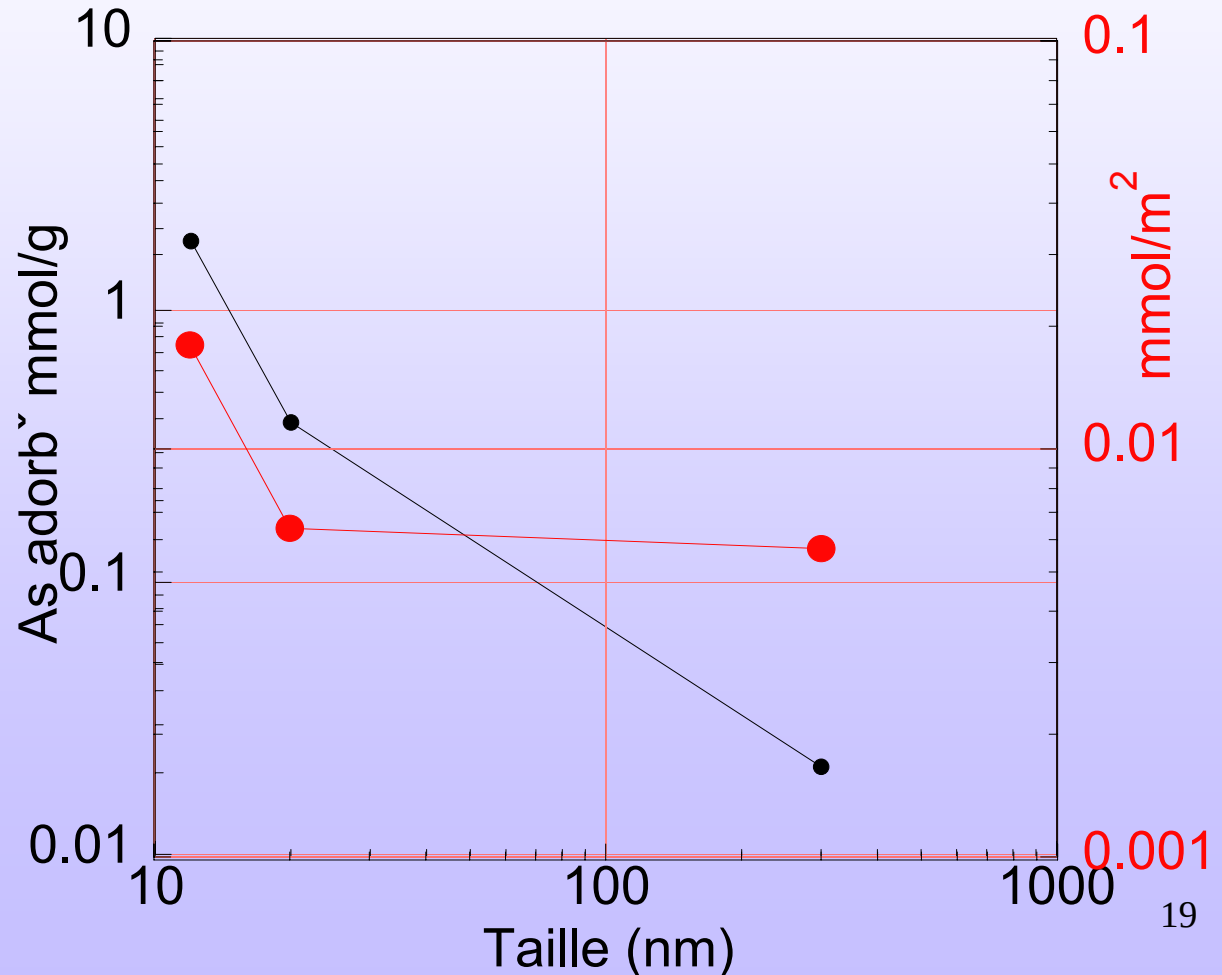




Réactivité

- La quantité de polluants que peut fixer une particule

***As adsorbé
par des
maghémites***

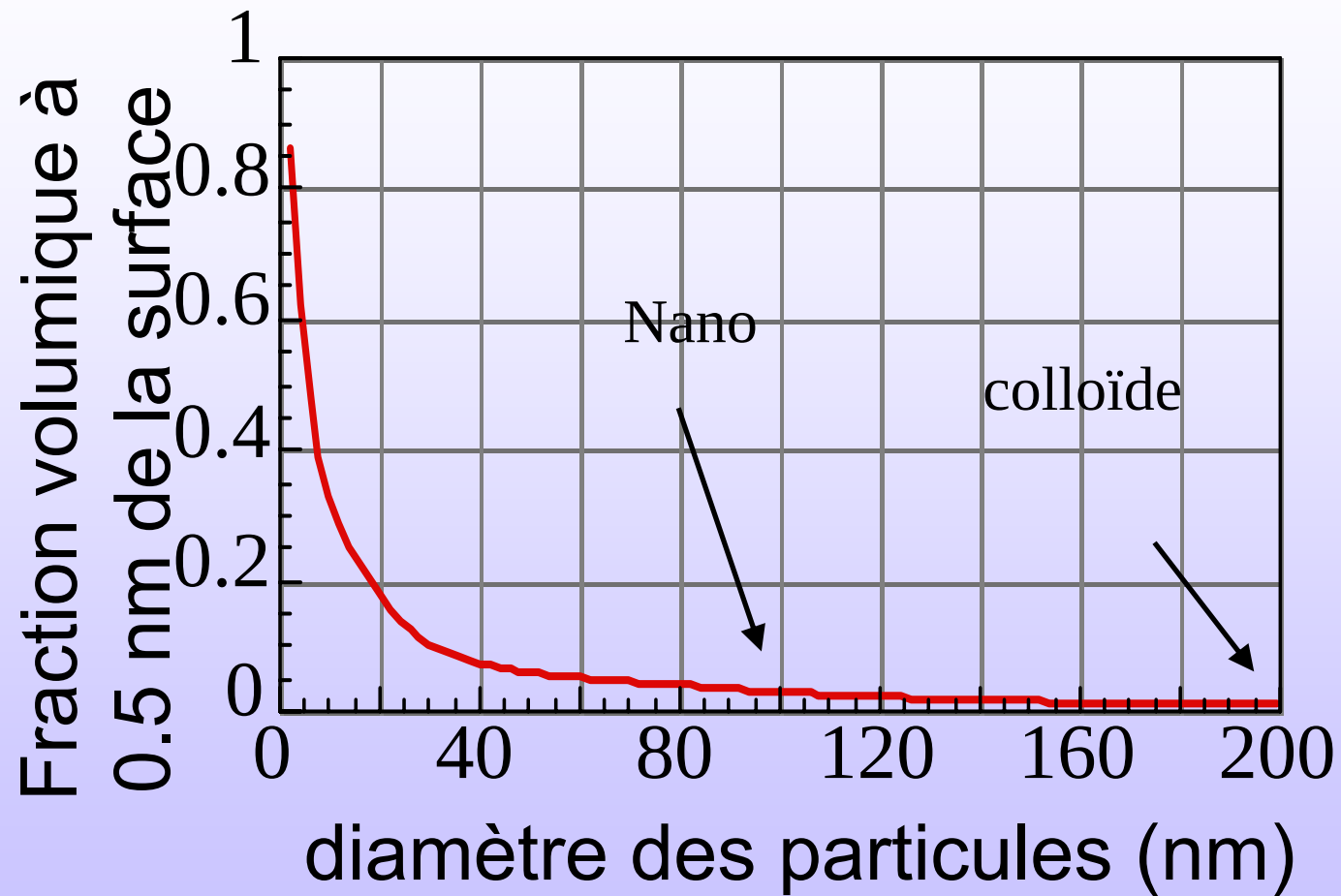




Réactivité

- 300 nm: $3\text{ m}^2/\text{g}$
 - 20 nm : $10\text{ m}^2/\text{g}$
 - 10 nm : $100\text{ m}^2/\text{g}$
- 4 As/nm^2
- 10 As/nm^2

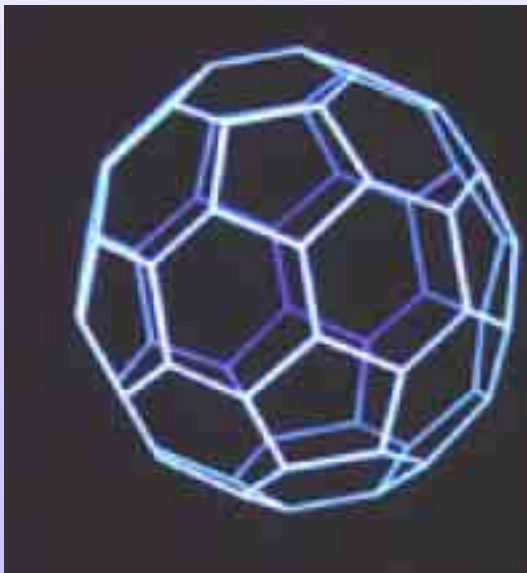
Il y a nano et Nano!!!!
Tout n'est pas nano





Nanotechnologies et environnement

- Perspectives d'applications environnementales

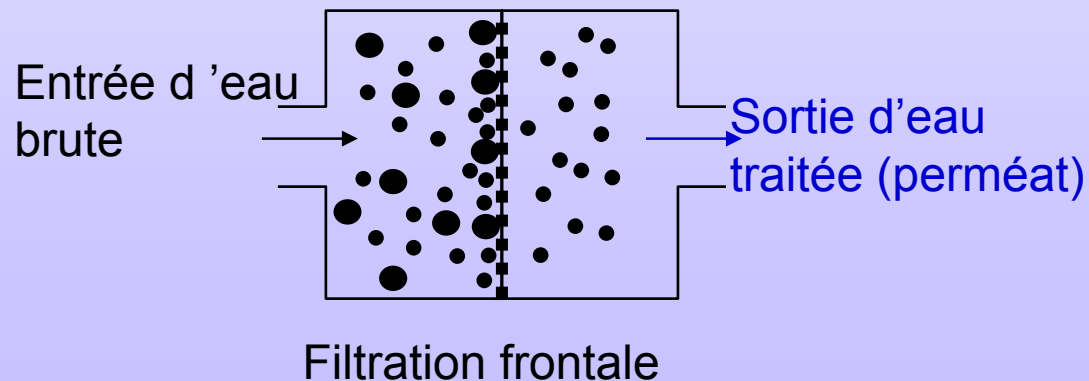
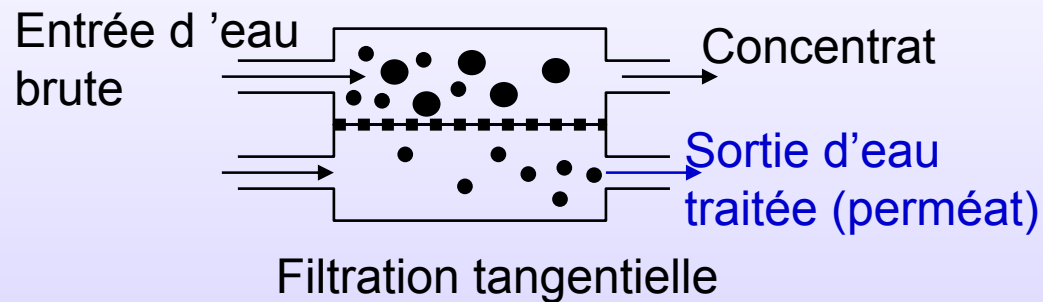


Membranes
Adsorbants
Oxydants
Catalyseurs
Energie
capteurs/
Analyses

- dépollutions (pots catalytiques...), filtrations, traitement des gaz, murs 'auto-nettoyants',...)
- Procédés de traitement de l'eau:
 - physico-chimiques
 - Traitements membranaires
- Rémédiation des sols...

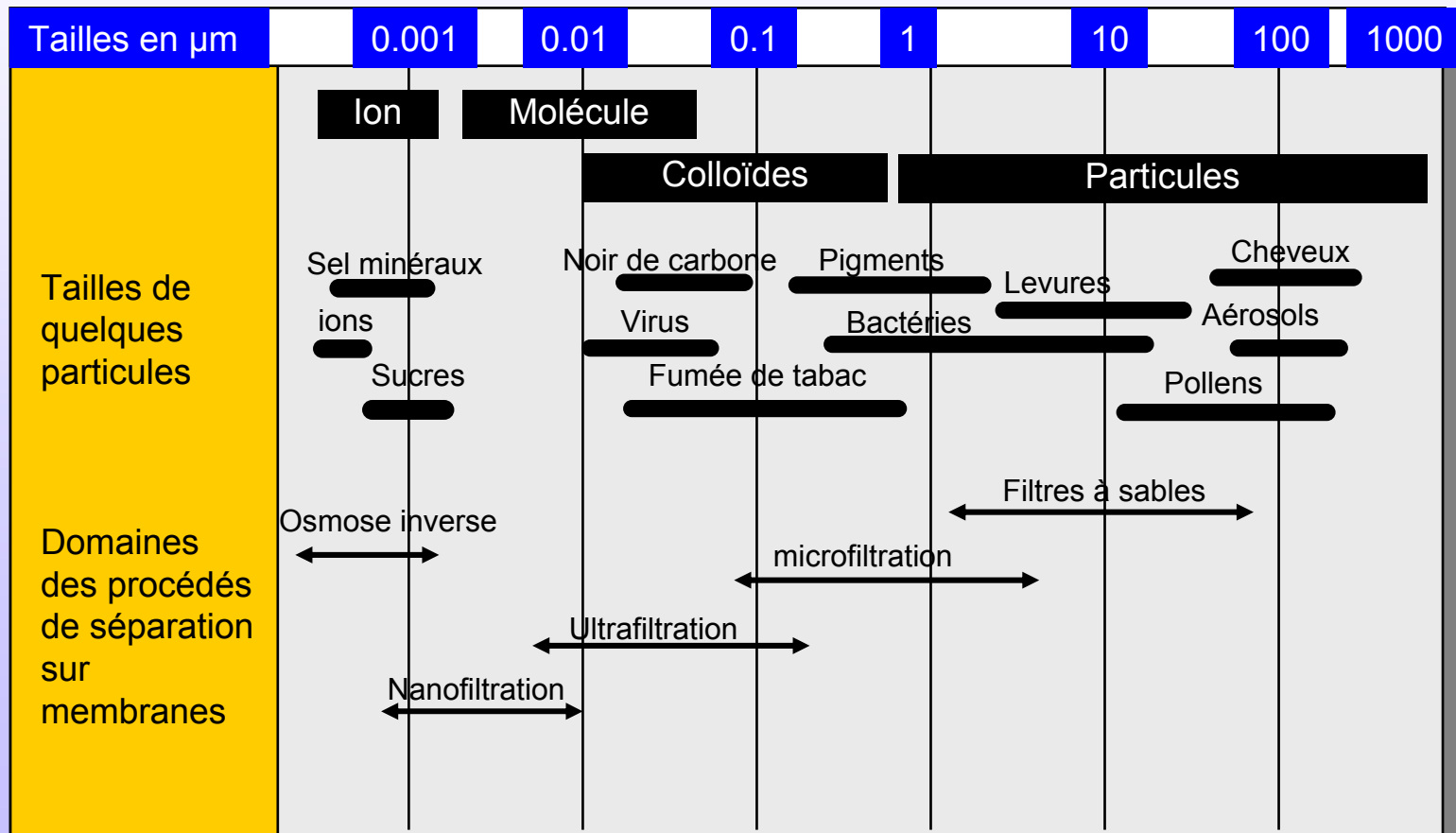


Traitement de l'eau à partir de membranes





Traitement de l'eau à partir de membranes

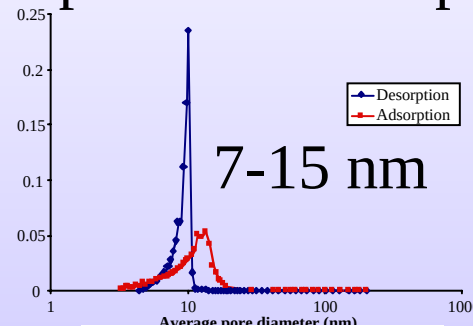
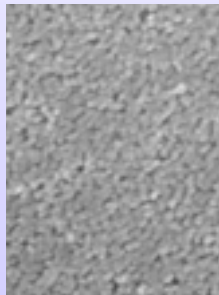




Traitement de l'eau à partir de membranes

Deux stratégies pour fabriquer des membranes céramiques nanostructurées à partir des nano-particules (CBEN, CNRS)

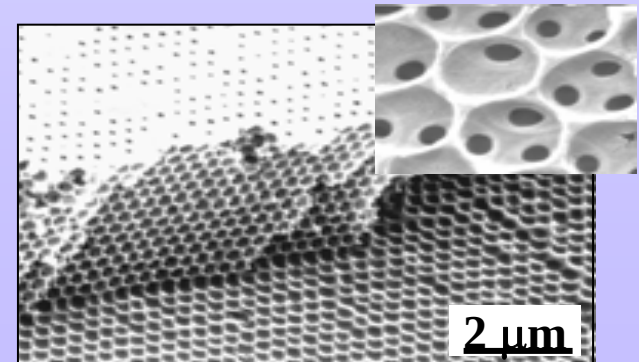
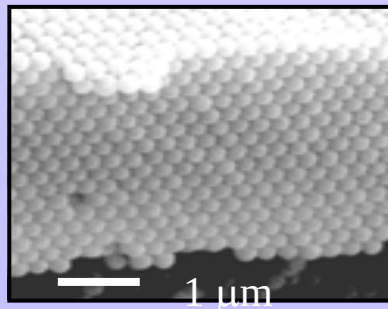
- Membranes céramiques à partir de nano-particules de 'métal-oxane'



Diamètre de pores

“Membranes” (Wiesner ,
Barron, Rose) dans
“Environmental
Nanotechnology”
Wiesner M,R, Bottero J-
Y ed. 2007 McGraw-Hill

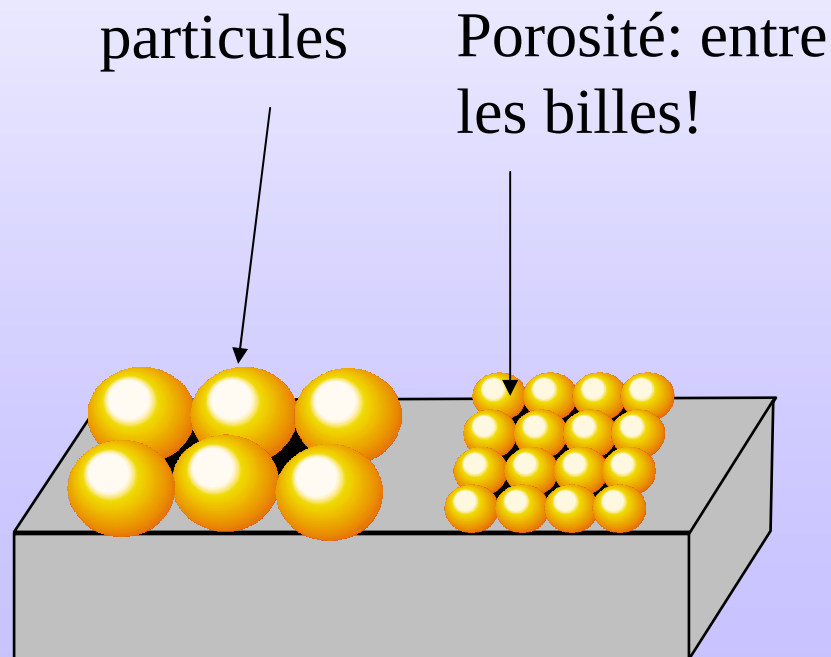
- Particule 'templating' (empreinte des particules)

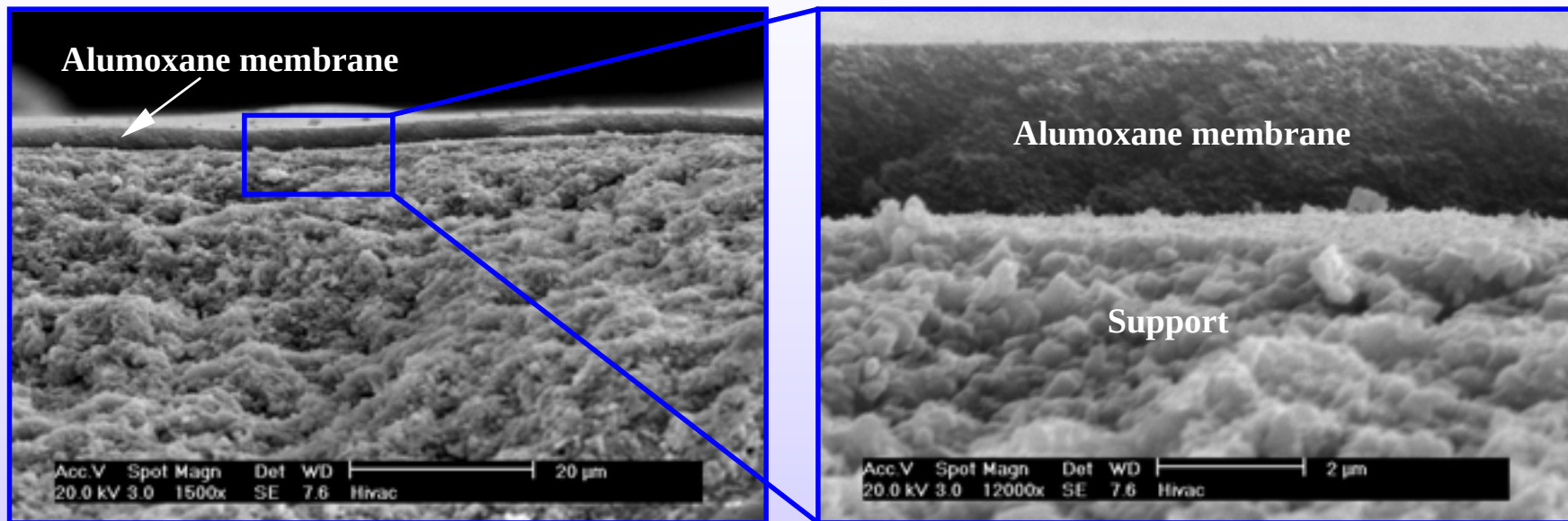




Traitement de l'eau à partir de membranes

- Oxane®: un nouveau procédé de synthèse





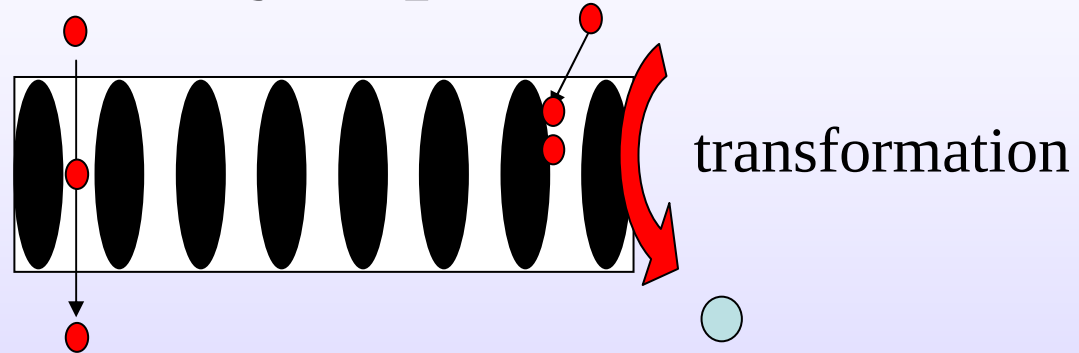
Pore size < 4 nm, MWCO < 1,000

Cortalezzi, Rose, Barron and Wiesner, *Membrane Science*, 2002

DeFriend, Wiesner, and Barron, *Membrane Science*, 2003



Des membranes réactives,... catalytiques?



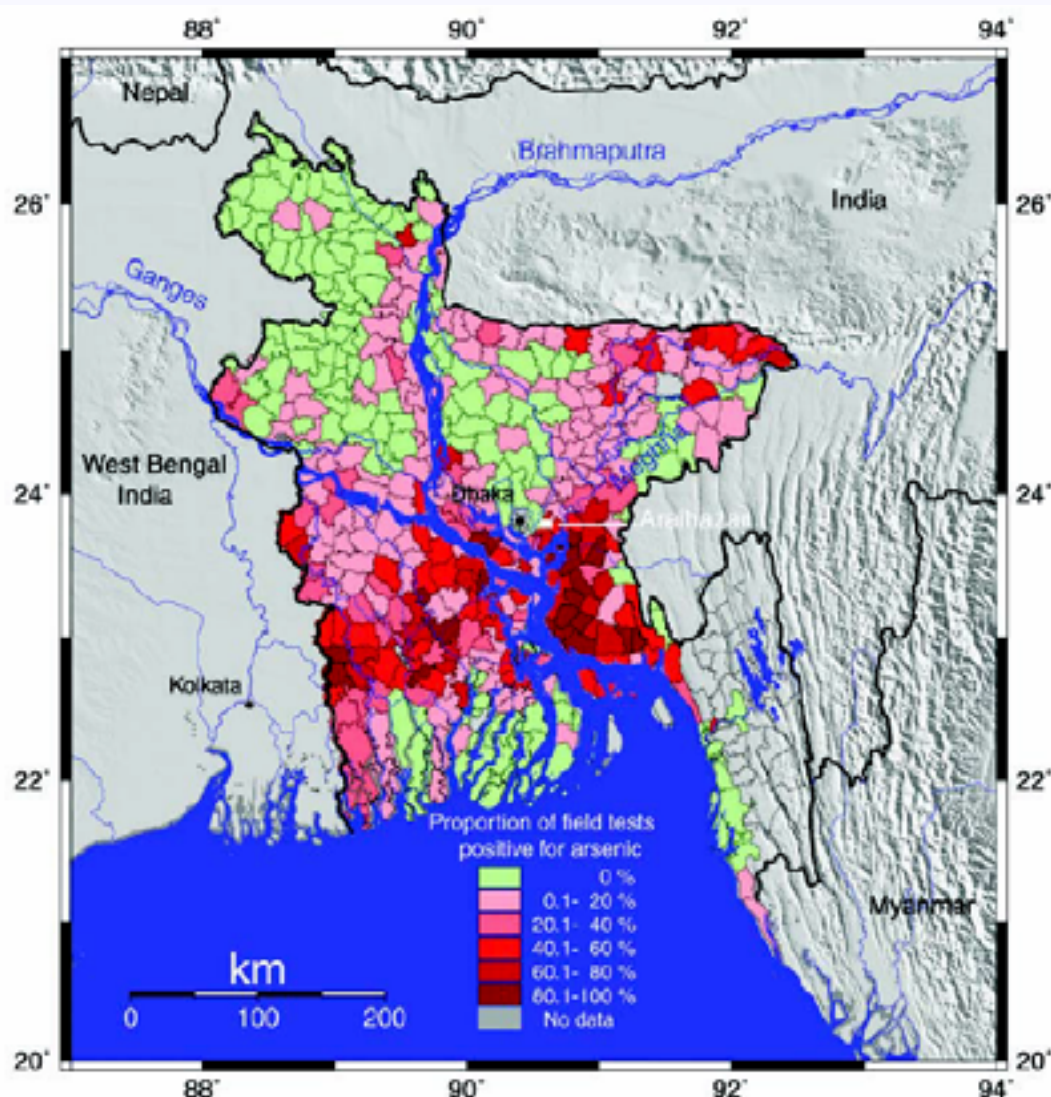
- Réactivité de surface

Filtration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (Na_2CrO_4) solution (3 fois)

% Cr fixé	40,4
N_{Cr} fixé par nm^2	0,159
% of de sites de surface liés à Cr	3,5



Arsenic dans l'eau: comment traiter?



Proportion de puits testés positivement pour l'arsenic au Bangladesh.

Map prepared by J. W. Rozenboom (UNICEF-Dhaka) on the basis of 51,000 field tests (i.e., $>100 \mu\text{g/L}$)

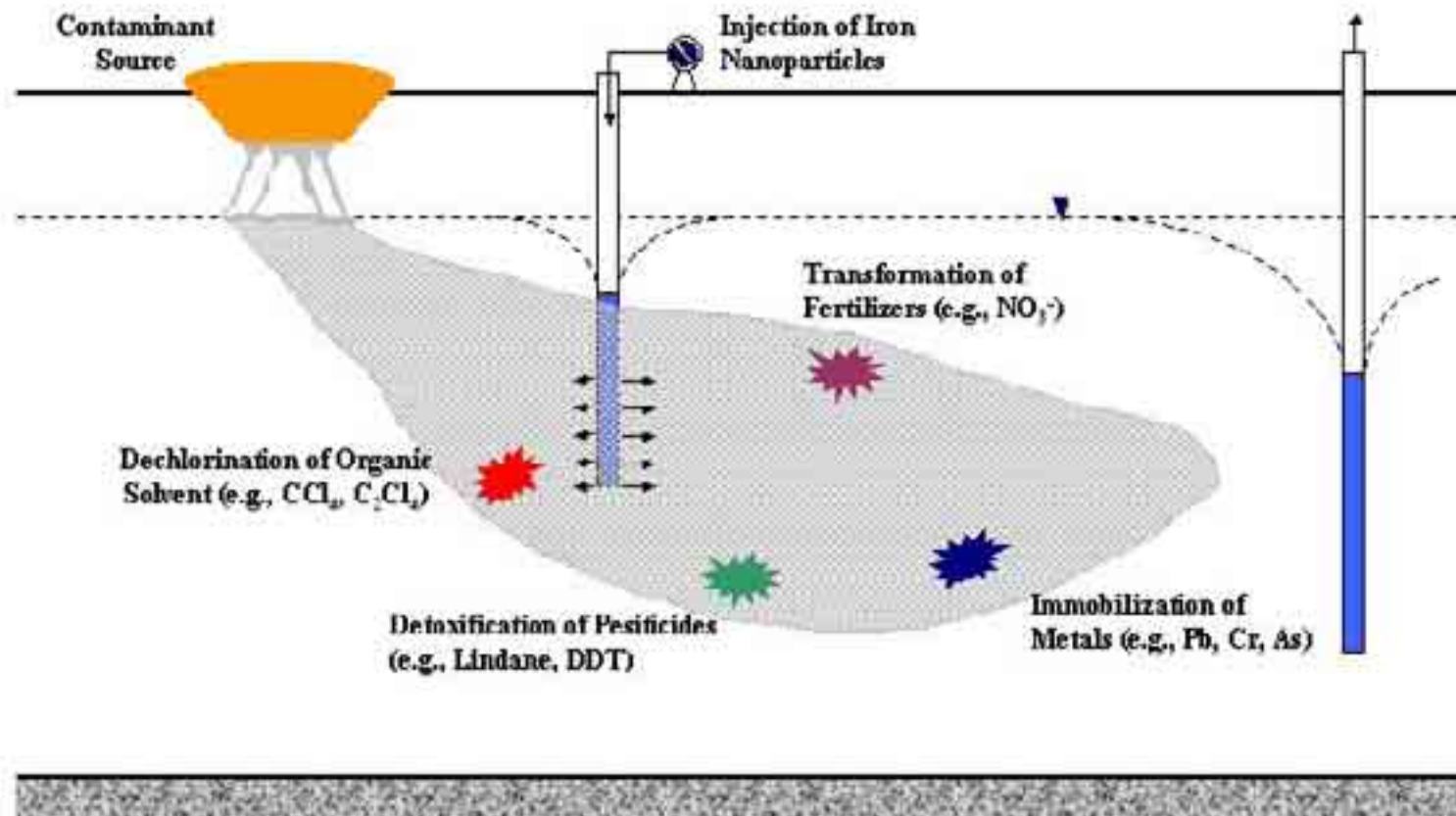
Norme : $10\mu\text{m/l}$ (OMS)



Traitement de sols pollués

Utilisation des nano-particules dans le cadre de la rémédiation de sols

- Taille réduite: 1 ordre de grandeur inférieur aux bactéries
 - Nano-particules peuvent migrer dans le sol
 - In-situ ou ex-situ traitement
 - Fixation au sein de matrices...



CONCLUSION

Utilisation de nano-particules en environnement:

- Potentiel de développement important
- Produits très réactifs (sorption, oxydation...)
- Nouvelles fonctionnalités des produits formées (membranes catalytiques, magnétiques)
- Combinaison de propriétés

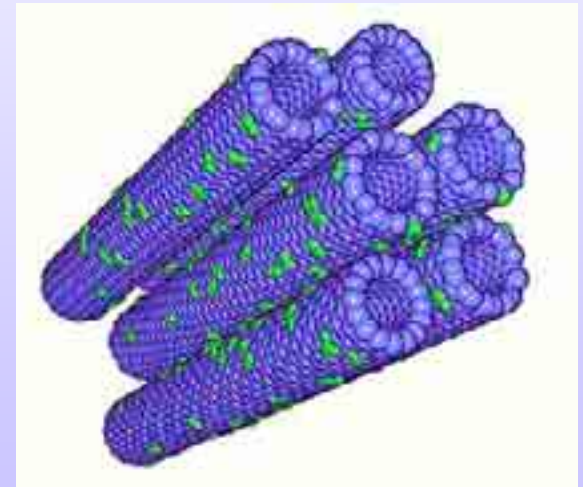
Traitement *in-situ* peut-être remis en question: principe de précaution, mais il existe un réel potentiel de développement.

Faut-il en avoir peur?

Des raisons de réfléchir

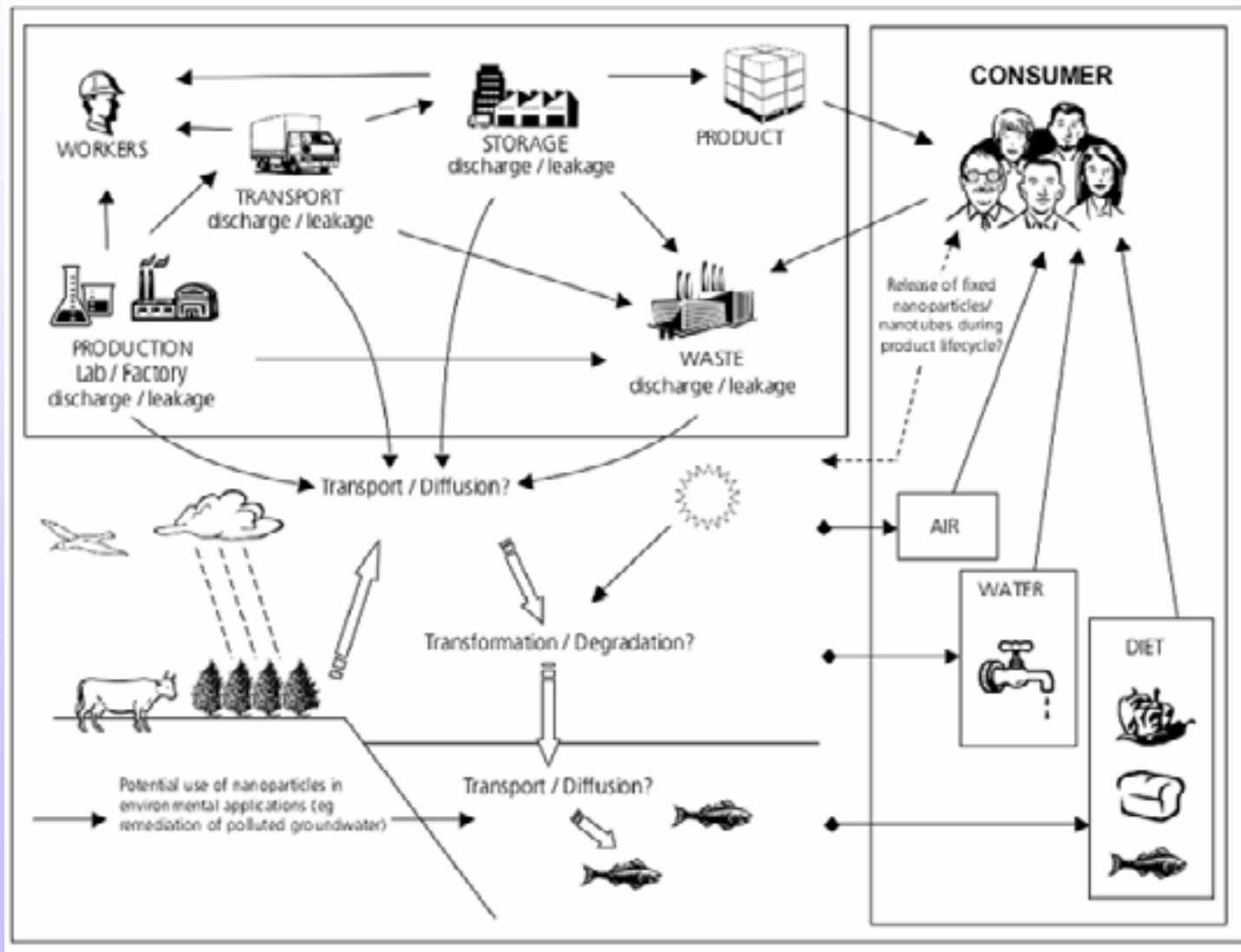


- Particules fines atmosphériques (procédés de combustion) induisent des troubles respiratoires. Est-ce la même chose avec les nano-particules de synthèse?
- Analogie amiante-nano-tube de carbone

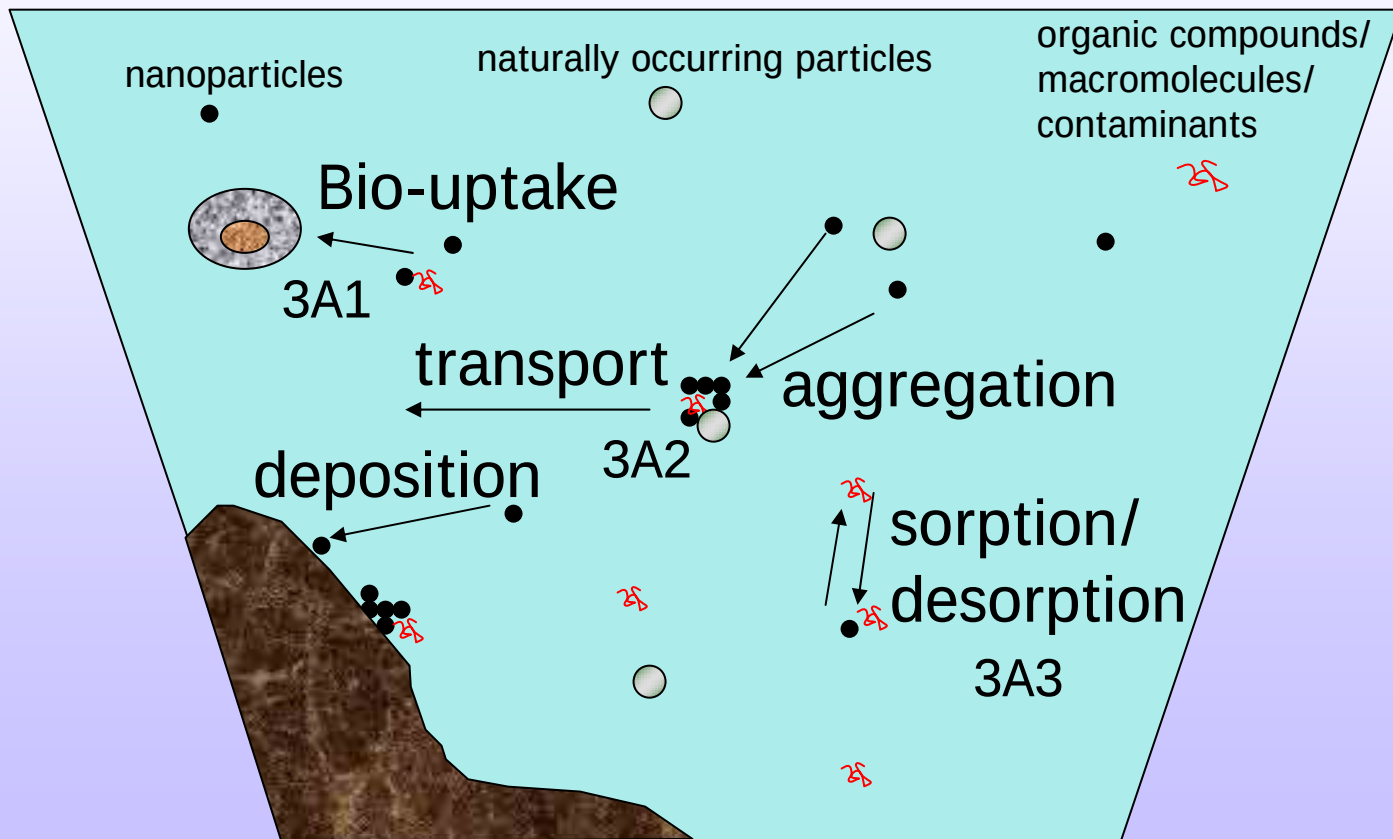


Débat: nano-optimistes <==> nano-pessimistes

Risque = toxicité + exposition



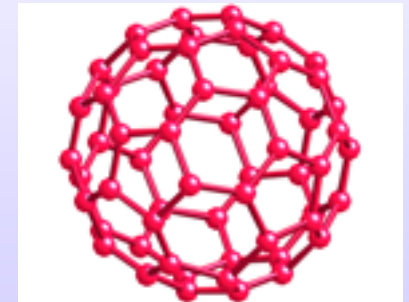
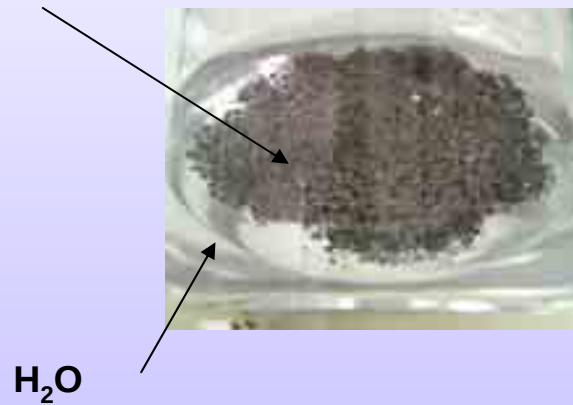
Dispersion dans l'environnement 'aqueux'



Comportement en solution

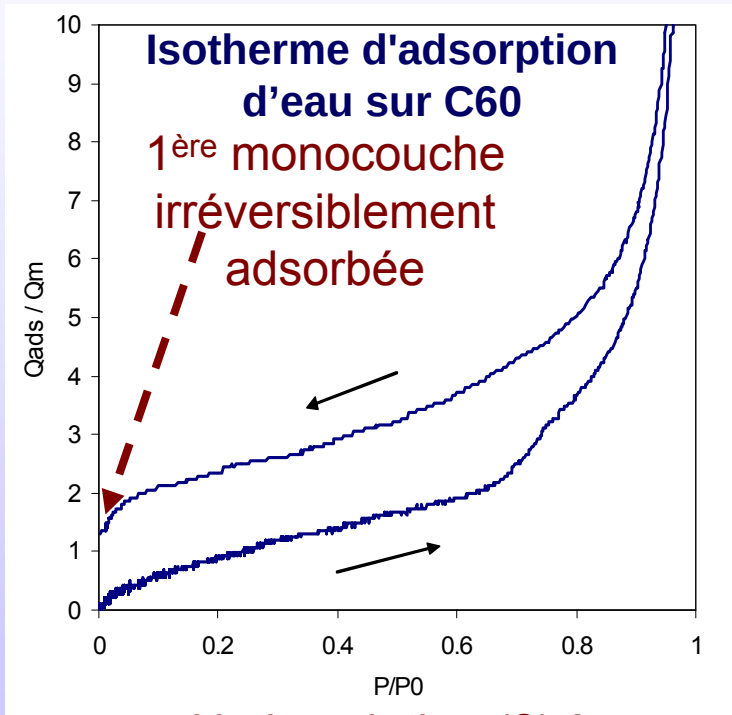
- Stabilité... C60

C60 99.9 %



C60

Comportement en solution



Hydroxylation (?) à :
 $P/P_0 = 0.7 \rightleftharpoons$ 2 monocouches

C60 99.9 %



H₂O



Suspension stable
de clusters de C60

agitation



Filtration à $0,45 \mu m$ pour
extraire le non-dispersée

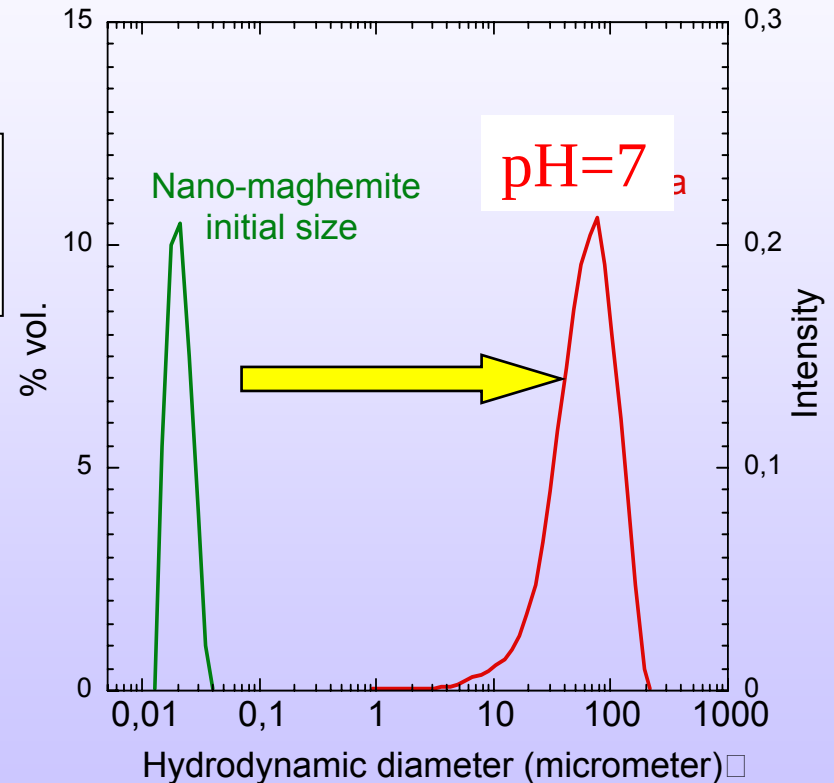
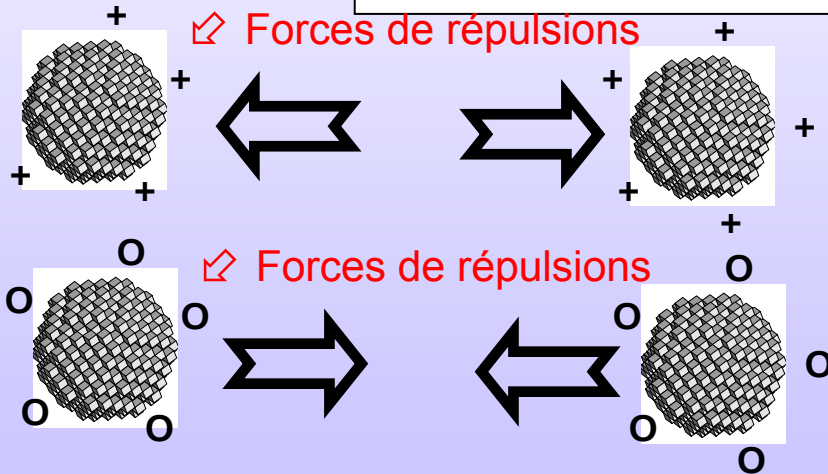
Suspension stable de nano-agrégats
hydrophiles chargés (-30 mV)
de 150 nm (nC60)

Comportement en solution

- Nano- oxydes

Nano-Maghemite : $\gamma\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$

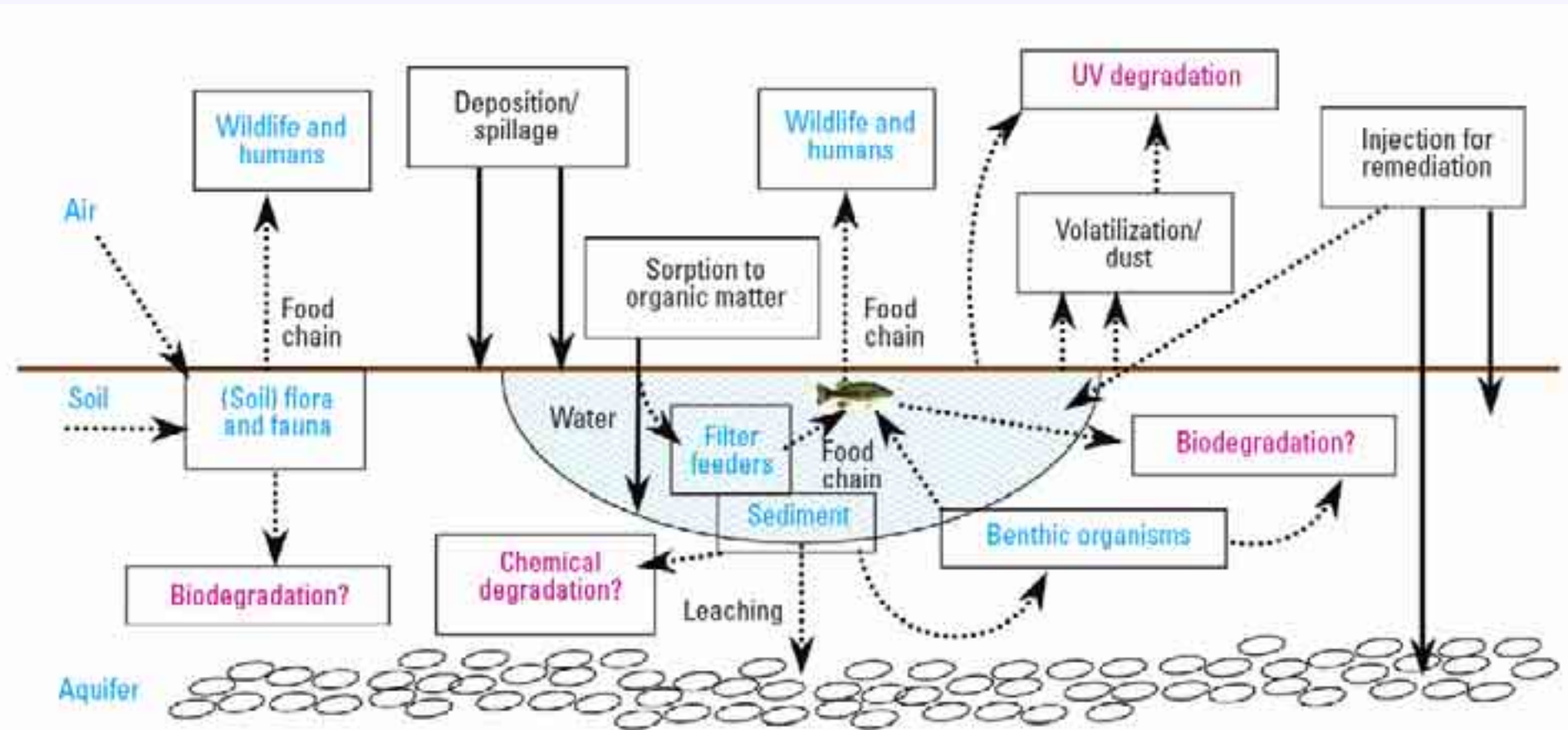
- Sphéroidales, $\varnothing = 6\text{nm}$
- 40% des atomes en surface



Rapide et forte déstabilisation des suspensions de nano-maghémities dans les milieux physiologiques :

- pH physiologique $\approx$ PCN de la maghemite
- forte réactivité de surface (phosphates...)

Comportement dans un écosystème





Premières études toxicologiques contradictoires...

Internalisation + cytotoxicité

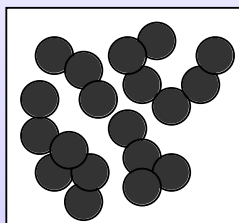
Internalisation + prolifération cellulaire

Pas d'internalisation + toxicité

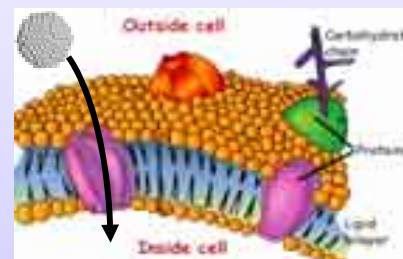
(Berry et al. 2003 ; 2004 ; Kumar et al. 2004)

Pourquoi une telle variabilité dans les réponses cellulaires ?

Stabilité des suspensions ?



Evolution structurale des nano ?



Nécessité d'une approche bio-physicochimique



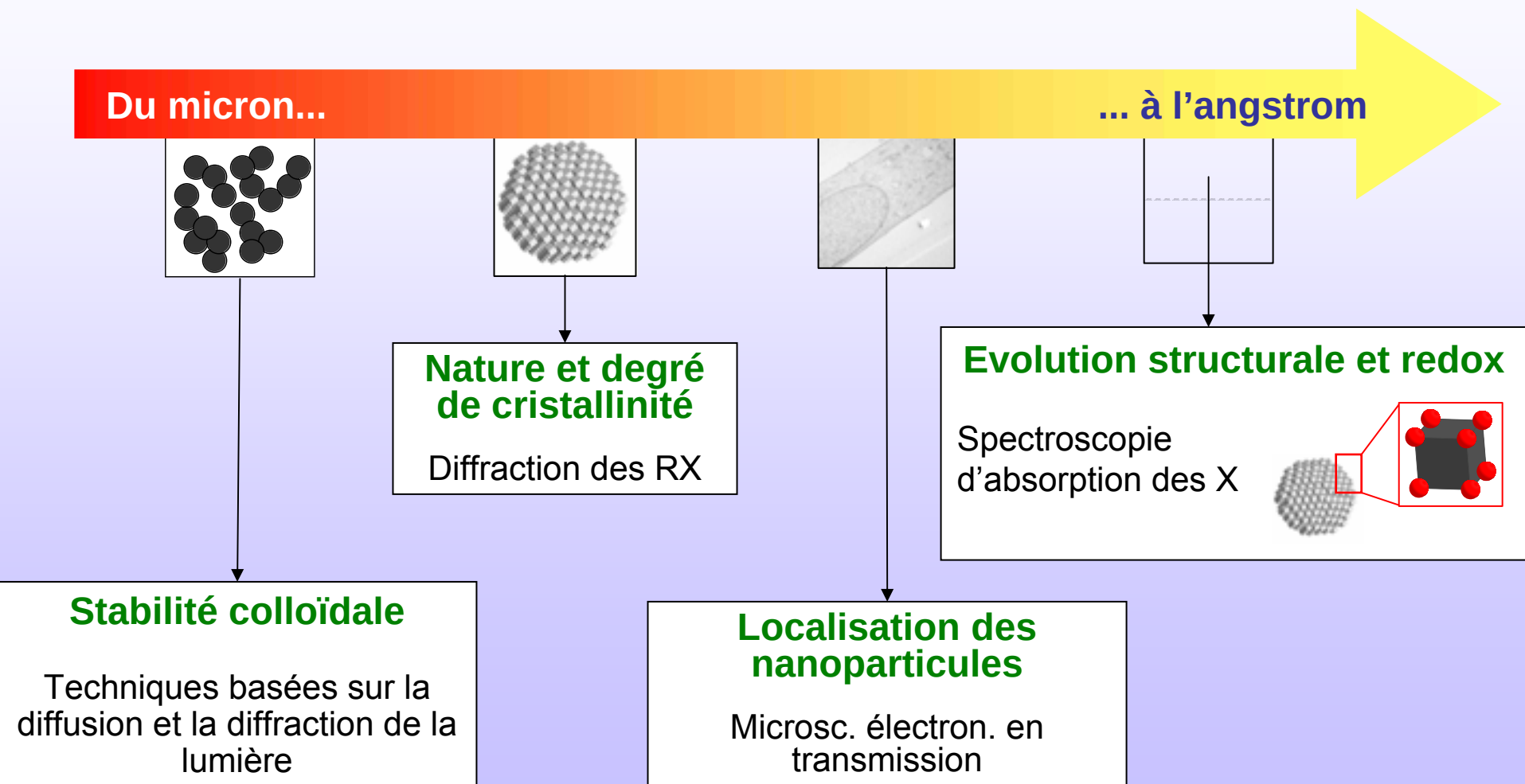
Questions ou idées reçues?

- Un objet petit (taille d'un virus) peut pénétrer dans une cellule
- Un objet qui pénètre est toxique
- Tous les objets nanométriques sont toxiques...



Caractérisation physico-chimique

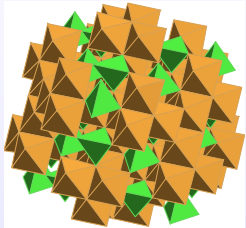
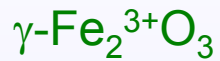
Avant, pendant et après contact avec les modèles biologiques





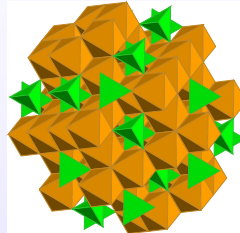
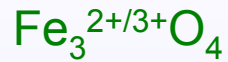
Effet de la réactivité de surface sur les réponses biologiques

nano-maghémite



6 nm

nano-magnétites



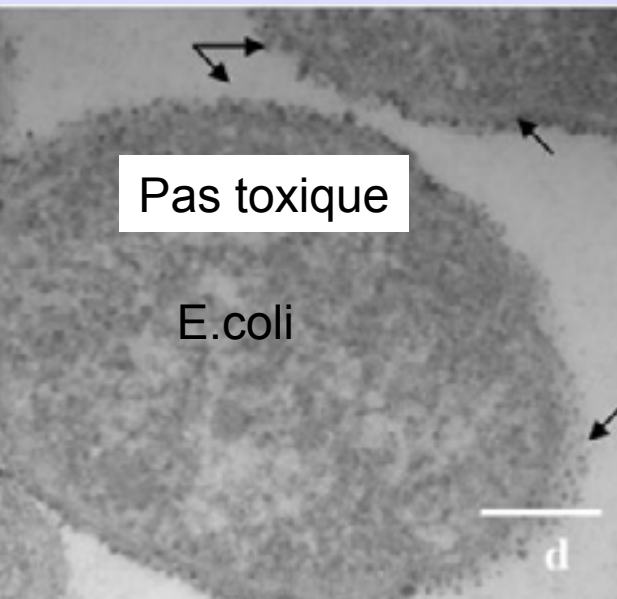
6 nm

nZVI



20-100 nm

Nanoparticules mises en contact avec E.coli

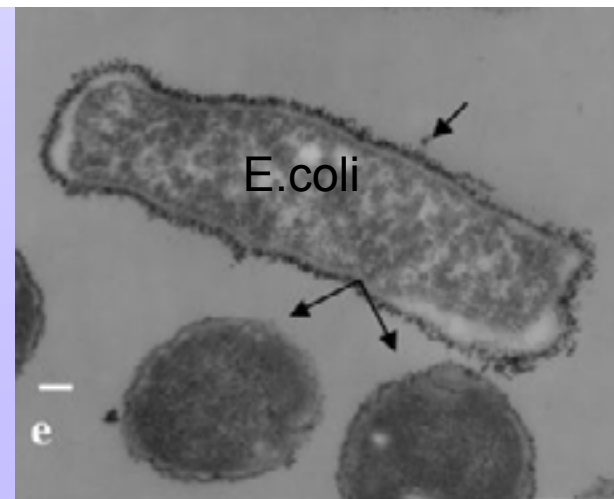


Pas toxique

E.coli

d

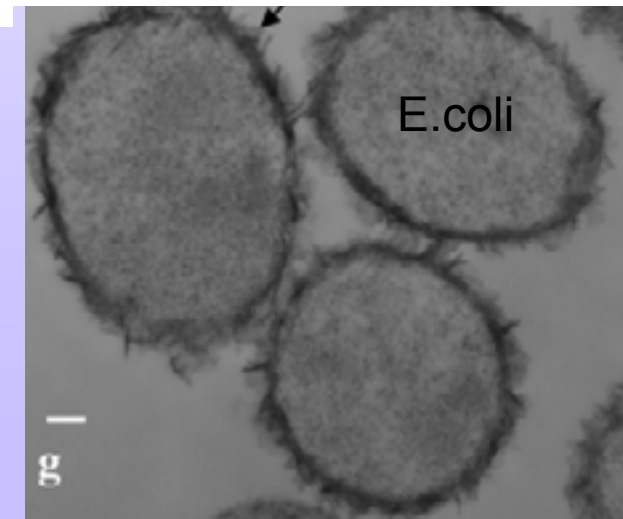
Toxique à partir de 300 mg/l



E.coli

e

Toxique à partir de 70 mg/l

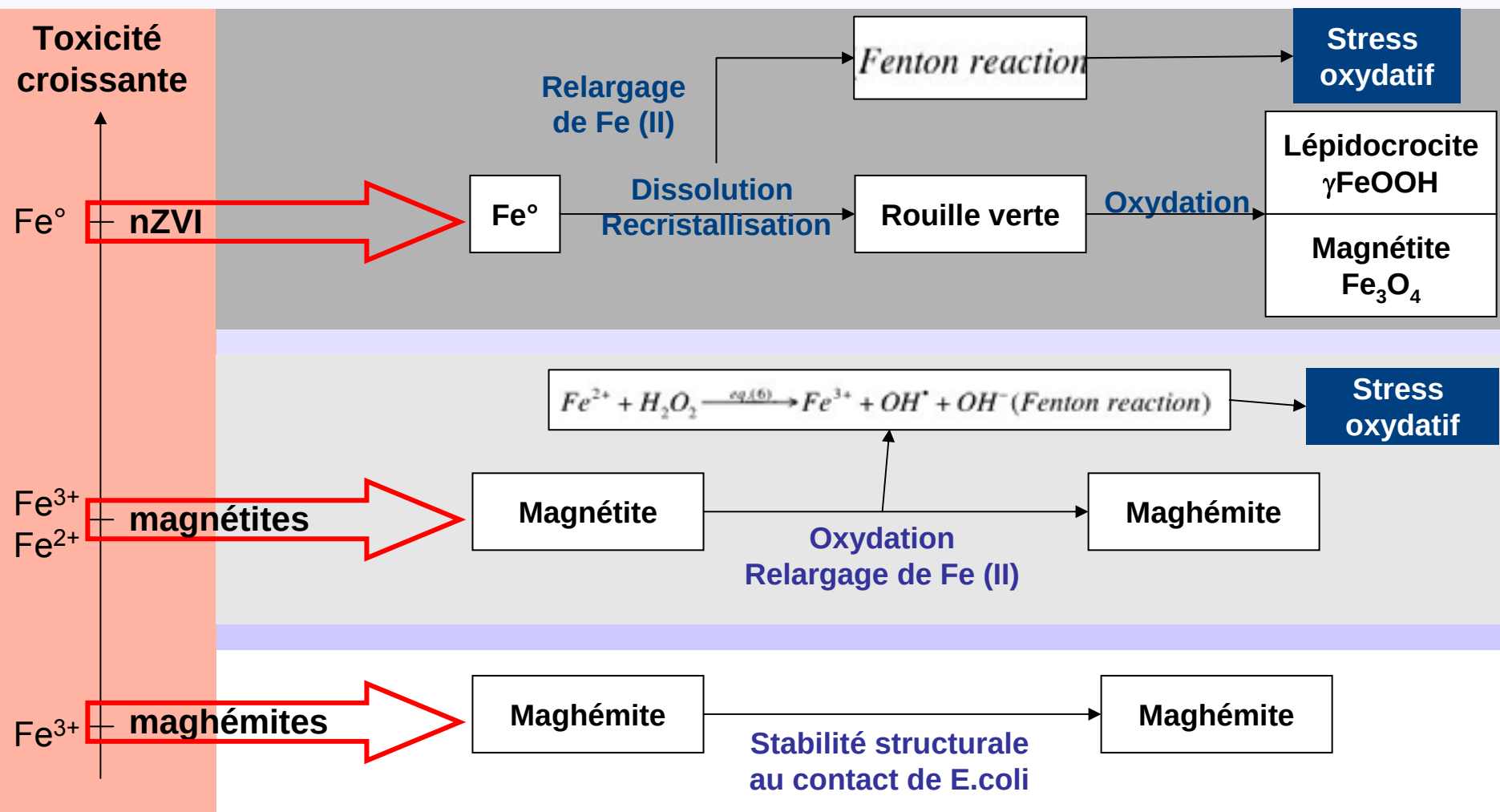


E.coli

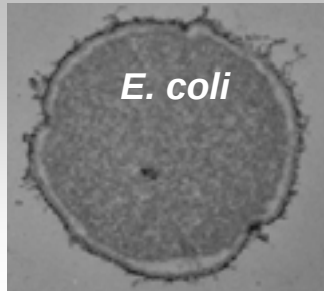
g



Evolution structurale des nanoparticules



Effets biologiques de nanoparticules oxydantes



Cytotoxiques

> 2 mg/L de CeO_2

(Thill et al., 2006)

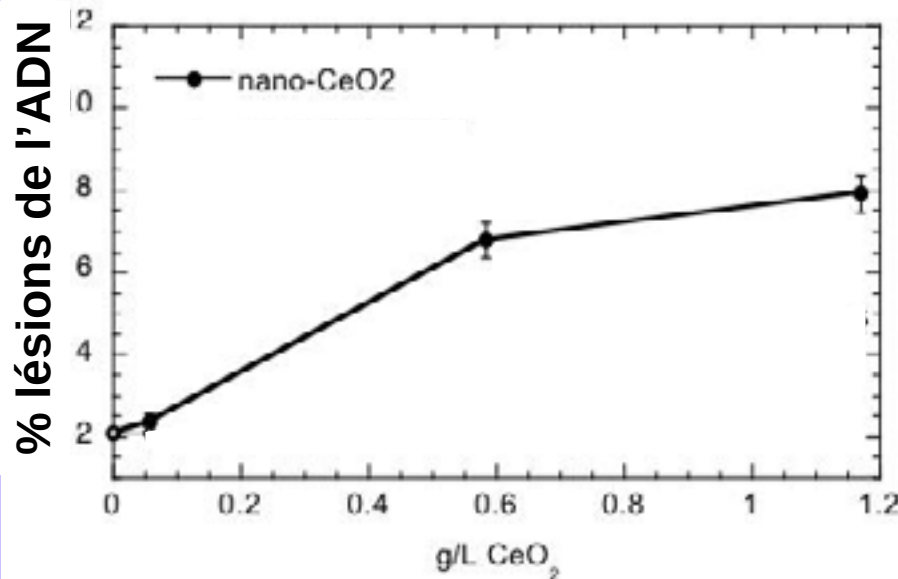


Génotoxiques

> 0,06 mg/L de CeO_2



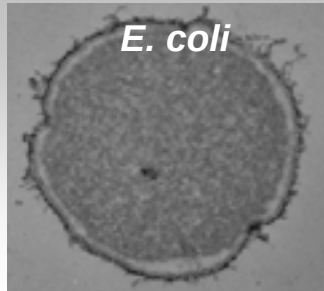
- Lésions primaires de l'ADN
- Aberrations chromosomiques



Génotoxique

Effet dose-réponse

Effets biologiques de nanoparticules oxydantes



E. coli

Cytotoxiques

> 2 mg/L de CeO₂

(Thill et al., 2006)



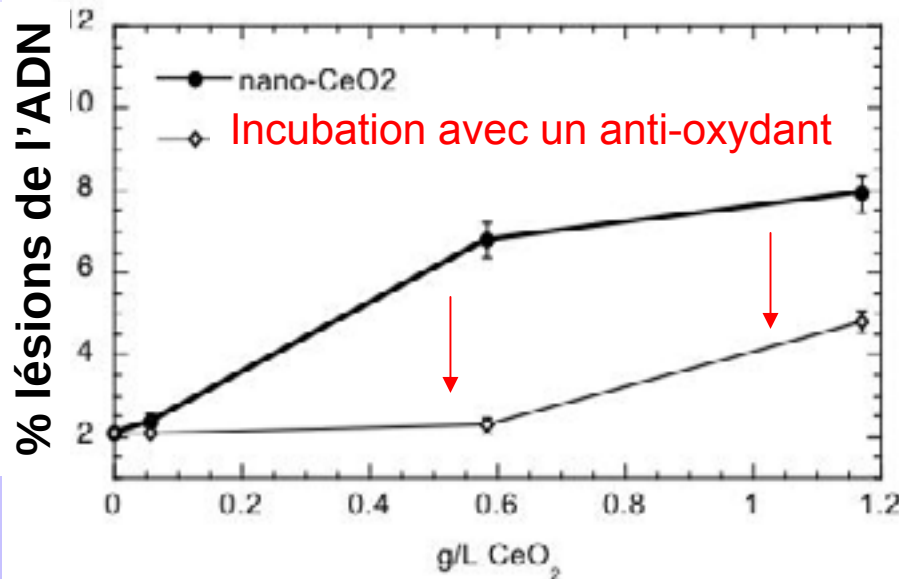
Fibroblastes humains

Génotoxiques

> 0,06 mg/L de CeO₂



- Lésions primaires de l'ADN
- Aberrations chromosomiques

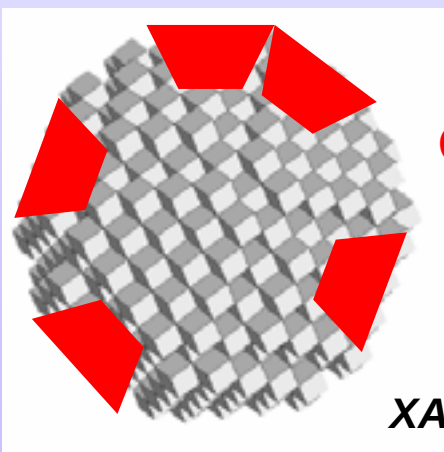
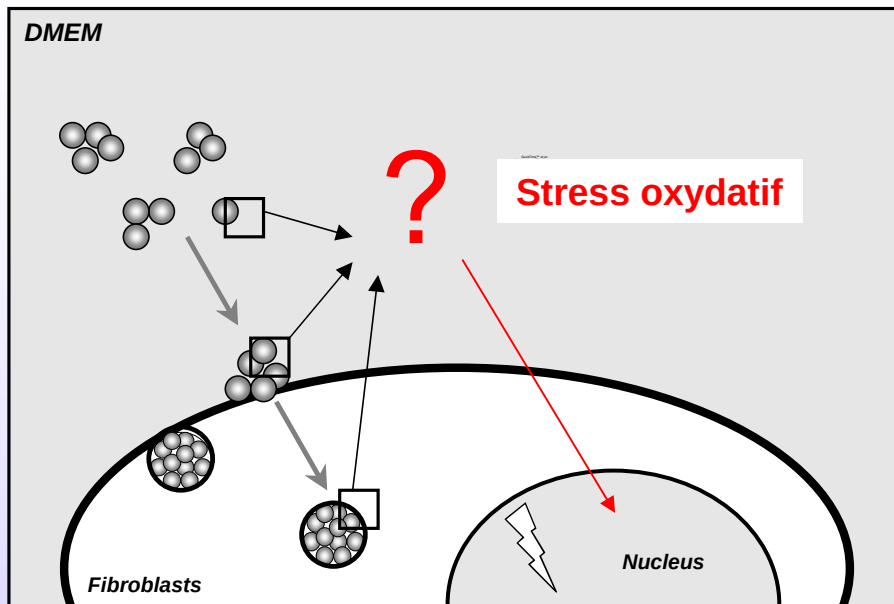


Génotoxique

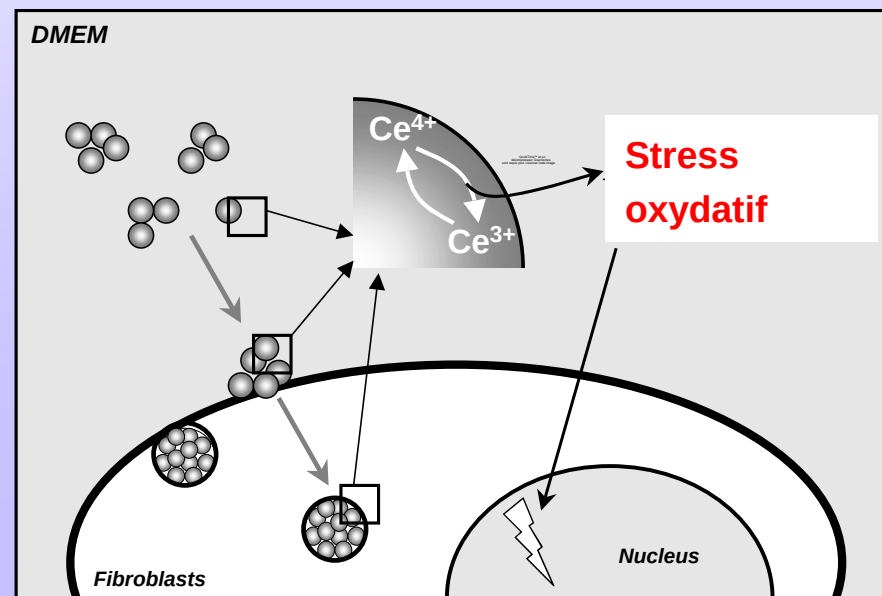
Effet dose-réponse

Stress oxydatif des cellules

Evolution du degré d'oxydation du Cérium



30% de la surface
est reduite en Ce(III)





Bilan



Cytotoxicité des nano-oxydes

—

+

Capacité à s' OXYDER en milieu biologique

Stabilité

Instabilité

Capacité à se REDUIRE en milieu biologique

Réactions REDOX génèrent des transferts d'ions/électrons



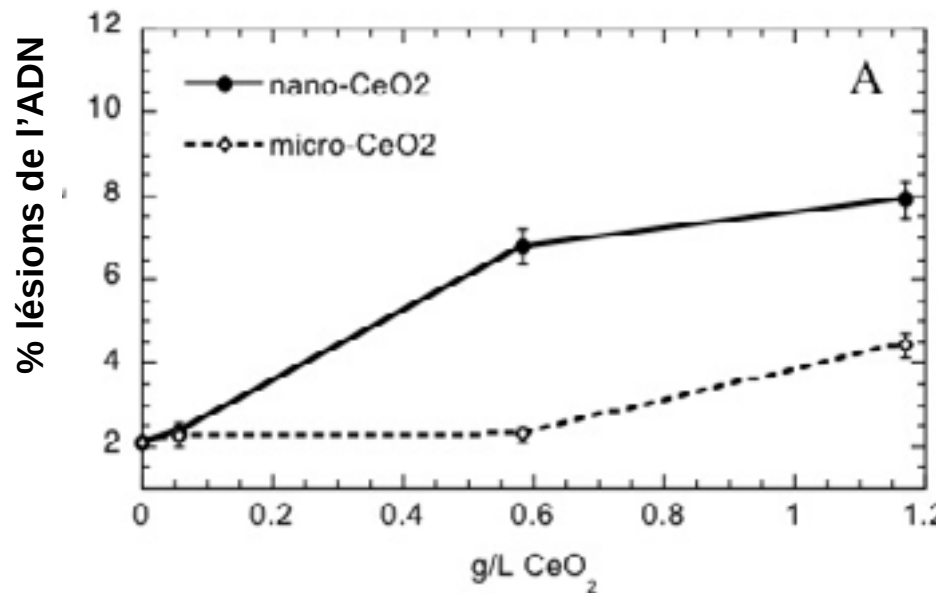
Stress oxydatif, oxydation des protéines, perturbation des chaînes de transport d'électron



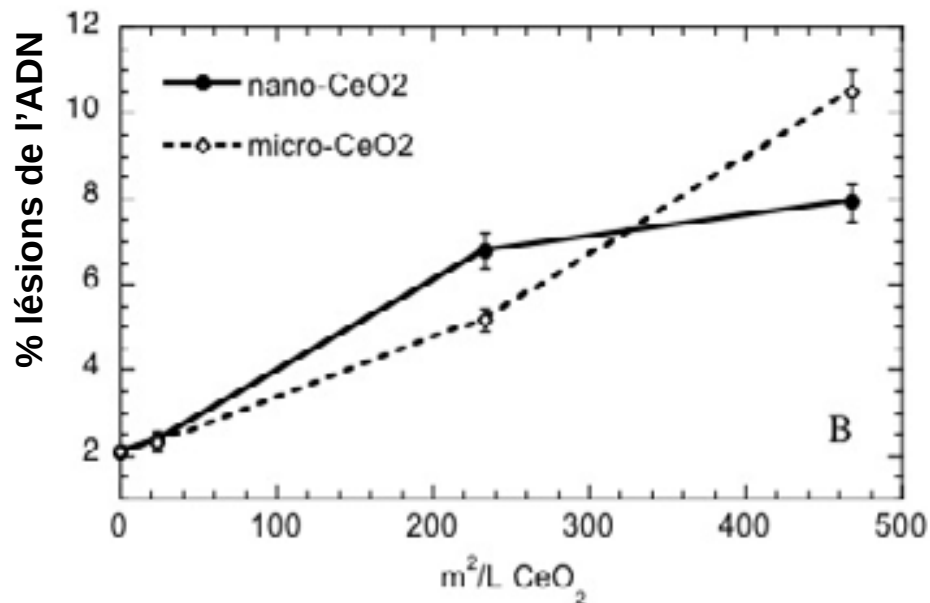
Nanoparticules versus Microparticules

Génotoxicité de nano-CeO₂ (8nm) a été comparée à celle induite par des micro-CeO₂ (300 nm)

par unité de masse...



par unité de surface...





Conclusion et Perspectives

Les nano-oxydes peuvent induire une toxicité
(dans nos conditions expérimentales)

- ↗ Cyto-toxicité et génotoxicité liées à un stress oxydatif
- ↗ Moteur principal : réactions redox

Effets cinétiques ?

Nano-objets déjà commercialisés...
ex : crèmes solaires contenant des nano-TiO₂

.... dont on ne connaît pas le comportement dans l'environnement



Remerciements

Les biologistes, médecins, pharmaciens...

LBME (Fac. Timone) : Alain Botta, Thierry Orsière, Michel De Meo,
Laetitia Decome, Céline Botta

LEMIRe (CEA Cadarache) : Wafa Achouak, Marie-Anne Roncato

Les physico-chimistes...

LIONS (CEA Saclay) : Antoine Thill, Olivier Spalla, Ophélie Zeyons

LCMC (Univ. Paris VI) : Jean-Pierre Jolivet, Corinne Chanéac

Les local contacts synchrotrons...

Fame team (ESRF) : Jean-Louis Hazemann, Olivier Proux, Hervé Palancher

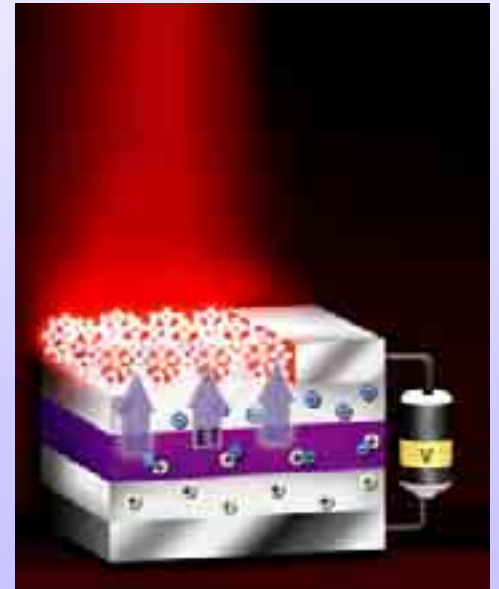
XAS 11.1 (Elettra) : Luca Olivi, Valérie Briois

Lucia team (SLS) : Anne-Marie Flank, Delphine Vantelon, Pierre Lagarde



Nanotechnologies et énergie

- Des structures empilées de semi-conducteurs permettent d'atteindre de plus grands rendements pour les cellules **photovoltaïques**.
- Des **réductions de la consommation d'énergie** : systèmes d'isolation thermique, une amélioration des matériaux conducteurs. Production **de lumière**: matériaux issus des nanotechnologies tels que les LEDs permettent d'obtenir un rendement intéressant.
- Les **piles à combustible**, peuvent gagner en efficacité par l'utilisation de matériaux nanoporeux pour le stockage de l'hydrogène.



Nanotechnologies et énergie

Filtres à particules FAP

