

# Projet ANR NANOSEP : Procédés d'agrégation et de séparation des nanoparticules

Synthèse des résultats marquants

ANR-08-ECOT-009

BRGM/RP-61015-FR

Mars 2012

AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE

# ANR





# Projet ANR NANOSEP : Procédés d'agrégation et de séparation des nanoparticules

Synthèse des résultats marquants

ANR-08-ECOT-009

BRGM/RP-61015-FR

Mars 2012

**M. Bizi**

Avec la collaboration de

D. Bernard, P. Charles, C. Guigui, P. Guiraud, J. Labille,  
S. Laborie, D. Legendre, Y. Liu, N. Manier, P. Pandard et S. Rodts.

## Vérificateur :

Nom : J-Y. Bottero (CEREGE)

Date : 28/03/2012

Signature :

## Approbateur :

Nom : H. Gaboriau (BRGM)

Date : 2/04/2012

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,  
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

**Mots clés** : Filtration, Flocculation, Flottation, Fractal, IRM, Nanoparticules, Texture et RMN.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Bizi M.** (2012) – Projet ANR NANOSEP : Procédés d'agrégation et de Séparation des Nanoparticules. Synthèse des résultats marquants. Rapport final. BRGM/RP-61015-FR. 74 p., 20 fig., 9 tabl.

© BRGM, 2012, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

L'objectif du projet **NANOSEP** (Nano-Séparation) est de développer une solution technologique basée sur le principe de la séparation solide/liquide pour traiter les effluents industriels pollués en **nanoparticules (NPs)** anthropiques inférieures à 100 nm. Ce projet a bénéficié du soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (**ANR**) dans son Programme de recherche ECOTEchnologies et Développement Durable (**PRECODD 2008**). NANOSEP, coordonné par le BRGM a associé les compétences de partenaires scientifiques et industriels : ARKEMA, CEREGE, IMFT, INERIS, LCPC-LMSGC, LISBP, SUEZ ENVIRONNEMENT-CIRSEE.

Les nanomatériaux et les nanotechnologies sont en plein essor. Leur utilisation est déjà massive dans les différentes industries. Leur développement rapide implique l'exposition potentielle aux NPs manufacturées. En effet, une partie de ces nano-objets va inévitablement se retrouver à terme dans les rejets industriels puis domestiques, voire dans les ressources en eau. La dépollution de ces effluents, priorité incontournable, requiert la mise en place d'un schéma de traitement adapté à la physico-chimie et la taille de ces nano-objets. Si la toxicité et l'écotoxicité de ces substances est de plus en plus renseignée, les publications recensées (étude menée jusque mars 2010) montrent que les informations restent, dans certains domaines, fragmentaires et/ou contradictoires. En l'occurrence, il n'a été rapporté que très peu d'informations (*in vivo*) portant sur l'ingestion de NPs en suspension dans l'eau. Cependant, l'accroissement important prévu dans la production de NPs et l'évolution rapide des données disponibles tant en termes de toxicité que d'écotoxicité, indiquent que cette thématique doit faire l'objet d'une veille continue.

Dans ce contexte, et en raison de leur forte production et utilisation dans différentes industries, les NPs de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> sans enrobage, TiO<sub>2</sub> avec enrobage et les nanotubes de carbone ont été utilisées dans NANOSEP comme cible à extraire d'un milieu aqueux à l'aide d'un procédé basé essentiellement sur le schéma conventionnel de traitement des eaux. Trois procédés industriels ont été examinés en vue d'établir ce schéma : Coagulation/Floculation, Filtration et Flottation.

Compte tenu des difficultés et des refus rencontrés de la part des industriels pour avoir des effluents industriels réels pollués en NPs, les traitements ont été conduits sur des suspensions préparées à 0,1 g/L avec des eaux des réseaux locaux, des eaux synthétiques et de l'eau de Seine.

Les développements réalisés ont été précédés par une caractérisation complète de ces NPs en termes de minéralogie, de distribution en taille, de surface spécifique, d'analyse de forme et de propriétés de surface. Un modèle physico-chimique spécifique à la correction des mesures du potentiel zêta du TiO<sub>2</sub> a été créé. En caractérisation texturale des floccs (NPs floculées), il a été développé une méthode qui permet de déterminer la dimension fractale (indice de compacité) à partir des mesures d'imagerie et de résonance magnétique nucléaire du proton (IRM-RMN) effectuées

sur les suspensions floculées. Des modélisations faites avec le code JADIM ont permis de développer un outil capable de représenter les écoulements du liquide, des microbulles et des NPs dans des cellules de flottation conçues et fabriquées pour le traitement en continu des NPs. Ce modèle permettra à terme d'explorer par simulation des innovations longues et coûteuses à mener expérimentalement.

Il est à préciser que pour les NPs, le potentiel zêta conditionne complètement la méthode et l'efficacité du traitement. Les NPs pures de type  $\text{TiO}_2$  5-30 ou  $\text{CeO}_2$ , dont le point isoélectrique (PIE) est proche de 7, donc proche du pH moyen général des eaux de surface à traiter, sont instables dans le milieu. La présence des sels minéraux (ions mono et divalents) dans les eaux favorise la déstabilisation de ces NPs. Leur élimination ne nécessite pas l'ajout d'un coagulant et ne demande que de très faibles doses de floculant. Au contraire, les NPs enrobées d'un agent dispersant telles que le Covascreen (PIE =  $2,7 \pm 0,2$ ) présentent une plus grande stabilité en dispersion dans une large gamme de pH naturels. Un conditionnement spécifique est adapté pour ce matériau.

L'optimisation de la coagulation/floculation, a été largement facilitée par l'emploi de la diffractométrie laser en ligne. Hormis les distributions en taille, cette technique a permis aussi la détermination de la densité et de la dimension fractale des floes. Après optimisation des traitements par coagulation/floculation, les distributions en taille sont comprises en moyenne entre 10  $\mu\text{m}$  et 1 mm, avec des dimensions fractales (compacités) allant de 2,5 à 2,9. À fortes contraintes de cisaillement ( $G \leq 1\,400\text{ s}^{-1}$ ), la taille du floc primaire ne passe jamais en dessous de 1  $\mu\text{m}$ .

L'ensemble des résultats obtenus montre clairement i) que la coagulation et/ou la floculation favorisent l'agglomération totale des NPs et ii) qu'un schéma de traitement basé sur la coagulation/floculation et la filtration permet d'extraire complètement les NPs des effluents. Ces performances ont été obtenues avec des réactifs organiques autorisés par la direction générale de la santé de plusieurs pays.

Enfin, les essais de validation obtenus à l'échelle pilote dans des conditions industrielles de fonctionnement permettent de conclure que la meilleure technologie disponible aujourd'hui pour l'élimination des NPs inférieures à 100 nm est la coagulation/floculation suivi de la filtration.

## Liste des livrables

### ARTICLES

**Leroy P., Tournassat C., Bizi M.** (2011) - Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 356, 442-453.

**Charles P., Bizi M., Guiraud P., Labille J.** (2011) - NANOSEP: Removal of Nanoparticles using optimized conventional processes. Water Quality Technology Conference and Exposition (WQTC). Proceedings for the 2011 conference, Phoenix, Arizona, November 13-17, 2011.

**Bytchenkoff D., Rodts S.** (2011) - Structure of the two-dimensional relaxation spectra seen within the eigenmode perturbation theory and the two-site exchange model. *Journal of Magnetic Resonance* 208, p. 4-19.

**Rodts S., Bytchenkoff D.** (2010) - Structural properties of 2D NMR relaxation spectra of diffuse systems. *Journal of Magnetic Resonance* 205, p. 315-318.

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2012) - Silica Nanoparticle Separation from Water by Aggregation with AlCl<sub>3</sub>; *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, p. 1853-1863.

### THÈSE

Élimination de nanoparticules d'effluents liquides.

Thèse de doctorat de l'université de Toulouse soutenue par Mlle Yanping Liu le 26/11/2010.

### COMMUNICATION AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2009) - Coagulation of nano-silica by CTAB in wastewater treatment, SFGP 2009, Marseille, France, 2-910239-72-1, Ed. SFGP, Paris, France.

**Tourbin M., Liu Y., Lachaize S., Guiraud P.** (2009) - Removal of the nanoparticles from industrial and domestic wastewaters, WCCE 2009, Montreal, Canada, 23-27 août 2009.

## COMMUNICATION SANS ACTES

Stabilité et floculation des nanoparticules de silice par des polymères organiques conventionnels. 29<sup>ème</sup> Journée thématique de l'AFVL : Métrologie (optique) des nanoparticules. Mars 2011. *Bizi M., BRGM.*

**Tourbin M., Liu Y., Lachaize S., Guiraud P.** (2009) - Coagulation and flotation preliminary experiments for the development of a treatment process for the removal of nanoparticles from liquid wastes, NPSC – Nanoparticle, Duke University, NC, USA, 3-5 juin 2009.

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2009) - Removal of nanoparticles from liquid wastes: a state of art and the development of characterization techniques, NPSC – Nanoparticle, Duke University, NC, USA, 3-5 juin 2009.

**Tourbin M., Liu Y., Lachaize S., Guiraud P.** (2009) - Coagulation and flotation preliminary experiments for the development of a treatment process for the removal of nanoparticles from liquid wastes, Micropol and Ecohazard 2009, IWA, San Fransisco, Ca, USA, 8-10 juin 2009.

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2009) - Removal of nanoparticles from liquid wastes: a state of art and the development of characterization techniques, Micropol and Ecohazard 2009, IWA, San Fransisco, Ca, USA, 8-10 juin 2009.

**Tourbin M., Liu Y., Lachaize S., Guiraud P.** (2010) - Preliminary experiments of flotation for the development of a process treatment for the removal of nanoparticles from liquid wastes, EUROPEAN CONFERENCE ON FLUID PARTICLE SEPARATION (ECFPS), 5 - 7 october 2010, Lyon – FRANCE.

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2010) - Surface charge modification of nanoparticles – a preparative research for removing nanopaticles from water, IAP2010 Conference Beijing (China), May 16-19, 2010.

**Springer F., Laborie S. and Guigui C.** (2010) - Membrane filtration process for nanoparticle removal from waters before and after release in environment. *European Conference on Particle Fluid Separation.* 4-7 October, Lyon, France (communication orale).

**Springer F., Laborie S. and Guigui C.** (2011) - Removal of nanoparticles from ground and surface waters by coagulation and membrane process. *ICOM International Congress on Membranes and Membrane Processes*, 23-29 juillet, Amsterdam, Pays-Bas (communication orale).

**Springer F., Laborie S. and Guigui C.** (2012) - Removal of nanoparticles from industrial wastewaters and surface waters by membrane filtration process. Journées Polluants Emergents : quels défis pour une meilleure gestion de l'eau ? Colloque SFGP, Nantes, 1-2 février.

## EN PRÉPARATION

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** - Silica nanoparticles separation from water: aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB).

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2012) - Flotation separation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles from wastewaters, STP2012 – 7<sup>ème</sup> colloque Science et Technologie des Poudres, 4 -6 juillet 2012- Toulouse (France) (acceptée).

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2012) - Why is it so important to remove nanoparticulates from wastewaters?, STP2012 – 7<sup>ème</sup> colloque Science et Technologie des Poudres, 4-6 juillet 2012- Toulouse (France) (acceptée).

**Palacios-Morales C., Legendre D., Guiraud P.** - Flotation process of nano-particles by micro bubbles, The 6th International IWA Conference on Flotation for Water and Wastewater Systems, October 29, November 01, 2012, New York, United States (acceptée).

**Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P.** (2012) - Flotation separation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles from waters, The 6th International IWA Conference on Flotation for Water and Wastewater Systems, October 29, November 01, 2012, New York, United States (acceptée).



# Sommaire

<b>1. Rappel des objectifs du projet .....</b>	<b>13</b>
1.1. CONTEXTE DU PROJET .....	13
1.1.1. Contexte économique.....	13
1.1.2. Contexte scientifique .....	14
1.2. OBJECTIFS GÉNÉRAUX DU PROJET.....	15
<b>2. Matériels et méthodes .....</b>	<b>17</b>
2.1. DIMENSION CRITIQUE .....	17
2.2. PRODUITS DE BASE.....	17
2.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION .....	18
<b>3. Résultats scientifiques.....</b>	<b>23</b>
3.1. TÂCHE 1 : INVENTAIRE ET CLASSIFICATION .....	23
3.1.1. Production et exemple de domaines d'application .....	23
3.1.2. Devenirs des NPs dans les eaux de surface .....	27
3.1.3. Devenirs des NPs dans les sols et les matrices poreuses .....	27
3.1.4. Toxicité et écotoxicité des NPs.....	28
3.2. TÂCHE 2 : DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES DE SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE SPÉCIFIQUES AUX NPS .....	32
3.2.1. Coagulation et/ou floculation de suspensions de NPs diluées (BRGM, CEREGE et LMSGC). .....	32
3.2.2. Élimination des NPS par filtration membranaire (LISBP). .....	45
3.2.3. Développement du procédé de flottation des NPS (LISBP & IMFT) .....	50
3.3. TÂCHE 3 : VALIDATION DU PROCÉDÉ DE SÉPARATION DES NPS .....	53
3.3.1. Validation du procédé élaboré.....	53
3.3.2. Estimation des coûts de traitement .....	58
<b>4. Retombées du projet NANOSEP .....</b>	<b>61</b>
4.1. FORMATION PAR LA RECHERCHE.....	61
4.2. RETOMBÉES INTERNATIONALES.....	62
<b>5. Conclusion et bilan.....</b>	<b>65</b>
<b>6. Bibliographie.....</b>	<b>69</b>

## Liste des figures

Figure 1 :	Observation au MET des NPs de CeO <sub>2</sub> .....	34
Figure 2 :	Observation au MET des NPs de silice. ....	34
Figure 3 :	Observation au MET des NPs de TiO <sub>2</sub> Covascreen. ....	35
Figure 4 :	Observation au MET des NTC. ....	35
Figure 5 :	Distributions en taille des NPs sélectionnées. ....	36
Figure 6 :	Potentiel zêta des suspensions aqueuses des NPs étudiées sans électrolyte. ....	37
Figure 7 :	Potentils zêta du TiO <sub>2</sub> en fonction du pH et la salinité (NaCl). ....	39
Figure 8 :	Principales caractéristiques des coagulants et des flocculants de SNF Floerger. ....	40
Figure 9 :	Détermination de la concentration optimale de coagulation (COC) des NPs de silice S30R50. ....	41
Figure 10 :	Distribution en taille et conditions optimales de floculation des NPs de CeO <sub>2</sub> . ....	42
Figure 11 :	Distribution en taille et conditions optimales de floculation des NPs de SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> 5-30 et TiO <sub>2</sub> Covascreen.....	43
Figure 12 :	Perméabilités des trois membranes testées en paliers de PTM variant de 0,4 à 2,4 bars. ....	46
Figure 13 :	Évolution des résistances de colmatage avec la masse déposée lors de la filtration pour TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> et CeO <sub>2</sub> 0,14 %m dans l'eau ultrapure. ....	48
Figure 14 :	Évolution de la perméabilité membranaire ramenée à la perméabilité initiale en fonction de la masse déposée à la surface membranaire selon l'augmentation de la force ionique du milieu.....	48
Figure 15 :	Évolution du ratio de perméabilité Lp/Lp0 avec la masse déposée à la surface membranaire lors de filtrations à PTM constante de suspensions et suspensions mélanges de SiO <sub>2</sub> et matières organiques. ....	49
Figure 16 :	Évolution du ratio de perméabilité Lp/Lp0 avec la masse déposée à la surface membranaire lors de filtrations à PTM constante d'une suspension SiO <sub>2</sub> (0,14 %m) + acide humique 14 mg.L <sup>-1</sup> coagulée (AlCl <sub>3</sub> 0,7.10 <sup>-4</sup> M) (couleurs claires) ou non (couleurs sombres) dans l'eau ultra-pure sans décantation [10 kDa, 250 trs.min <sup>-1</sup> , m = 55 g.m <sup>-2</sup> ].....	50
Figure 17 :	Photographie de l'installation de flottation continue.....	52
Figure 18 :	Dynamique de bulles de gaz de diamètre 70 µm pour un débit de recirculation Q = 680 ml/min et une fréquence de 100 bulles par seconde. ....	52
Figure 19 :	Vue générale du pilote de flottation à air dissous. ....	55
Figure 20 :	Vue générale du pilote de décantation lamellaire.....	55

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Estimation de la production mondiale actuelle pour différentes catégories de nanomatériaux (BCC, 2001 et repris dans la revue Nanosciences and Nanotechnology – juillet 2004). .....	13
Tableau 2 : Nombre de salariés en fabrication, nombre de sites de production et tonnages annuels. ....	25
Tableau 3 : Principaux secteurs de production et d'utilisation potentielle de nanoparticules. ....	26
Tableau 4 : Composition minéralogiques des NPs sélectionnées. ....	33
Tableau 5 : Principales caractéristiques physiques des NPs sélectionnées.....	37
Tableau 6 : Qualité de la décantation des NPs de CeO <sub>2</sub> flocculées à l'aide du flocculant anionique SNF AN910.....	45
Tableau 7 : Paramètre de qualité des eaux au cours de l'étude.....	54
Tableau 8 : Résultats des essais pilote avec les NPs de SiO <sub>2</sub> . ....	56
Tableau 9 : Résultats des essais pilote avec les NPs de TiO <sub>2</sub> .....	57



# 1. Rappel des objectifs du projet

## 1.1. CONTEXTE DU PROJET

### 1.1.1. Contexte économique

Les nanotechnologies sont en plein essor. Leur champ d'application s'élargit de jour en jour. Leur utilisation est déjà massive dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques, électroniques et dans les technologies de l'information et de la communication. Elles sont aussi sollicitées pour fabriquer des matériaux de construction novateurs. Les additifs de nanoparticules (NPs), par exemple, servent couramment de charge dans les peintures et les enduits de protection, voire les produits employés pour nettoyer les bâtiments et les monuments exposés aux substances radioactives. Parmi les autres usages de la nanotechnologie en construction, mentionnons les armatures d'acier, les plastiques renforcés de fibres, les additifs à base de nanofibres et les céramiques nanoporeuses pour les applications environnementales. Le marché des nanomatériaux est en constante progression. Selon la Business Communication Company (BCC) la production pourrait être multipliée au moins par 10 en l'espace de dix ans (Tableau 1).

Application	Matériau/dispositif	Production estimée (t/an)	
		2005-2010	2011-2020
Application structurale	Céramiques, catalyseurs, composites, Revêtements, films fins, poudres, métaux	$10^3$	$10^4$ - $10^5$
Produits de soin pour la peau	dioxyde de titane, oxyde de zinc, oxyde de fer	$10^3$	$10^3$ ou moins
Technologies de l'information et de la communication	Nanotubes, nanoélectronique et optoélectroniques (dioxyde de titane, oxyde de zinc, oxyde de fer), OLEDs	$10^2$	$10^3$
Biotechnologies	Nanocapsules, envoi ciblé de médicaments, compatibilité biologique, quantum dots, composites, biodétecteurs	1	10
Instrument, détecteurs, caractérisation	MEMS, NEMS, SPM, Lithographie, outils d'écriture	$10^2$	$10^2$ - $10^3$
Environnement	Nanofiltration, membrane	$10^2$	$10^3$ - $10^4$

Tableau 1 : Estimation de la production mondiale actuelle pour différentes catégories de nanomatériaux (BCC, 2001 et repris dans la revue *Nanosciences and Nanotechnology* – juillet 2004).

MEMS: Micro-Electromechanical Systems; NEMS: Nano Electro-Mechanical Systems;  
 OLED: Organic Light Emitting Diode, SPM: Scanning Probe Microscopy.

La Commission Européenne a estimé que le marché mondial des nanotechnologies en 2001 était légèrement supérieur à 40 milliards d'Euros. En 2010-2015, selon une estimation de la National Science Fondation (NSF USA), les enjeux économiques liés à l'avènement des nanotechnologies au niveau mondial devraient atteindre 1 000

milliards de dollars par an. L'impact économique des nanomatériaux est estimé à hauteur du tiers de ce secteur, soit 340 milliards de dollars.

Dans les différentes filières précitées, les nanomatériaux sont principalement utilisables sous quatre formes :

- sous forme compacte (< 100 nm) comme dans les céramiques et métaux nanostructurés ;
- sous forme de couche mince ;
- sous forme nano- ou mésoporeuse, comme dans les architectures générées par réplique d'assemblages moléculaires organisés ;
- sous forme dispersée (< 20 nm), aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux en optique, en cosmétique, en pharmacie ou les fluides magnétiques.

Les NPs peuvent se distinguer selon trois grandes familles : (i) les nanoparticules métalliques (fer zéro, argent...) ; (ii) les oxydes ou oxy-hydroxydes métalliques (de fer, aluminium, titane, zinc, magnésium, ou cérium...) ; et (iii) les carbonées (fullerènes, nanotubes de carbone...). De par leur taille, les NPs ont une réactivité de surface et une surface spécifique très élevées. À l'état dispersé, elles sont très mobiles, et donc potentiellement biodisponibles et toxiques. Dans les liquides ou milieux poreux classiques, la diffusion est le principal mode de transport des NPs. Cette propriété explique que les NPs ne restent pas localisées dans la zone d'émission, mais peuvent se retrouver rapidement à une distance importante du lieu d'émission par simple phénomène de diffusion.

### 1.1.2. Contexte scientifique

Les nanotechnologies représentent un saut technologique et scientifique dont on n'appréhende pas encore toutes les finalités. Comme dans tout saut technologique, les efforts sont concentrés sur la nouveauté et les concepts mais pas sur les risques environnementaux que cela peut engendrer. Les sources potentielles de ces risques sont diverses.

Plus généralement, en ce qui concerne l'exposition des réserves en eau à cette nouvelle pollution, il n'existe à l'heure actuelle aucune stratégie concrète mise en place visant à leur protection ou à leur décontamination (AFSSET, 2006). Par conséquent, il semble impératif de mener les actions nécessaires pour i) cibler les sources de NPs, ii) identifier leurs propriétés physico-chimiques et iii) élaborer des procédés de traitement qui permettent leur élimination.

En matière de protection et de traitement d'effluents riches en NPs, la bibliographie ne mentionne aucune étude sur le sujet en Europe. Les quelques rares travaux observés dans ce domaine, sont réalisés en Asie (Chine et Taïwan) pour le traitement des effluents produits par les industries de la microélectronique (Chemical Mechanical Polishing). Dans ces pays, une activité scientifique spécifique a été développée pour éviter la dissémination des NPs à la sortie des usines. Les premiers essais de

traitement se basent essentiellement sur une approche classique visant à la coagulation suivie de flottation des colloïdes [1-3].

Dans ce contexte, l'objectif final du projet NANOSEP est de définir un procédé optimisé de séparation des NPs potentiellement présentes dans l'eau. Ce projet apparaît innovant à double titre :

- un, par le fait qu'il vise la protection de l'environnement en limitant la dispersion des NPs, et leur migration dans les eaux et les sols ;
- deux, par le développement d'un schéma spécifique au traitement de particules nanométriques.

## 1.2. OBJECTIFS GÉNÉRAUX DU PROJET

La démarche scientifique envisagée, compte tenu des spécificités physiques (taille, forme, texture...) et physico-chimiques (propriétés de surface) des NPs ciblées repose sur l'utilisation de la connaissance déjà acquise dans nos laboratoires concernant la chimie de surface des matériaux finement divisés et les mécanismes de base pouvant conduire à la génération de macro-particules (flocs) à partir de ces nano-objets (déstabilisation colloïdale, floculation contrôlée) et à leur séparation efficace d'un milieu liquide (Filtration, flottation).

L'idée générale consiste donc à ramener la taille de ces nano-objets à une dimension compatible avec les procédés de traitement conventionnels, ce qui permettrait, soit leur élimination directe dans les effluents primaires, soit leur élimination par insertion d'une étape spécifique dans les chaînes de traitement classique.

Pour répondre à la finalité précitée, il est proposé d'utiliser les procédés de séparation solide/liquide 3F (Floculation, Filtration et Flottation) pour traiter les suspensions polluées en NPs anthropiques inférieures à 100 nm.

Les enjeux techniques du projet qui avaient été listés au stade du montage de l'offre étaient les suivants :

- inventaire et classification des effluents pollués en nanoparticules :
  - *objectif* : identification des effluents industriels et urbains riches en nanoparticules et classification des nanoparticules en présence sur la base de la disponibilité et des risques sanitaires inhérents,
  - *partenaires* : ARKEMA, INERIS et SUEZ ;
- développement des méthodes de séparation solide/liquide spécifique aux nanoparticules :
  - *objectif* : conception et optimisation d'un schéma de traitement industriel des nanoparticules,
  - *partenaires* : BRGM, CEREGE, IMFT, LISBP, et LMSGC ;
- validation du procédé de séparation des nanoparticules :

- *objectif* : démonstration à l'échelle du semi-pilote en dérivation d'une unité industrielle,
- *partenaires* : BRGM, LISBP et SUEZ.

La résistance générale des utilisateurs et des producteurs des NPs contactés par le partenaire SUEZ pour fournir des effluents industriels types, n'a pas permis d'accomplir comme prévu la tâche I. Les entreprises qui utilisent des NPs demeurent prudentes quant à leur communication. Elles craignent en effet un « syndrome OGM » lié aux aspects sanitaires et environnementaux, ce qui constitue actuellement un frein au développement des NPs et à la connaissance exhaustive des NPs utilisées en milieu industriel. Par ailleurs, les informations trouvées sur ce sujet sont très parcellaires ou très générales d'où la difficulté à faire une synthèse sur ce sujet. Dans ce contexte, la tâche a été réorientée sur les points suivants :

- typologie des filières de traitements des eaux résiduaires et potables ;
- toxicité et écotoxicité des nanoparticules d'oxyde de cérium, de silicium, de titane, des nanotubes de carbones (NTC) et des fullerènes.

Le développement a été focalisé sur le traitement des cinq types de NPs les plus pertinentes en termes d'une éventuelle toxicité et de probabilité de déversement dans l'environnement. Les cibles retenues sont : NTC, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, un TiO<sub>2</sub> sans recouvrement et un TiO<sub>2</sub> possédant un recouvrement organique.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. DIMENSION CRITIQUE

Selon la direction générale de l'Environnement de la Commission européenne [4], on entend par « **nanomatériau** » un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, **dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm**. Dans des cas spécifiques, lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50 % fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1 % et 50 %. Cette définition sera réexaminée, pour décembre 2014, à la lumière de l'expérience et des évolutions scientifiques et techniques. Ce réexamen devra particulièrement se focaliser sur la question de savoir s'il y a lieu de relever ou d'abaisser le seuil de 50 % fixé pour la répartition numérique par taille.

Face à cette recommandation, de nombreuses définitions différentes circulent qui n'ont cependant qu'un seul élément commun : les NPs sont des particules dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm.

### 2.2. PRODUITS DE BASE

La sélection de NPs retenue par le consortium est composée de deux types de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , NTC et  $\text{CeO}_2$ . Ces produits se présentent sous forme de pâte ou de suspensions moyennement concentrées. Dans des conditions de dispersion optimale, ces produits sont presque tous inférieurs à la dimension critique de 100 nm.

La suspension de NPs de silice utilisée est fournie par Clariant Corporation. Elle porte la référence commerciale « Klebosol 30R50 ». Elle est composée de NPs de silice amorphe sphériques, de 50 nm de diamètre moyen selon Clariant et de 30 % en concentration en solide. Cette suspension est stabilisée en milieu alcalin où  $\text{Na}_2\text{O}$  total est inférieur à 0,2 %. Son pH est de  $8,7 \pm 0,1$ .

Les deux oxydes de titane retenus pour leur forte implication industrielle, sont de référence  $\text{TiO}_2$  5-30 et  $\text{TiO}_2$  Covascreen. Aux pH favorables à la dispersion, ces deux produits sont respectivement inférieurs à 100 et à 140 nm. T5-30 commercialisé par « Nanostructured & Amorphous Materials », se présente en suspension de NPs dispersées dans l'eau à pH 1.4 pour une concentration massique de 15 %. Ce produit est utilisé principalement pour la photocatalyse. Le  $\text{TiO}_2$  Covascreen est largement employé en cosmétique. Ce matériau distribué par la société « Sensient » sous forme de pâte à 45 % de solide, est un oxyde de titane nanostructuré dont la particule élémentaire est à 15 nm environ. Il est stabilisé par un conditionnement en surface à l'aide d'un composé organo-minéral (alumine + polyacrylate de sodium). Son pH moyen est d'environ 8.

Les NPs de CeO<sub>2</sub> ont été synthétisées et fournies sous forme de suspension, par la compagnie Rhodia. La suspension est stabilisée en présence d'acide nitrique à pH 1. Ces NPs se caractérisent par une distribution de taille centrée autour de 6 nm et inférieure à 10 nm.

Les nanotubes (CNT) ont été fournis sous forme de poudre hydrophobe par la société Arkéma. Ils sont synthétisés à partir de bioéthanol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour la source de carbone, et de fer et alumine pour le catalyseur. Ils sont de la catégorie des nanotubes de carbone à multiparois (MultiWall NanoTubes : MWNT). Leur température de combustion sous air est de 800 °C. Chaque nanotube est constitué d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres emboîtés les uns dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multiparois est de l'ordre de 2 nm, et son diamètre externe est compris entre 10 et 15 nm. La distance moyenne inter-feuillets est d'environ 0,3 nm.

Les provenances et les références commerciales de ces produits sont :

- CeO<sub>2</sub> de chez Rhodia ;
- TiO<sub>2</sub> 5-30 nm de chez NanoAmor <http://www.nanoamor.com> ;
- TiO<sub>2</sub> cosmétique « Covascreen » de chez SENSIENT <http://www.sensient-tech.com> ;
- Silice Klebosol 30R50 de chez Clariant ;
- Nanotubes de carbone Graphistrength C100 de chez ARKEMA.

### 2.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

La caractérisation morphologique des NPS sélectionnées a été faite au microscope électronique à transmission Philips C200 (MET). La surface spécifique et la masse volumique ont été déterminées sur des échantillons séchés par lyophilisation puis dégazés à 110 °C jusqu'à un vide résiduel inférieur à 0,02 mbar. La masse volumique a été déterminée par pycnométrie à hélium. L'appareil utilisé est un AccuPyc 1330 Micromeritics. La surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote à 77° K suivant la méthode de BET [5] à l'aide de l'adsorptomètre « Micromeritics ASAP 2010 », pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25. L'aire d'encombrement de la molécule d'azote est fixée à 0,162 nm<sup>2</sup>.

Les analyses de taille et de mobilité électrophorétique ont été menées sur des suspensions préparées 0,1 g.L<sup>-1</sup> dans de l'eau Milli-Q (18 MΩ/cm de résistivité), à partir des solutions mères. À cette concentration, les suspensions sont pratiquement transparentes.

Les distributions en taille et la mobilité électrophorétique en fonction du pH, ont été déterminées avec le Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK). En s'appuyant sur la spectroscopie par corrélation de photon (PCS), également appelée diffusion dynamique de la lumière (DLS), le Nano ZS permet la mesure des rayons

hydrodynamiques des NPs à partir de la détermination de leur coefficient de diffusion. La mobilité électrophorétique est mesurée par la combinaison de la vélocimétrie laser Doppler (LDV) et de l'analyse de la phase de la lumière diffusée.

La minéralogie des produits a été déterminée par diffractométrie de rayons X. Cette technique est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons réfléchis par des familles de plans (h, k, l) cristallographiques. L'appareil utilisé pour la caractérisation est un SIEMENS type D5000 équipé d'un goniomètre vertical piloté par un micro-ordinateur. L'acquisition du diffractogramme s'effectue par accumulation de vingt balayages successifs sur le domaine angulaire  $4 < 2\theta < 84^\circ$  avec une densité de 100 points par degré et une durée de comptage de 0,02 s par point. Le traitement des diagrammes est fait avec le logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup>. Le dosage des espèces présentes est réalisé à partir d'un étalonnage conduit sur des échantillons dopés à 10 % de corindon. Le pourcentage relatif de chaque espèce minérale est effectué au moyen du logiciel PowderCell 2.4 [6].

L'effet de deux sels NaCl et CaSO<sub>4</sub> a été testé en concentrations variables sur la stabilité en suspension des NPs, dans le but de déterminer une concentration critique de coagulation (CCC) au-delà de laquelle la suspension est déstabilisée et s'agrège. Cette étape de caractérisation préliminaire des suspensions étudiées s'est faite en tubes à essais sans agitation mécanique. Le coefficient de stabilité de la suspension W est défini comme suit :

$$W_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{\beta_{ij}^{eff}}$$

où  $\beta_{ij}^{eff}$  est la fréquence des collisions entraînant un collage, et  $\beta_{ij}$  est la fréquence de collisions totales.

La méthodologie de coagulation/floculation implique :

- l'utilisation d'un réacteur de 1,4 litres équipé de quatre chicanes orthogonales et d'un agitateur monolame de type feuille. Cet agitateur permet d'atteindre des hauts gradients de vitesses pour des vitesses assez faibles tout en diminuant l'hétérogénéité de la turbulence dans le volume agité. Cette configuration de réacteur de floculation permet de mieux s'approcher des caractéristiques hydrodynamiques d'une boîte de floculation industrielle. Les valeurs du gradient moyen lors du conditionnement sont calculées sur la base de sa courbe de puissance [7] ;
- un Jar-test de six postes équipé de mobile d'agitation monolame en forme de feuille carrée en inox et des réacteurs à quatre chicanes ;
- des coagulants et floculants fournis SNF Floerger. Les produits utilisés dans cette première phase sont tous autorisés par la Direction Générale de la Santé ;
- les déterminations des Distributions Dimensionnelles en volume des Flocs (DDF) et de leurs caractéristiques texturales sont obtenues par diffraction laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) en utilisant le granulomètre Malvern MasterSizer S à banc long et une cellule de mesure de 2,4 mm de trajet optique. L'appareil est alimenté directement par gravité par les suspensions de NPs coagulées et/ou floculées. Les suspensions étudiées

sont à une concentration en solide de  $0,1 \text{ gL}^{-1}$ . Les effets d'atténuation du faisceau laser central ne dépassent pas 16 % en obscuration. Cette configuration autorise la détermination de la DDF entre 0,05 et  $878 \mu\text{m}$ . Elle supprime la recirculation de la suspension par pompe pendant les mesures, recirculation utilisée dans la configuration classique du granulomètre et qui altère notablement la DDF et la texture des floccs. L'exploitation des informations optiques est faite à l'aide du modèle optique de Fraunhofer, cas particulier de la théorie de Lorentz-Mie [8]. Ce modèle représente une bonne approximation de la théorie de Lorentz-Mie pour des particules de diamètre supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident, soit  $3,2 \mu\text{m}$ . Les mesures par diffraction laser donnent également accès à la dimension fractale des agrégats formés. Cette grandeur est déterminée à partir de la courbe reliant l'intensité diffusée par les agrégats et le module du vecteur de diffusion  $Q$  en format log/log.

- La texture des floccs est aussi explorée par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène. (RMN). Les mesures sont conduites sur l'IRM du LCPC (appareil prototype de 0,5 T à tunnel vertical équipé d'un rhéomètre), dans lequel des réacteurs de 800 ml contenant les solutions flocculées sont insérés en entier tout en continuant à être agités. Les floccs sont caractérisés par spectroscopie de relaxation des molécules d'eau, qui donne une information indirecte sur la structure du milieu étudié.

Dans le domaine de la flottation, deux techniques ont été mises en œuvre pour mesurer la distribution de tailles des microbulles :

- imagerie par ombroscopie pour analyser les bulles supérieures à  $100 \mu\text{m}$  ;
- diffraction laser pour analyser les bulles inférieures à  $100 \mu\text{m}$  plus petites (Malvern Spraytech).

La technique par Phase Doppler initialement prévue est abandonnée, car trop difficile à mettre en œuvre dans la géométrie de la cellule de flottation utilisée dans la présente étude. La valeur de la charge de surface des microbulles utilisée dans les travaux de flottation provient d'une étude réalisée à l'Université de Pau. Des mesures plus spécifiques seront probablement réalisées dans cette université.

Le traitement par filtration a impliqué l'utilisation de membrane organique et la réalisation d'un ensemble d'essais à pressions transmembranaires (PTM) constantes et aussi par paliers. Les conditions de traitement des NPs par les procédés 3F (Faible concentration et pH compris entre 5 et 8) ont imposé le choix d'une membrane organique hydrophile en cellulose régénérée (Amicon, Millipore). Compte tenu des études mentionnées dans la littérature, à la taille des NPs de dioxyde de silicium a été associée une gamme de seuils de coupure pour les membranes mises en œuvre dans cette étude : 100 kDa (YM100), 30 kDa (YM30) et 10 kDa (YM10). Les perméabilités hydrauliques des membranes neuves sont respectivement,  $465 \pm 8 \%$ ,  $173 \pm 8 \%$  et  $41 \pm 4 \%$   $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ . Les expérimentations de filtration ont été effectuées sur un banc d'essai à l'échelle du laboratoire. Le montage expérimental se compose d'un réservoir Sartorius de capacité de 5 L. Celui-ci alimente une cellule de filtration frontale Amicon 8400 de volume 60 mL, équipée d'un barreau d'agitation. Sa mise sous pression se fait à l'aide d'air comprimé envoyé dans le réservoir d'alimentation, créant

la pression transmembranaire entre la surface amont de la membrane en contact avec le retentat dans la cellule de filtration et la sortie du perméat sous pression atmosphérique. La masse de perméat produit par la membrane au cours de la filtration est mesurée par pesée. L'acquisition des mesures expérimentales de masse de perméat recueilli est informatisée.

L'efficacité des procédés engagés (3F) est évaluée par des mesures de turbidité. Des mesures spectroscopiques complémentaires seront employées dans la 2<sup>e</sup> phase de ce projet.



## 3. Résultats scientifiques

### 3.1. TÂCHE 1 : INVENTAIRE ET CLASSIFICATION

#### 3.1.1. Production et exemple de domaines d'application

Jusqu'à présent, les NPs étaient surtout utilisées comme charges dans des matériaux composites et en tant que dépôt sur des surfaces. En 1995 en France, les quantités suivantes étaient utilisées :

- 600 000 tonnes de noir de carbone ;
- 300 000 tonnes de silice ;
- quelques milliers de tonnes de TiO<sub>2</sub>, ZnO.

En ce qui concerne les nanotubes de carbone, Arkéma se dirige vers la production cumulée de milliers de tonnes. De même, Mitsubishi doit démarrer une unité de production de 1500 tonnes de fullerènes cette année.

La situation en France en 2008 est présentée dans les actes du symposium organisé par l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) et la caisse régionale d'assurance maladie de la région Centre, pendant le 30<sup>e</sup> Congrès national de médecine et santé au travail, à Tours. La synthèse qui suit est directement issue de ces actes.

Les principaux types de NPs produits en France sont décrits ci-après.

#### • Nano-argile

Les nano-argiles sont constituées de feuillets à structure bi-dimensionnelle, séparés par des cations échangeables. Pour incorporer cette structure dans une matière, les cations existants sont échangés par des cations de compensation.

Un site français industriel produit 100 tonnes par an et une cinquantaine de personnes y travaille. Les applications sont les suivantes :

- fabrication d'emballage. Les nano-argiles sont mélangées aux matières plastiques lors de l'extrusion. Ces nanocharges permettent de diminuer le poids du composite final et lui confèrent un effet barrière qui se manifeste par une diminution de la perméabilité aux gaz ;
- industrie agroalimentaire, par exemple comme charge des aliments pour bétail ;
- synthèse de matières plastiques comme agent anti-feu.

### • Nanotubes de carbones (NTC)

La majorité des NTC sont produits par un seul industriel français dont la capacité de production est de 10 tonnes par an. Le procédé de production est chimique. Les NTC se présentent sous forme de pelotes.

La production mobilise 10 salariés. Les applications sont les suivantes :

- pneumatiques ;
- matériaux composites ;
- élastomères.

### • Silice synthétique (SiO<sub>2</sub>)

Il existe trois types de silice synthétique en France : la silice pyrogénée, la silice précipitée et les fumées de silice. Les sites de production emploient 1 250 salariés et le procédé est chimique.

La silice pyrogénée est produite par un seul site français dont la capacité de production est inférieure à 10 000 tonnes par an. Elle est utilisée dans l'industrie du caoutchouc pour renforcer les silicones.

La silice précipitée concerne deux sites de capacité de production différente et qui totalisent 105 000 tonnes par an. L'utilisation principale est le renforcement des caoutchoucs comme les pneumatiques. Dans l'industrie agroalimentaire elle concurrence les nanoargiles.

Les fumées de silice sont produites par huit sites pour une capacité de production de 800 000 tonnes par an environ. Elles sont ajoutées dans les ciments pour leur conférer une plus grande résistance.

### • Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

La production industrielle française est assurée par un seul site, Millenium Inorganic Chemical Than (Haut-Rhin), et concerne environ 246 salariés. Le procédé de production relève du génie chimique et la quantité produite avoisine les 10 000 tonnes par an. Quatre applications sont actuellement développées :

- épuration : le TiO<sub>2</sub> est incorporé à des épurateurs photocatalytiques embarqués dans des cabines d'avions ou des automobiles. Cette application est également proposée pour améliorer la qualité de l'air des hôpitaux ;
- catalyse thermique : elle utilise le TiO<sub>2</sub> pour épurer les gaz de combustion ; on le retrouve dans les filtres à particules moteur ;
- architectonique : le TiO<sub>2</sub> est incorporé dans des façades autonettoyantes (les salissures qui se fixent à leur surface en sont désolidarisées par l'action oxydante du TiO<sub>2</sub> puis éliminées par eau de pluie ou arrosage). Il est utilisé également comme adjuvant du béton dans du mobilier urbain (pavés, murs antibruit) et comme

adjuvant du revêtement des chaussées pour transformer les composés rejetés par la circulation automobile ;

- cosmétique : l'incorporation de  $\text{TiO}_2$  nanométrique dans les crèmes solaires permet une protection contre les rayonnements ultraviolets.

Ce matériau se présente sous forme d'agrégats de NPs appelé  $\text{TiO}_2$  nanostructuré. Les dioxydes de titane P25 et Covascreen rentrent dans cette catégorie.

#### • Terres rares

La production a lieu sur un seul site et concerne 350 salariés. On peut citer quelques exemples d'application :

- l'oxyde de cérium est employé comme catalyseur dans des pots catalytiques pour diminuer la pollution générée par la combustion ;
- les propriétés d'émission des terres rares sont également utilisées pour des luminophores d'écrans de télévision couleur ;
- le samarium associé à du cobalt sert à la fabrication d'aimants permanents.

Le nombre global de salarié en fabrication est de l'ordre de 3 500, hors les secteurs de la recherche universitaire et les entreprises sous-traitantes. Leur répartition en fonction du type de nanoparticule est présentée dans le tableau 2.

Types de nanoparticules	Nombre de sites de production	Nombre de salariés en fabrication	Production Tonnes par an
Silice amorphe	11	1 250	915 000
Alumine	NC*	1 000	NC
Noir de carbone	4	500	245 000
Terres rares	1	350	NC
Dioxyde de titane	1	342	20 000
Nanoargile	1	50	100
Nanotubes de carbone	1	10	10

\*NC : non communiqué

*Tableau 2 : Nombre de salariés en fabrication, nombre de sites de production et tonnages annuels.*

Quarante-deux secteurs industriels sont potentiellement concernés par la production ou l'utilisation de NPs. Le tableau 3 reprend l'ensemble des secteurs, selon la nomenclature d'activité française (NAF), où il y a production et utilisation potentielle de NPs.

Les secteurs industriels produisant des particules nanostructurées se trouvent majoritairement issus de l'industrie chimique inorganique. Les procédés de production relèvent du génie chimique. Les secteurs prédominants sont l'industrie chimique des colorants, la sidérurgie, la métallurgie et le secteur de la Recherche et Développement en sciences physiques et naturelles.

Intitulé	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Nano argile	NTC	Noir Carb.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Terres rares
Fabrication d'aliments pour animaux de ferme			P/U				
Fabrication d'aliments pour animaux de compagnie		U	U				
Fabrication de papier et de carton	U	U	U				
Fabrication de colorants et de pigments	P						
Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base	U	P/U			P	P/U	P
Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base			U	U	U	U	U
Fabrication de matières plastiques de base		U		U	U	U	
Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	U	U					
Fabrication de préparations pharmaceutiques	U	U	U				
Fabrication de parfums et de produits pour la toilette		U			U		U
Fabrication d'autres produits chimiques		U		U	U		
Fabrication et rechapage de pneumatiques		U		U	U		
Fabrication d'autres articles en caoutchouc	U						U
Fabrication de verre creux						U	
Fabrication et façonnage d'autres articles en verre, y compris verre technique						U	
Fabrication d'isolateurs et pièces isolantes en céramique						U	
Fabrication d'autres produits céramiques à usage technique						U	
Fabrication d'autres produits céramiques						U	
Fabrication de produits réfractaires						U	
Fabrication de ciment	U	U					
Fabrication de chaux et plâtre	U						
Fabrication de produits abrasifs		U				P/U	U
Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques						U	
Sidérurgie		P					
Métallurgie de l'aluminium						P	
Fabrication d'autres fils et câbles électroniques ou électriques			U				
Fabrication de piles et d'accumulateurs électriques				U	U		U
Fabrication d'appareils d'éclairage électrique						U	U
Fabrication d'autres matériels électriques							U
Fabrication de composants électroniques						U	U
Fabrication d'autres équipements automobiles	U						
Construction aéronautique et spatiale	U						
Travaux de maçonnerie générale et gros-œuvre de bâtiment	U						
Construction d'ouvrage d'art	U	U					
R&D en sciences physique et naturelles	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U	P/U

P : secteurs où il y a production de nanoparticules - U : secteurs où il peut y avoir utilisation de nanoparticules.

Tableau 3 : Principaux secteurs de production et d'utilisation potentielle de nanoparticules.

Un second mode de production industriel fait appel à la mécano-synthèse qui est un procédé de broyage à haute énergie. Il est le fait des secteurs industriels de la métallurgie des poudres.

Les secteurs utilisateurs sont identifiés selon l'ancienneté et le degré de maturité de la particule nanostructurée. Par exemple, la silice amorphe, ancien matériau, est repérée dans 16 secteurs, alors que les nanotubes de carbone, nanomatériau émergent, ne le

sont que dans cinq secteurs. L'utilisation dépend de la capacité du nanomatériau à être formulé mais aussi de sa capacité à s'adapter au parc machine existant.

### 3.1.2. Devenirs des NPs dans les eaux de surface

Le devenir des NPs dans les eaux de surface est principalement lié à leur solubilité et à leur facilité à se disperser en solutions ou au contraire à former des agrégats et à sédimenter. Wiesner *et al.* [9] ont montré que les phénomènes d'agrégation et de sédimentation étaient intimement liés. Le processus d'agrégation et de sédimentation serait à mettre en relation avec les propriétés de surface des NPs qui dépendent des propriétés physicochimiques du milieu et des caractéristiques des particules elles même (*e.g.* température, force ionique, pH, concentration en particules et taille des particules, charge et potentiel de surface, interaction hydrophobes ou magnétiques...) [10].

Brant *et al.* [11] ainsi que Chen et Elimelech [12] ont mis en évidence l'importance de la force ionique du milieu dans la formation des agrégats de NPs. Ils montrent que, lorsque la force ionique de la solution augmente, la taille des agrégats augmente et suggèrent de ce fait l'importance des interactions d'origine électrostatique pour la stabilité des NPs en solution. Chen et Elimelech [12] ont plus particulièrement montré que le phénomène d'agrégation des fullerènes était fortement augmenté en présence de  $\text{CaCl}_2$ .

En revanche, la présence de matières organiques naturelles (acides humiques) semble favoriser la stabilité des NPs dans les milieux aqueux. Hyung *et al.* [13] et Chen et Elimelech [12] ont montré que des acides humiques pouvaient s'adsorber à la surface des NPs (NTC et fullerènes) et modifier leurs propriétés en favorisant les répulsions électrostatiques entre les particules. Keller *et al.* [14] ont étudié la stabilité des  $n\text{TiO}_2$ , ZnO et  $n\text{CeO}_2$ , dans différentes eaux naturelles (douce et marine). Ils mettent en évidence l'importance de la force ionique du milieu et de la teneur en matières organiques naturelles sur la stabilité des suspensions. Ils confirment les résultats de Hyung *et al.* [13] et Chen et Elimelech [12] et montrent que les matières organiques adsorbées à la surface de ces NPs réduisent de façon significative la formation d'agrégats et leur sédimentation. En revanche, le pH des eaux testées (entre 7 et 9) ne semble pas être un facteur déterminant pour la stabilité de ces NPs.

### 3.1.3. Devenirs des NPs dans les sols et les matrices poreuses

Le devenir des NPs et des nanomatériaux dans les sols ou les matrices poreuses est fonction des propriétés physico-chimiques des particules (taille, réactivité, propriétés de surface,...), ainsi que des propriétés des sols dans lesquels elles se retrouvent. La granulométrie (répartition des particules par taille) et la structure (mode d'assemblage des particules) conditionnent deux facteurs importants : la porosité (volume des vides exprimé en %) et la perméabilité du sol (aptitude d'un sol à se laisser traverser par l'eau sous l'effet d'un gradient hydraulique). De la même façon, les conditions climatiques (pluviométrie et température) conditionnent le mode de transfert des NPs dans les sols (ruissellement, drainage, lessivage).

D'une façon générale, la petite taille des nanomatériaux et des NPs favoriserait leur migration dans les sols ou les matrices poreuses. Ils seraient de ce fait beaucoup plus mobiles que les particules de plus grande taille. Cependant, leur solubilité, leur réactivité et leur stabilité chimiques et physiques (notamment leur potentiel à former des agrégats, à s'adsorber sur la matrice sol ou à former une suspension stable ou non dans les milieux aqueux), de même que les éventuels traitements de surface, semblent conditionner de manière importante leur mobilité dans les sols et les matrices poreuses [15].

Peu d'études portent sur la migration des NPs dans les sols naturels. Cependant, certains auteurs se sont intéressés à la migration des NPs dans des matrices poreuses artificielles [16-19]. Ainsi, Tungittiplakorn *et al.* [18] ont déterminé pour des NPs à base de polyuréthane amphiphilique des coefficients de distribution entre des sables aquifères et l'eau traduisant une relative mobilité de ces particules dans les sols sableux. Lecoanet *et al.* [17] ont quant-à eux étudié, la mobilité de 8 nanomatériaux (silices, anatase, ferroxane, alumoxane, fullerol, fullerène et nanotubes de carbone) en milieu poreux. Le dispositif expérimental correspondait à une colonne remplie de billes de verre de diamètre moyen 355  $\mu\text{m}$ . L'eau de dilution utilisée était de force ionique représentative des eaux souterraines. Il ressort de cette expérience que la mobilité varie beaucoup entre les différentes NPs étudiées. Le fullerène apparaît être la nanoparticule étudiée la moins mobile. La mobilité calculée pour le fullerol et les nanotubes de carbone est respectivement de 10 m et 14 m dans un aquifère sableux. Les résultats obtenus par Fang *et al.* [20] indiquent une mobilité variable du dioxyde de titane nanoparticulaire en fonction de la composition des sols dans lesquels il se trouve. Ces auteurs ont montré que pour des sols constitués de particules relativement grosses (sols sableux à sablo-limoneux) et possédant une faible force ionique, les NPs de  $\text{TiO}_2$  pouvaient passer facilement à travers la colonne de sol (jusqu'à 83 % du  $\text{TiO}_2$ ) et se retrouver au niveau des couches les plus profondes. Au contraire, les sols constitués de fines particules (sols argileux à argilo-limoneux) et possédant une force ionique plus importante, retiennent de façon significative les NPs de  $\text{TiO}_2$  et limitent leur mobilité.

### 3.1.4. Toxicité et écotoxicité des NPs

#### ***Toxicité des nanoparticules de $\text{TiO}_2$ , NTC, $\text{C}_{60}$ , $\text{SiO}_2$ et $\text{CeO}_2$***

Concernant tout d'abord le  $\text{TiO}_2$  nanoparticulaire, une seule étude est disponible par voie orale. Cette dernière a permis de mettre en évidence une quasi absence de toxicité, à l'exception de rates qui ont présenté des lésions hépatiques et rénales [21]. Une étude a également montré l'absence de toxicité et d'inflammation par voie intraveineuse chez le rat [22]. Les études disponibles concernant la voie cutanée sont parfois contradictoires. Certaines études ont montré une absence de pénétration à travers la peau, sauf en cas de lésion [23, 24]. À l'inverse, d'autres auteurs ont montré d'une part une pénétration des particules et d'autre part des atteintes d'organes avec parfois des lésions dues au stress oxydatif généré par ces particules, notamment au niveau du foie [25].

Un grand nombre d'études par voie respiratoire sont disponibles. Certaines ont mis en évidence une inflammation modérée et transitoire [26, 27]. De plus, cette inflammation est dans la plupart des cas réversible [27, 28]. Cependant, l'instillation de ces NPs provoque l'augmentation des marqueurs inflammatoires comme l'interleukine-1 et -6 et le TNF- $\alpha$  [29]. Enfin, les NPs de titane peuvent exacerber une inflammation pré-existante [30]. Très peu de données existent concernant la toxicité pour la reproduction et pour le développement et concernant la génotoxicité et la cancérogénicité.

Concernant l'inhalation de nanotubes de carbone, peu d'études sont disponibles à ce jour. Cependant, nous pouvons noter qu'aucun effet n'a été mis en évidence lors des deux premières études réalisées sur des MWCNT [31, 32]. Une réponse inflammatoire a néanmoins été observée en présence de SWCNT. Les auteurs de ces études ne peuvent cependant pas exclure un rôle éventuel des impuretés présentes et la détérioration de la structure des nanotubes engendrée par la production de l'aérosol nécessaire à l'étude dans les effets observés [33]. En conséquence, l'exposition par inhalation à des MWCNT pourrait induire une inflammation pulmonaire [34, 35]. Toutefois, la relation dose réponse n'est pas clairement mise en évidence [32].

Par la technique d'instillation intra-trachéale, les SWCNT ont induit des phénomènes inflammatoires, ainsi que l'apparition de granulomes [36-39]. Il a également été montré l'augmentation des cellules présentes dans le lavage broncho-alvéolaire ainsi que des marqueurs inflammatoires comme l'IL-1, le TNF- $\alpha$ , le TGF- $\beta$  [39]. Des résultats similaires sont observés avec les MWCNT : augmentation des biomarqueurs d'inflammation [40, 41], apparition de granulomes [42, 43]. Il est également observé des destructions alvéolaires [31, 41]. La différence entre les résultats observés après instillation intra-trachéale et inhalation pourrait s'expliquer en partie par la présence de gros agglomérats anormalement présents au niveau des voies aériennes profondes suite à l'exposition par instillation intra-trachéale. Cependant, les auteurs ont utilisé de l'albumine afin de disperser les MWCNT et donc un effet inhibiteur de cette protéine ne peut pas être totalement exclu [44,45]. La biodistribution, le passage de la barrière pulmonaire et la biopersistance des MWCNT ont également été étudiés. Il a été montré une quasi absence de passage de MWCNT étudiés (moins de 2 % lié à l'incertitude sur la mesure). Les nanotubes semblent persister au niveau pulmonaire pendant plus de six mois cependant, il existe un mécanisme d'élimination passant par les macrophages alvéolaires (moins de 16 % des MWCNT injectés sont encore présents à 6 mois) [45].

Une toxicité cutanée a été mise en évidence, due à l'apparition de radicaux libres induisant un stress oxydatif et une inflammation, après application de SWCNT (Murray *et al.*, 2009).

Tout comme pour le TiO<sub>2</sub>, peu de données sont disponibles pour la cancérogénicité des nanotubes de carbone. Enfin, il existe peu d'études de toxicité sur les fullerènes. Elles concluent sur l'augmentation de certains paramètres de l'inflammation dans le liquide broncho-alvéolaire comme les protéines et les peroxydes [46, 47].

Pour le dioxyde de silicium, il n'y a pas d'étude disponible pour la toxicité par voie orale. Par voie intraveineuse, la silice nanoparticulaire semble être hépatotoxique [48], puisque le foie est impliqué dans l'élimination de la silice par la bile, et par le piégeage

des NPs par les macrophages hépatiques et spléniques [49]. Les études par inhalation et/ou instillation pulmonaires montrent le développement d'une inflammation des voies respiratoires [50-53]. De plus, il a été mis en évidence l'apparition de fibrose pulmonaire [52, 53]. *In vitro*, de nombreuses études ont démontré le potentiel cytotoxique de la silice nanoparticulaire [54-57] ainsi que l'apparition du stress oxydatif et de l'inflammation [58, 59].

Quant au dioxyde de cérium, actuellement très peu d'études sont disponibles sur sa toxicité. La plupart des études sont des études *in vitro*. Les études concluent sur l'apparition d'un stress oxydatif avec production d'espèces réactives de l'oxygène [60, 61].

### **Écotoxicité des nanoparticules de $TiO_2$ , NTC, $C_{60}$ , $SiO_2$ et $CeO_2$**

Bien que de plus en plus nombreuses, les études disponibles concernant l'écotoxicité des NPs restent à l'heure actuelle fragmentaires et pour certaines contradictoires. De plus, de nombreuses incertitudes demeurent, notamment en ce qui concerne l'adaptabilité des essais écotoxicologiques généralement utilisés, les méthodes de mise en suspension (agitation, sonication, utilisation d'un tiers solvant...), d'analyses et de suivi des NPs dans les milieux d'essai ou encore l'expression des résultats obtenus. Dans la plupart des cas, les NPs étudiées sont très peu caractérisées. Or les propriétés physicochimiques spécifiques à ces NPs, imposent la nécessité de les caractériser au mieux, notamment en termes de granulométrie et d'agrégation dans les milieux d'essais, de sédimentation, ou encore en termes de réactivité de surface (surface spécifique, potentiel zêta).

D'un point de vue quantitatif, les données d'écotoxicité aquatiques recensées pour  $TiO_2$ , les NTC et les fullerènes sont les plus nombreuses. L'écotoxicité des  $CeO_2$  et  $SiO_2$  est à l'heure actuelle beaucoup moins renseignée. La majorité des essais d'écotoxicité s'est intéressée aux effets aigus des NPs. Très peu d'études nous renseignent sur les effets sublétaux et les effets sur la reproduction.

Hund-Rinke et Simon [61] et Aruoja *et al.* [63] ont mis en évidence une inhibition de la croissance des algues (*Desmodesmus subspicatus* et *Pseudokirchneriella subcapitata*) exposées à des suspensions de NPs de  $TiO_2$ . Ces résultats diffèrent cependant de ceux obtenus par Griffith *et al.* [64] et Velzeboer *et al.* [65] qui n'ont pas mis en évidence d'inhibition de la croissance de *P. subcapitata*. La variabilité des protocoles utilisés pour la mise en suspension des NPs dans les milieux d'essai pourrait expliquer ces disparités.

Les informations disponibles sur les microcrustacés montrent également des résultats très variables d'un auteur à l'autre et la majorité des études concerne les effets d'écotoxicité aigus vis-à-vis de *Daphnia magna* (immobilité et mortalité à 48h). Il semble clair que la méthode employée pour mettre en suspension les NPs de  $TiO_2$  dans les milieux d'essai influence les résultats obtenus. Ainsi, les valeurs de  $CE_{50}$  obtenus par Lovern et Klaper [66] après ajout d'un tiers solvant (THF) pour stabiliser les suspensions sont beaucoup plus faibles que celles calculées par d'autres auteurs qui montrent une toxicité modérée voir une absence de toxicité du  $TiO_2$ .

L'écotoxicité des NTC a été étudiée sur les invertébrés et les vertébrés du compartiment aquatique. Aucune information n'a pu être recensée pour les algues ou les végétaux aquatiques. Les résultats obtenus par Kennedy et al. [67] et Robert et al. [68] concordent et mettent en évidence un effet aigu des NTC chez *Ceriodaphnia dubia* ( $CE_{50} = 50,9$  mg NTC/L ; nanotube simple-feuillet) et 100 % de mortalité chez *Daphnia magna* exposé à 20 mg NTC/L (NTC simple-feuillet, en présence de lysophosphatidyl choline). Smith et al. [69] ont étudié les effets sublétaux des NTC (simple-feuillet) chez le poisson (*Oncorhynchus mykiss*) et mettent en évidence une augmentation de l'activité respiratoire, accompagnée d'une précipitation des NTC et d'une sécrétion de mucus au niveau des branchies, dès 0,1 mg NTC/L (NTC solubilisés en présence de sodium dodecyl sulfate). Des atteintes hépatique et rénale sont également rapportées. Ces données chez le poisson sont complétées par Cheng et al. [70], qui ont montré un retard d'éclosion chez *Danio rerio* dès 120 mg NTC/L (NTC double-feuillets). Comme précisé précédemment, ces résultats restent difficilement comparable et difficilement interprétables au regard de la forte hétérogénéité qu'il existe, tant dans les protocoles mis en œuvre pour leur étude, que dans les produits eux même utilisés : NTC simple, double ou multi-feuillets, purifiés, en mélange, de diamètre variable, etc.

Tao et al. [71] ont mis en évidence une toxicité aiguë des fullerènes mis en suspension à l'aide de THF chez *Daphnia magna* et indiquent une valeur de  $CE_{50} = 0,44$  mg  $C_{60}$ /L. Ces résultats sont concordants avec ceux de Lovern et al. [72] (0,46 mg  $C_{60}$ /L) et ceux de Zhu et al. [73] (0,8 mg  $C_{60}$ /L) obtenus dans des conditions expérimentales similaires. Bien que la méthode de mise en suspension utilisée par ces auteurs permette l'élimination du THF avant la réalisation des essais, la morphologie du  $C_{60}$  implique qu'une partie résiduelle de ce solvant pourrait se retrouver adsorbée ou piégée à l'intérieur des nanosphères ou des agglomérats de  $C_{60}$  [74-77]. La toxicité observée serait à mettre en relation avec l'ensemble de ces produits (toxicité intrinsèque du THF et des fullerènes) et ne serait pas uniquement lié aux fullerènes. Les résultats obtenus par simple agitation ou sonication des suspensions, sans ajout de dispersant, indiquent des valeurs de toxicité moins importantes pour *Daphnia magna* : 48 h -  $CE_{50} = 8$  mg  $C_{60}$ /L, à aucun effet observé [66, 74, 78]. Chez le poisson, Zhu et al. [73] ont mis en évidence des effets létaux et sublétaux des fullerènes (mis en suspension par simple agitation ou en présence de THF) chez le poisson (*Pimephales promelas*). De même que pour les invertébrés ils montrent une toxicité plus importante lorsque la suspension est réalisée en présence de THF.

L'écotoxicité des  $CeO_2$  et  $SiO_2$  pour les organismes aquatiques est moins bien renseignée. Van Hoecke et al. [79] ont mis en évidence un effet significatif du  $CeO_2$  après 72 h chez l'algue (*P. subcapitata*) et après 21 j chez les invertébrés (*Daphnia magna*). Les valeurs de  $CE_{10}$  calculées sont comprises entre 2,6 et 20 mg  $CeO_2$ /L en fonction de l'organisme testé et de la taille nominale de la nanoparticule de  $CeO_2$  (entre 14 et 29 nm). Ces auteurs montrent de plus, que le  $nCeO_2$  serait plus toxique que le  $CeO_2$  non nanoparticulaire, pour lequel aucun effet n'a été observé sur la mobilité de *Daphnia magna* (48h) et la croissance de *P. subcapitata* (72h) à la dose de 1 000 mg  $CeO_2$ /L. Deux études portant sur l'écotoxicité du  $nSiO_2$  pour les algues ont été publiées. Quel que soit l'étude réalisée, les auteurs ont mis en évidence une inhibition modérée de la croissance des algues pour le  $SiO_2$  nanoparticulaire et au contraire

aucun effet pour le SiO<sub>2</sub> non nanoparticulaire. À côté de ces travaux, Lee *et al.* [80] ont publié des résultats portant sur la génotoxicité des NPs de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> chez *Daphnia magna* et *Chironomus riparius* (test des comètes). Ces auteurs mettent clairement en évidence un effet génotoxique associé aux NPs de CeO<sub>2</sub> (dose testée : 1 mg CeO<sub>2</sub>/L), mais pas pour le nTiO<sub>2</sub> ou le nSiO<sub>2</sub>.

En conclusion, si la toxicité et l'écotoxicité des NPs commence à être documenté, les informations disponibles sont parfois contradictoires et pour certaines NPs ces informations restent fragmentaires et ne permettent pas de tirer de conclusions claires. On ne dispose par exemple que de rarissimes études *in vivo* portant sur l'ingestion de NPs en suspension dans l'eau. En outre, l'évolution rapide des informations sur ce sujet de même que la production de données de toxicité et d'écotoxicité dans le cadre du sponsorship programme de l'OCDE, conjuguées avec l'accroissement exponentiel prévu de la production de NPs, indiquent que ce thème doit faire l'objet d'une veille continue.

Une synthèse plus complète consacrée à la tâche I se trouve dans les rapports suivants :

NANOSEP : Typologie des filières de traitement des eaux résiduaires et potables.  
Projet WWIR N° RS603 – Philippe Charles, SUEZ Environnement.

NANOSEP : Toxicité et écotoxicité des nanoparticules de titane, des nanotubes de carbones, des fullerènes, des nanoparticules de cérium et de silicium.  
DRC-10-97224A – Nicolas Manier & Jean-Martin Vincent, INERIS.

### **3.2. TÂCHE 2 : DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES DE SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE SPÉCIFIQUES AUX NPS**

La finalité à ce niveau, est la mise au point d'un procédé de séparation solide/liquide qui tient compte de la nature physique et physico-chimique de la matière à traiter et qui intègre les contraintes industrielles (coût, dynamique de la production...).

#### **3.2.1. Coagulation et/ou floculation de suspensions de NPs diluées (BRGM, CEREGE et LMSGC).**

Le principal objectif de cette tâche est la définition et l'optimisation d'un schéma de dépollution de suspensions de NPs diluées par coagulation et/floculation à l'aide de réactifs autorisés par la Direction Générale de la Santé et possédant des certificats de conformité. Dans ce cadre, le travail a porté sur :

- la caractérisation des NPs retenues en terme de minéralogie, de taille, de forme et de propriétés de surface (potentiel zêta) ;
- la modélisation des propriétés interfaciales des NPs de TiO<sub>2</sub> en vue de corriger leur potentiel zêta ;
- la déstabilisation des suspensions de NPs ;

- le développement d'une méthode complémentaire utilisant l'imagerie et la résonance magnétique nucléaire du proton (IRM-RMN) pour affiner l'analyse texturale des floccs.

### **Caractérisation de base**

Les caractérisations conduites sur les cinq produits sélectionnés portent essentiellement sur la détermination des distributions en taille (Nano ZS), de la forme des particules, de la minéralogie par DRX, du potentiel zêta en f(pH) et des éléments chimiques susceptibles de modifier les propriétés de surface.

#### **• Analyse minéralogique**

La composition minéralogique est donnée dans le tableau qui suit :

<b>Produit</b>	<b>Minéralogie</b>
CeO <sub>2</sub>	100 % Cérite
SiO <sub>2</sub> S30R50	Silice amorphe
TiO <sub>2</sub> 5-30	~65 % Anatase, ~35 % Brookite et moins de 2 % de Rutile
TiO <sub>2</sub> Covascreen	~100 % Rutile

*Tableau 4 : Composition minéralogiques des NPs sélectionnées.*

#### **• Caractérisation morphologique**

Les images de microscopie MET et MEB ont été réalisées à différents grossissements. L'approche d'analyse a consisté en une caractérisation du matériau à différentes échelles afin de visualiser les détails granulométriques.

##### *Observation de CeO<sub>2</sub>*

L'observation au MET de 142 clichés montre que les particules de CeO<sub>2</sub> ont une forme ellipsoïdale avec un diamètre moyen de  $3,3 \pm 1,1$  nm (Figure 1), ce qui est en bon accord avec la taille estimée par DRX (4 nm).

##### *Observation de la silice*

Le faible grossissement donne une idée sur la dispersion du matériau sur le support d'observation. Il indique que la matière se répartit d'une façon homogène dans l'espace. Le fort grossissement (50 000 à 88 000), met en évidence la présence de quelques particules connectées entre elles par groupe de 2 ou de 3 particules au plus. Sur les clichés observés, le nombre de ces entités est relativement faible. Les chapelets de billes observés à un grossissement de 20 000, sont très probablement formés lors du séchage des grilles. Sur l'ensemble des images observées (Figure 2), les particules apparaissent quasiment circulaires, de tailles majoritairement comprises entre 50 et 80 nm. La plus grande dimension observée est d'environ 190 nm. Elle correspond au diamètre « Feret » de 3 particules connectées.

### Observation du $TiO_2$ Covascreen

À l'échelle d'observation, il a été possible de distinguer les agglomérats formés par rétraction après le séchage du dépôt, la forme aciculaire et la texture rugueuse des particules (Figure 3).

### Observation des NTC

Les NTC se présentent sous forme de pelotes de nanotubes emmêlés. Leur distribution en taille est comprise entre 10 et 1 000  $\mu m$  avec un diamètre moyen de l'ordre de 450  $\mu m$ . La longueur s'échelonne de 0,1 à quelques  $\mu m$ . Le diamètre moyen de ces fibres est compris entre 10 et 15 nm (Figure 4).

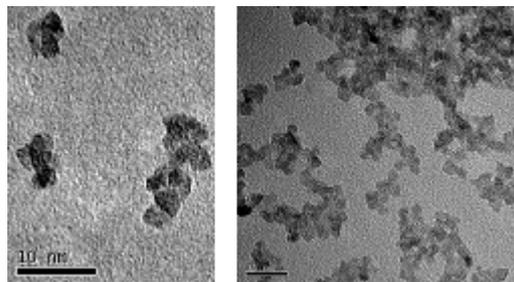


Figure 1 : Observation au MET des NPs de  $CeO_2$ .

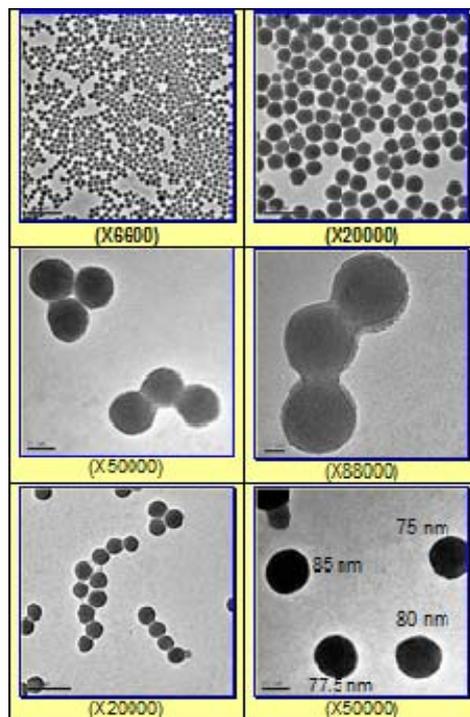


Figure 2 : Observation au MET des NPs de silice.

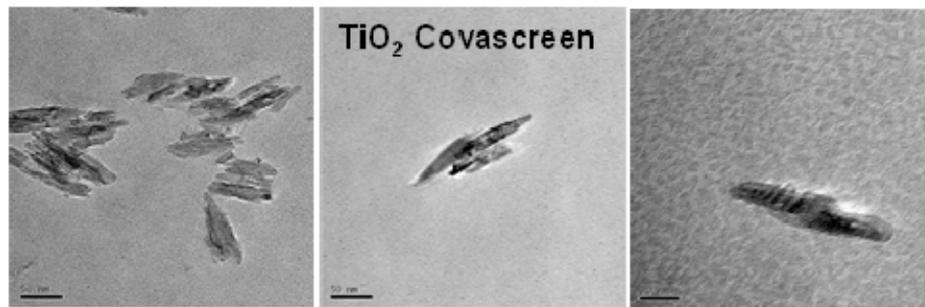


Figure 3 : Observation au MET des NPs de TiO<sub>2</sub> Covascreen.

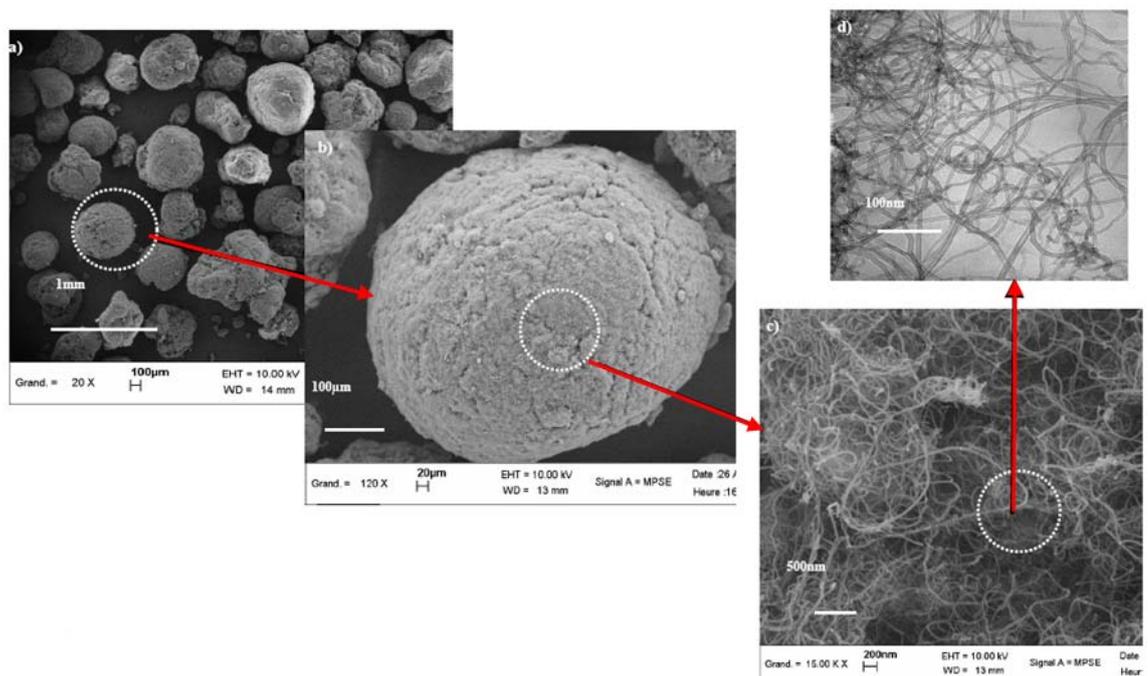


Figure 4 : Observation au MET des NTC.

#### • Taille, surface spécifique et masse volumique

Les distributions en taille au pH les plus favorables à la dispersion des NPs sont données dans la figure 5. Les résultats obtenus indiquent que :

- l'oxyde de cérium est inférieur à 15 nm ;
- la silice a 90 % de particules inférieures à 100 nm ;
- le TiO<sub>2</sub> 5-30 est inférieur à 100 nm ;
- le TiO<sub>2</sub> Covascreen est plutôt centré sur 100 nm, avec une distribution assez large comprise entre 20 et 250 nm. Seulement 60 % de ses particules sont inférieures à 100 nm.

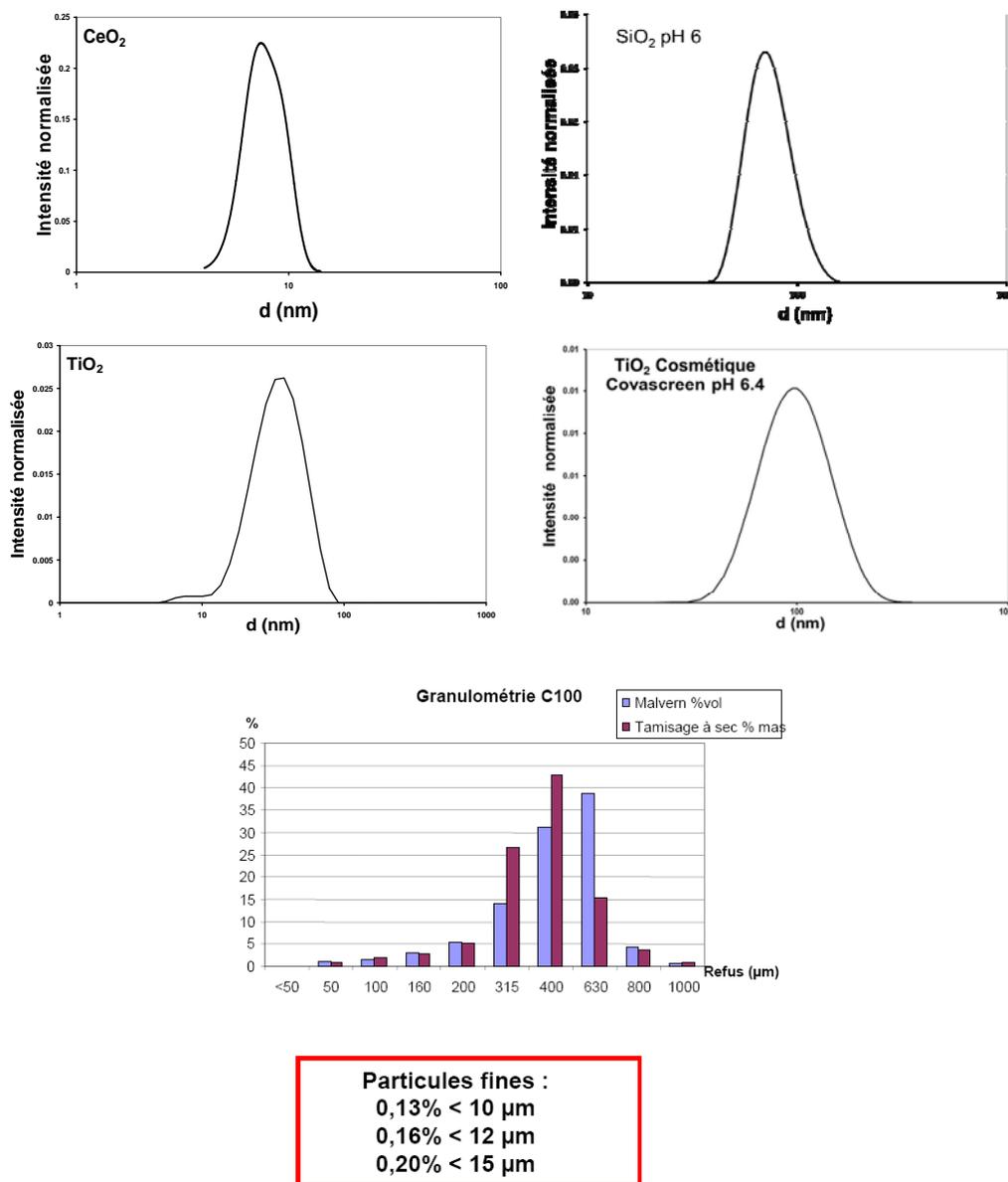


Figure 5 : Distributions en taille des NPs sélectionnées.

Dans des conditions physico-chimiques favorables, la petite taille de ces NPs pourrait leur conférer une grande mobilité dans le sol et aussi leur permettre d’interagir avec les systèmes biologiques. En outre, de part cette petite taille, ces NPs peuvent bénéficier d’une surface externe et d’une réactivité physico-chimique assez élevées. Les surfaces BET globales données dans le tableau... indiquent par rapport aux surfaces géométriques calculées à partir du diamètre moyen, que les NTC et le TiO<sub>2</sub> 5-30 sont composés d’agglomérats de particules élémentaires. Une bonne partie du TiO<sub>2</sub> 5-30 correspondrait donc à des particules nanostructurées.

Produit	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	d <sub>moyen</sub>	SS BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub>	7.2	8 nm (pH 2.4)	n.d
NTC-C100	2.1	450 μm	250
SiO <sub>2</sub> S30R50	2.2	78 nm (pH 6)	45
TiO <sub>2</sub> 5-30	n.d	38 nm (pH 4)	193
TiO <sub>2</sub> Covascreen	n.d	157 nm (pH 6.4)	n.d

Tableau 5 : Principales caractéristiques physiques des NPs sélectionnées.  
(n.d : non déterminé).

### • Potentiel zêta

Le potentiel zêta des NPs de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 5-30 et TiO<sub>2</sub> Covascreen est présenté en figure 6. L'inversion de la charge de surface des NPs de part et d'autre d'un point isoélectrique est typique des surfaces d'oxyde métallique qui se protonent ou déprotonent en fonction du pH. Ainsi SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 5-30 et CeO<sub>2</sub> présentent respectivement des points isoélectriques de 1,5, 6,4 et 7,6 à ± 0,2 en accord avec les valeurs de la littérature pour ces oxydes. En revanche, le point isoélectrique du Covascreen situé à 2,7 ± 0,2 met en évidence l'influence de l'enrobage organique sur la charge de surface des NPs. Cette valeur est en effet en accord avec le pKa des groupements carboxyles du polyacrylate de sodium.

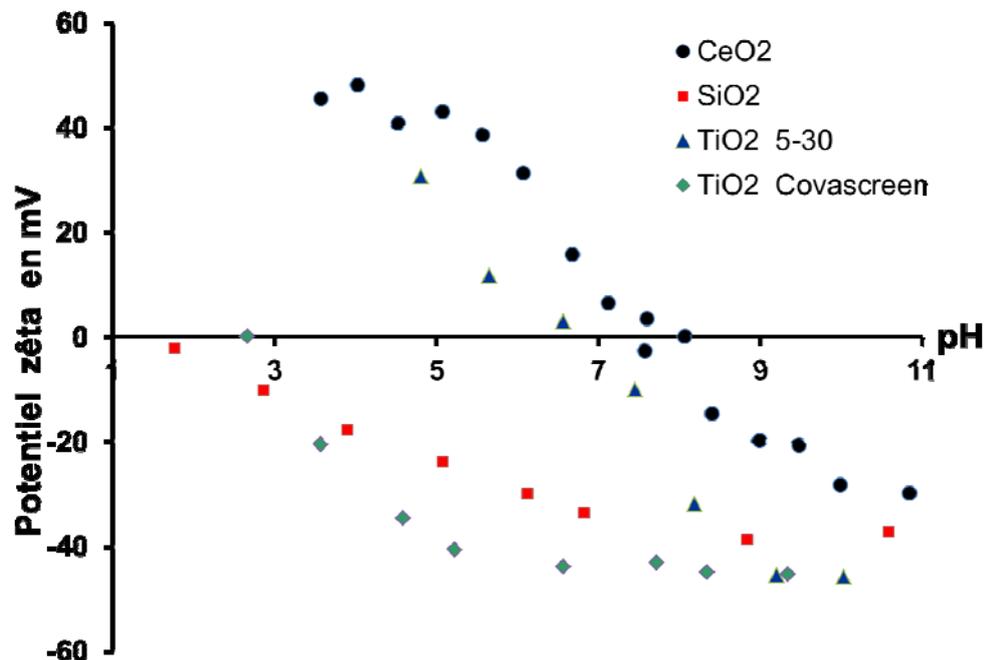


Figure 6 : Potentiel zêta des suspensions aqueuses des NPs étudiées sans électrolyte.

Par ailleurs, les points isoélectriques observés correspondent également à une gamme de pH (± 1) autour de laquelle la dispersion de NPs se déstabilise par annulation des

répulsions électrostatiques interparticules. Ces conditions sont favorables à l'agrégation des NPs, et donc à leur sédimentation. En terme de clarification des effluents pollués en NPs, il est donc à prévoir que les NPs pures de type TiO<sub>2</sub> 5-30 ou CeO<sub>2</sub>, qui présentent un point isoélectrique proche de 7, donc proche du pH de l'eau à traiter se révéleront instables dans le milieu. Leur élimination en sera d'autant plus facilitée, et la dose de flocculant requise d'autant plus réduite. Au contraire, les NPs enrobées d'un agent dispersant tel que le Covascreen présentent une plus grande stabilité en dispersion dans une large gamme de pH naturels. Des procédés de clarification particulièrement adaptés devront donc être développés pour ces produits.

Il est à rappeler que le potentiel zêta a été déterminé à partir de la relation d'Henry [81] établie pour une particule sphérique, rigide, non conductrice, en suspension dans un électrolyte de viscosité  $\eta$  et de constante diélectrique  $\varepsilon$  :

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (6)$$

où :  $f(\kappa a)$  : fonction de Henry ;  
 $\varepsilon$  : permittivité du milieu ;  
 $\mu_e$  : mobilité électrophorétique ;  
 $\eta$  : viscosité du fluide ;  
 $\zeta$  : potentiel zêta.

Cette relation ne tient pas compte de l'effet de relaxation et se limite aux cas des faibles potentiels de surface ( $\zeta < 26$  mV, approximation de Debye-Hückel). De ce fait, les amplitudes des valeurs des potentiels zêta données dans la figure 5 sont entachées d'erreurs. Toutefois, les positions des points isoélectriques sont correctes.

Dans le cadre du projet NANOSEP, le BRGM a développé un modèle qui permet de corriger les valeurs du potentiel zêta des NPs de TiO<sub>2</sub> (Figure 7). Il a utilisé un modèle TCE dont les constantes de sorption des protons et des sels ainsi que la capacitance de la partie interne du modèle ont été calées d'après les mesures de titration potentiométrique. La densité de sites de surface totale est estimée grâce aux études cristallographiques sur le TiO<sub>2</sub>. Seule la capacitance entre le plan interne de Helmholtz et le début de la couche diffuse a été estimée indépendamment afin d'obtenir un potentiel électrostatique en début de couche diffuse de faible amplitude. Ceci a été effectué afin de diminuer l'écart entre le potentiel zêta estimé d'après les mesures de mobilité électrophorétique (dont l'amplitude est diminuée par l'excès de contre charges mobiles à la surface) et la prédiction du modèle de complexation de surface considérant l'hypothèse « potentiel zêta = potentiel en début de couche diffuse ». Les résultats de cette démarche sont très cohérents car le potentiel zêta intrinsèque estimé d'après la mesure et corrigé des effets de retard de la conductivité de surface correspond quasi parfaitement à celui estimé par le modèle. Il a fallu pour cela considérer, par une technique de changement d'échelle, la conductivité interne très élevée des agglomérats de NPs. Une démarche complète de ce modèle est donnée dans l'article : **Philippe Leroy, Christophe Tournassat, Mohamed Bizi** (2011). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 356, p. 442-453.

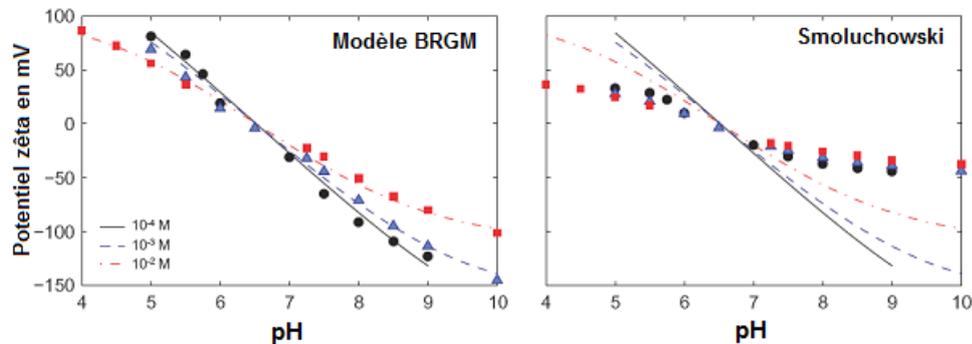


Figure 7 : Potentiels zêta du  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH et la salinité (NaCl).

Les symboles correspondent aux valeurs de potentiel estimées à partir des mesures de mobilité électrophorétique corrigées de la conductivité de surface des nanoparticules élémentaires. Les courbes ont été calculées à partir du modèle TLM en considérant que le potentiel électrique en début de couche diffuse est égal au potentiel zêta.

### Déstabilisation des NPs par coagulation et/ou floculation

La coagulation, comme la floculation avec laquelle elle est intimement associée, est un traitement de clarification. Elle a pour but d'éliminer les matières en suspension stable, c'est-à-dire essentiellement colloïdales ( $< 1\ 000\ \text{nm}$ ), de l'eau qui les contient. De façon traditionnelle, on entend par coagulation le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales par neutralisation de leurs charges. La formation des floccs, dépendante des conditions hydrodynamiques, constitue la floculation. La coagulation est donc le phénomène initiateur de l'agrégation. La déstabilisation des colloïdes ne nécessite pas toujours une neutralisation totale des charges. De même la formation de floccs, en particulier quand de gros polymères servent de « ponts » entre les particules, n'implique pas nécessairement une mise en contact de ces particules. La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physicochimiques.

L'efficacité de la floculation est évaluée avant tout en fonction de la qualité de l'eau, de l'état des agrégats obtenus après traitement et également par la rapidité du procédé physico-chimique adopté. Pour un matériau et une eau donnés, ces trois critères d'évaluation dépendent de la nature du réactif, de sa concentration, de son mode d'addition et des conditions hydrodynamiques utilisées, et par voie de conséquence, de la taille et la texture du flocc élaboré.

Dans la présente étude, l'objectif principal est de produire une eau propre dépourvue de ses NPs. Le principe de base est donc d'agglomérer ses NPs en entités visibles, capables de sédimenter rapidement et/ou être séparées par une filtration classique existante déjà dans les schémas de traitement des eaux. Il convient donc d'utiliser des réactifs respectueux de l'environnement non toxiques et d'élaborer des floccs supérieurs à  $10\ \mu\text{m}$ , denses, peu perméable de dimension fractale voisine de 3. Pour ce faire, une sélection de réactifs bien ciblée a été faite. Une combinaison de « n » coagulants et « m » floculants organiques fournis par SNF-FLOERGER a été testée. Les coagulants se présentent sous forme liquide, et les floculants en poudre. Ils sont respectivement préparés à des concentrations de  $2\ \text{g.L}^{-1}$  et  $0,5\ \text{g.L}^{-1}$ . Leurs principales caractéristiques

sont présentées par la figure 8. Ce sont des polymères organiques de nature anionique dans le cas des flocculants et cationiques dans le cas des coagulants. Ils présentent des avantages par rapport aux réactifs conventionnels comme les sels de fer ou d'aluminium. Ils sont employés en faible quantité et ont entre autres, un faible impact sur le pH de la suspension. Les durées d'agitations en phases de coagulation et de floculation ont été respectivement fixées à 60 et 30 s.

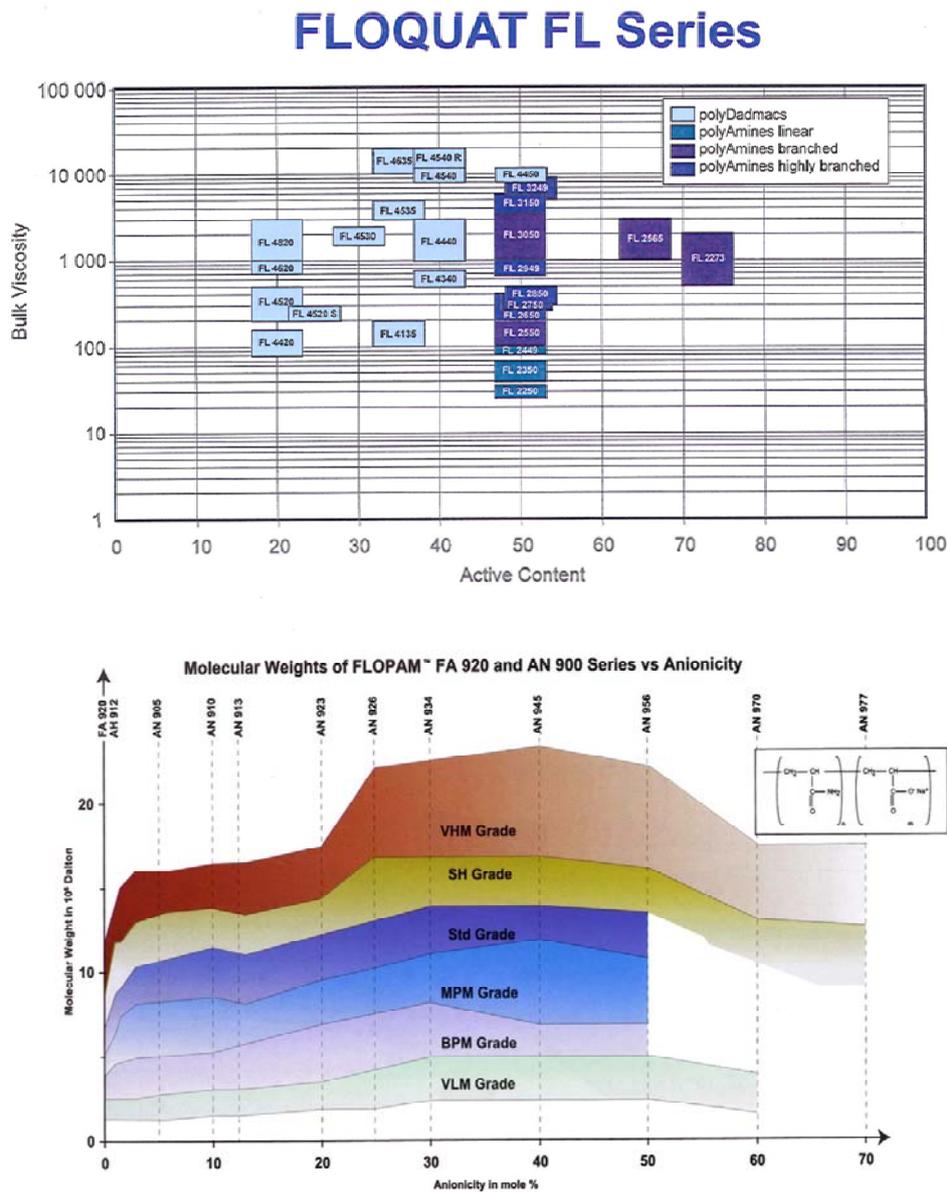


Figure 8 : Principales caractéristiques des coagulants et des flocculants de SNF Floerger.

Le dosage optimal en coagulant appelé aussi concentration optimale de coagulation (COC), a été approché par la détermination de l'évolution de la mobilité électrophorétique de la suspension de NPs conditionnée avec des concentrations croissantes

en coagulant. La dose optimale (COC) nécessaire à la neutralisation des charges de surface des NPs, correspond à la quantité en coagulant qui génère une mobilité électrophorétique (ou potentiel zêta) nulle. Une application sur les NPs de silice S30R50 est présentée par la figure 9. La concentration optimale en flocculant (COF) est estimée par la méthode du Jar-test. La COF est déterminée à partir des mesures de turbidité effectuées après l'arrêt de l'agitation, sur les surnageants des suspensions après 15 min de sédimentation. Elle correspond à la quantité de flocculant qui produit la plus basse turbidité.

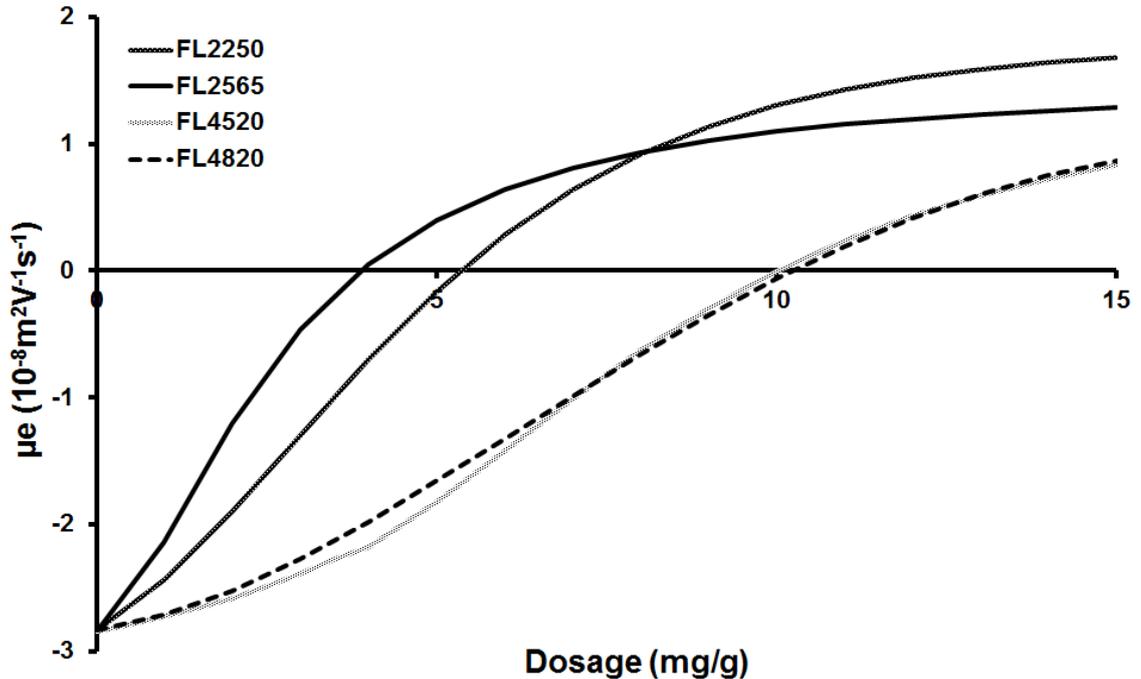


Figure 9 : Détermination de la concentration optimale de coagulation (COC) des NPs de silice S30R50.

Les déstabilisations ont été conduites à des pH compris entre 6 et 8 conformes aux pH de traitement des eaux potables. Les valeurs des gradients moyens appliqués sont calculées à partir de la courbe de puissance de ces réacteurs [7]. Au cours du conditionnement, la mise en contact des particules est provoquée par les différences de vitesses (gradients de vitesse) générées au sein des suspensions par l'agitation mécanique. C'est un mécanisme orthocinétique. Face à ces conditions, le régime péricinétique basé sur la rencontre des particules par diffusion (mouvement Brownien) est négligeable.

D'excellentes performances de coagulation-floculation ont été obtenues. Les floccs élaborés avec ce procédé sont tous supérieurs à 1 µm. En outre, leur majorité est supérieure à 10 µm (Figures 10 et 11). Les dimensions fractales moyennes obtenues sont comprises entre 2,5 et 2,9, ce qui indique que ces floccs sont assez compacts. Cette compacité est aussi accompagnée d'une forte cohésion des floccs. Les distributions en taille ne descendent jamais en dessous de 1 µm même pour des gradients de vitesse voisins de 1400 s<sup>-1</sup>.

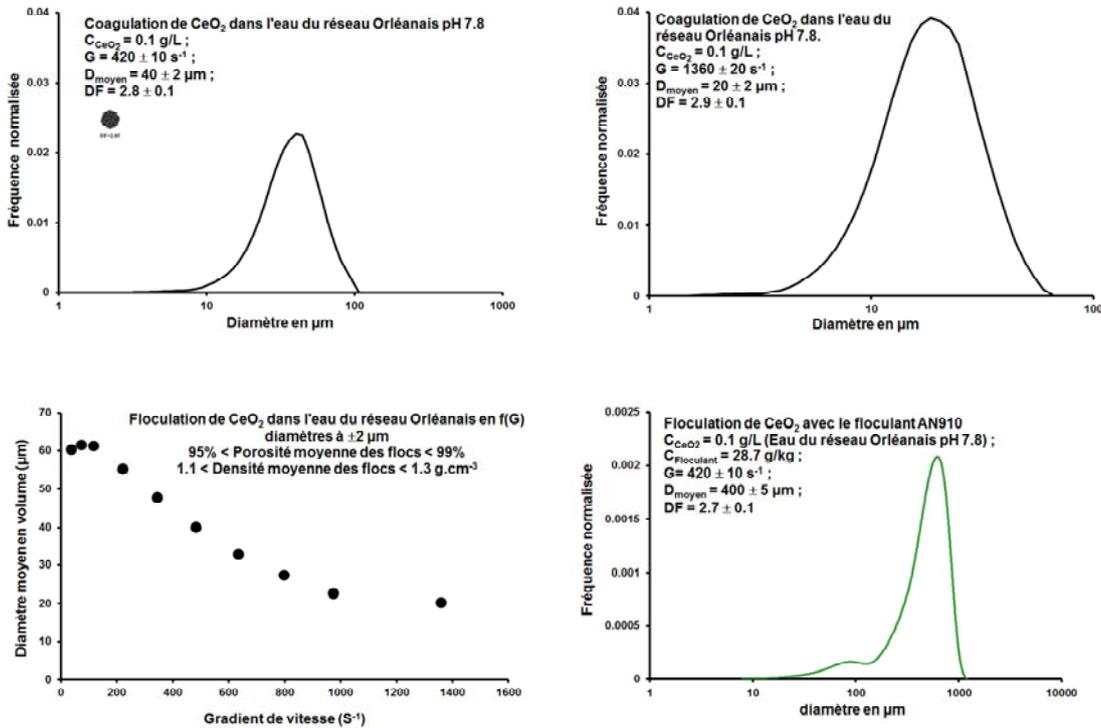


Figure 10 : Distribution en taille et conditions optimales de floculation des NPs de CeO<sub>2</sub>.

À titre d'exemple, la figure 10 montre d'une part le caractère dynamique de la coagulation et d'autre part, la grande cohésion des floccs primaires des NPs de CeO<sub>2</sub> coagulés dans l'eau du réseau orléanais. La déstabilisation de ces NPs est favorisée par la présence des sels mono et divalents. Dans le domaine de variation du gradient de vitesse scruté (50 à 1 400 s<sup>-1</sup>), les distributions en taille et la texture des floccs sont indicatives de deux phénomènes antagonistes, à savoir l'agrégation et l'érosion/bris. L'étude en fonction du gradient de vitesse « G » montre clairement que :

- il existe un seuil critique « G<sub>c</sub> » qui sépare le domaine d'agrégation dominante du domaine d'érosion et/ou bris. La valeur de ce seuil dépend de la concentration initiale en solide ;
- la variation des principaux diamètres (D10, D50, D90, et D<sub>moyen</sub>) en fonction de G passe par un maximum. Les dimensions des floccs qui augmentent avec G pour G < G<sub>c</sub> indiquent le domaine d'agrégation dominante. Au delà de G<sub>c</sub>, les dimensions des floccs diminuent quand G augmente, ce qui indique le domaine d'érosion et/ou de fracture dominante des floccs ;
- l'accroissement du nombre de particules par unité de volume de suspension quand le gradient de vitesse augmente ;
- les dimensions des floccs ne descendent jamais en dessous de 1 μm.

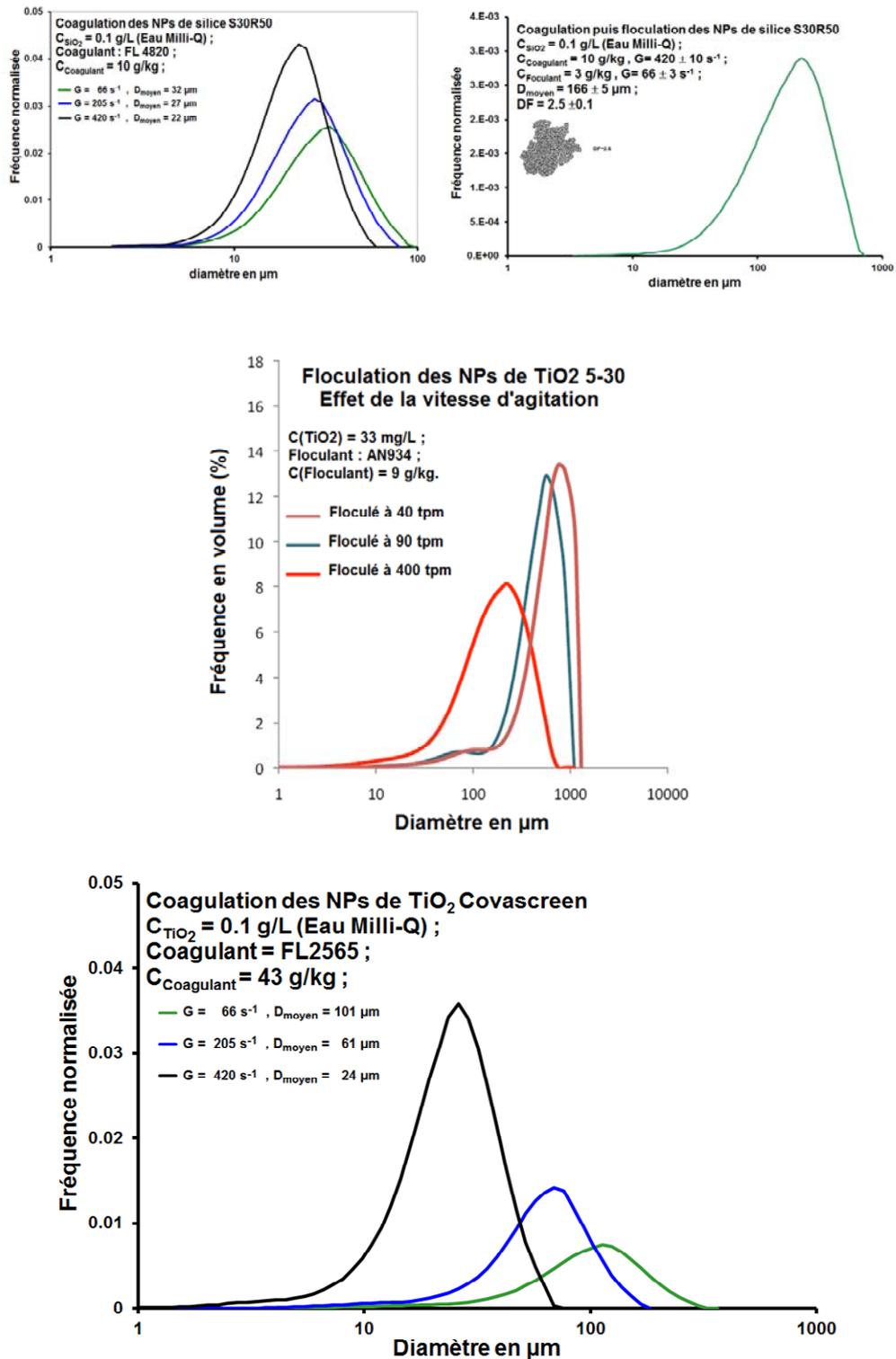


Figure 11 : Distribution en taille et conditions optimales de flocculation des NPs de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 5-30 et TiO<sub>2</sub> Covascreen.

L'évaluation de la qualité des différentes coagulations et floculations réalisées a été faite par les mesures des turbidités résiduelles et d'absorptions UV des surnageants prélevés à 3 cm de l'interface air/eau. Le tableau 6 donne un exemple du suivi de l'absorption à la longueur d'onde 288 nm, du surnageant du CeO<sub>2</sub> floculé avec le copolymère anionique d'acrylamide-acrylate de sodium AN910. Les turbidités résiduelles mesurées à 3 cm de l'interface air/eau, après coagulation et /ou floculation sur les cinq types de NPs, sont toutes inférieures ou égales  $1,5 \pm 0,5$  NTU après 48 h de décantation. Ces turbidités résiduelles indiquent tout simplement la présence à la surface de l'eau de très petits floes surnageant de densités assez proches de celle de l'eau.

Ce développement montre clairement : i) que la coagulation et/ou la floculation favorisent l'agglomération totale des NPs et ii) qu'un schéma de traitement basé sur la coagulation/floculation et la filtration permettrait d'extraire complètement les NPs des effluents.

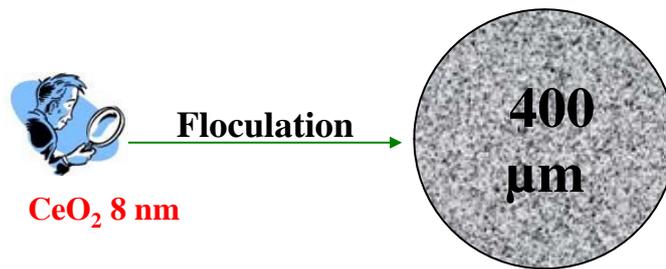
L'effet des ions présents naturellement dans les eaux de surface sur la déstabilisation de ces NPs et la cinétique de floculation sont discutés dans le rapport du CEREGE.

L'efficacité de la filtration est démontrée dans le rapport :

NANOSEP : Récupération des NPs de SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> dans les eaux de surface et effluents industriels par procédé de filtration membranaire.  
Christelle Guigui, Stéphanie Laborie et Fanny Springer. LISBP, INSA de Toulouse.

Dans le domaine de la caractérisation texturale, il a été développé en s'appuyant sur des simulations numériques à 2 dimensions, un cadre théorique permettant d'interpréter des mesures de relaxation RMN sur des suspensions floculées. Une séquence RMN a été mise au point pour isoler le signal de relaxation spin-spin des floes du signal du surnageant lorsque les suspensions sont très diluées. La méthodologie développée a permis de mesurer le volume cumulé et les dimensions fractales des floes dans des solutions de TiO<sub>2</sub> covascreen floculées dans différentes conditions hydrodynamiques. Les grandeurs mesurées par IRM se montrent clairement sensibles aux conditions de formation des floes. Les résultats obtenus diffèrent en partie de ce qui est observé par diffractométrie Laser. Nous pensons que la RMN et la diffractométrie ne caractérisent pas les mêmes aspects de la géométrie des agrégats, et que ces deux mesures doivent être vues comme complémentaires. L'association de ces deux techniques permettrait d'approfondir la caractérisation des floes, dans le contexte de la mise au point de méthodes d'épuration d'eaux usées, domaine dans lequel les outils d'étude expérimentaux sont peu nombreux. Le modèle et l'ensemble des résultats obtenus se trouvent dans :

NANOSEP : Caractérisation de nanoparticules floculées par RMN.  
Stéphane Rodts, Laboratoire Navier, UMR 8205.



CS = 0.1 g/L AN910	
Prélèvement à	C.résiduelle g/L (UV 288 nm)
2 min	0.012
5 min	0.011
32 min	0.006
1 h	0.004
5h36min	0.002
24h	0.001

Tableau 6 : Qualité de la décantation des NPs de CeO<sub>2</sub> flocculées à l'aide du flocculant anionique SNF AN910.

Les articles :

- **Bytchenkoff D., Rodts S.** (2011) - Structure of the two-dimensional relaxation spectra seen within the eigenmode perturbation theory and the two-site exchange model. *Journal of Magnetic Resonance* 208, p. 4-19 ;
- **Rodts S., Bytchenkoff D.** (2010) - Structural properties of 2D NMR relaxation spectra of diffuse systems. *Journal of Magnetic Resonance* 205, p. 315-318.

Les nanotubes de carbone constituent un cas de NPs à part dans le cadre de l'approche stratégique du programme Nanosep. En effet, de par leur nature hydrophobe, les nanotubes de carbone ne se dispersent pas facilement dans l'eau. De plus, l'enchevêtrement de ces nanotubes multi parois en pelotes macrométriques constitue un obstacle supplémentaire à leur dispersion en phase liquide. De par leur taille et leur texture, les NTC décantent rapidement dans une suspension donnée. La caractérisation par observation au MET et analyse granulométrique du surnageant filtré d'un effluent aqueux de 150 litres issu du lavage des équipements et des matériels souillés par les NTC montre l'absence totale de filaments de NTC. De ce fait, les NTC étudiés ne nécessitent le recours ni à la coagulation/flocculation ni à la flottation. En milieu industriel, les effluents sont filtrés et le décantat est incinéré.

### 3.2.2. Élimination des NPS par filtration membranaire (LISBP).

L'objectif de cette tâche est la récupération de NPs par procédé de filtration membranaire. La mise au point du procédé de filtration a été faite sur les NPs de SiO<sub>2</sub> (S30R50), Ce<sub>2</sub>O et sur le TiO<sub>2</sub> Covascreen. La membrane sélectionnée pour l'étude est une membrane en cellulose régénérée. Trois seuils de coupure ont été testés : 10 kDa, 30 kDa et 100 kDa. Les essais ont été effectués à l'échelle laboratoire avec

une cellule agitée de filtration d'une capacité de charge initiale de 5 L. Les trois suspensions, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et Ce<sub>2</sub>O sont étudiées à la concentration de 0,14 % massique.

Dans un premier temps, des essais de filtration ont été menés sur une suspension de SiO<sub>2</sub> dans de l'eau ultrapure, pour les trois seuils de coupure de membrane envisagés. Cette partie a permis de mettre en évidence l'effet des conditions opératoires : vitesse d'agitation, seuil de coupure, pression transmembranaire (PTM) sur les performances de filtration, et de choisir ensuite les conditions opératoires optimales à mettre en œuvre avec d'autres NPs. Dans cette partie, une attention particulière a été portée sur le colmatage des membranes et sur sa réversibilité.

Les mesures de flux démontrent que les membranes de 30 et 100 kDa sont caractérisées par des phénomènes de colmatage différents provoquant des déclin de flux rapides dépendant de la PTM et de la masse de dépôt (Figure 12).

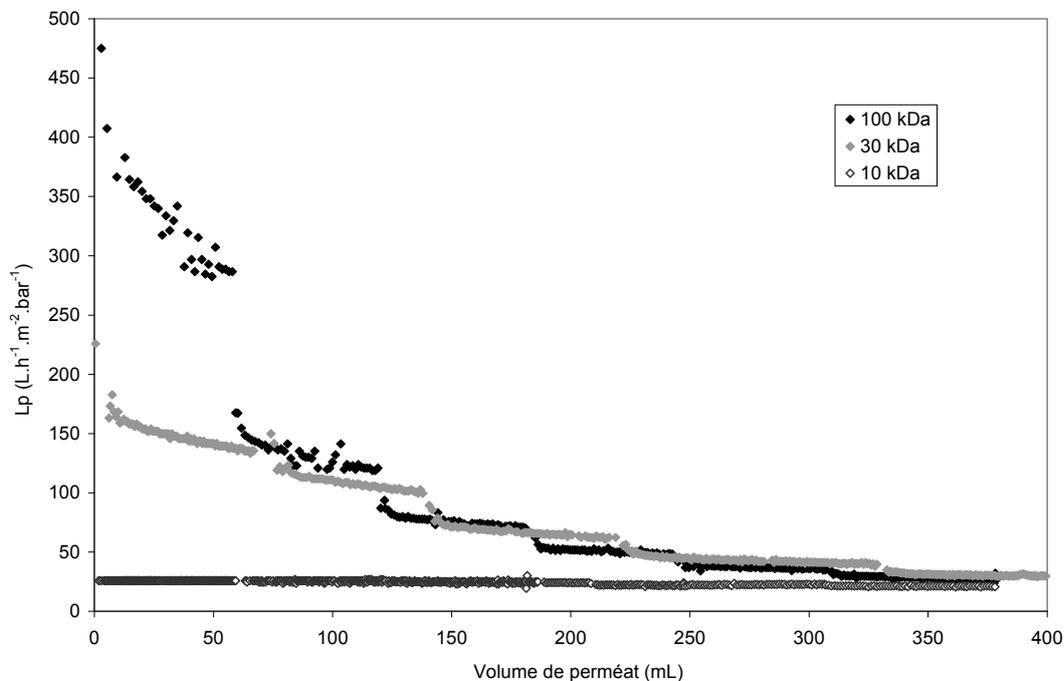


Figure 12 : Perméabilités des trois membranes testées en paliers de PTM variant de 0,4 à 2,4 bars.

[SiO<sub>2</sub> 0,14 % massique,  $\omega$  = 500 trs/min, 20 °C, L<sub>p0</sub>(10 kDa) = 31 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>, L<sub>p0</sub>(30 kDa) = 225 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>, L<sub>p0</sub>(100 kDa) = 475 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>]

Il est possible d'établir une valeur de perméabilité stable quelle que soit la PTM appliquée pour la membrane de 10 kDa de 31 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>. Pour la membrane de 100 kDa, le flux se stabilise à 75 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup> quelle que soit la PTM appliquée, ce qui équivaut à une perméabilité de 94 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup> à 0,8 bar ou 38 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup> à 2,0 bars.

Pour le nettoyage des membranes, il est nécessaire d'effectuer un rétrolavage en fin de filtration afin de restaurer les perméabilités des membranes de 30 et 100 kDa. Ceci confirme la formation d'un colmatage interne à la membrane. À l'inverse, les perméabilités des membranes de 10 kDa sont restaurées à l'issue d'un simple rinçage de la surface membranaire à l'eau ultrapure.

Enfin, le danger des NPs pour la santé humaine étant aujourd'hui encore peu connu, il est impératif de respecter le principe de précaution en imposant les contraintes de rétention maximales, donc de concentration minimale dans le perméat, techniquement réalisables. La stabilité de la qualité du perméat au cours de la filtration est aussi très importante. La membrane répondant le mieux à l'ensemble de ces contraintes est la membrane de 10 kDa, dont la qualité de production est la meilleure et la plus stable. Les taux de rétention mesurés sont supérieurs à 99,6 %, ce qui permet de supposer une concentration maximale de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  de NPs dans le perméat, concentration minimale qu'il est possible de détecter avec les techniques analytiques utilisées dans cette étude.

La prise en compte de l'ensemble des critères de performance (flux, qualité du perméat et facilité du lavage de la membrane) a mené à la conclusion de meilleurs résultats avec la membrane de 10 kDa. Les essais expérimentaux suivants pour l'évaluation quantitative des performances membranaires ont alors été mis en œuvre avec cette membrane sous agitation avec une PTM constante variant entre 0,4 et 2 bar. Par ailleurs, l'ensemble de ces résultats démontre clairement la faisabilité du procédé de filtration membranaire pour la récupération des NPs de  $\text{SiO}_2$  contenues dans de l'eau ultra-pure à une concentration de 0,14 % massique.

Dans une deuxième partie, l'étude comparative des trois types de NPs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ ) en suspension dans de l'eau ultra-pure a été menée, dans les conditions de filtration « optimisées » mises en évidence ci-dessus. L'étude a été menée avec la membrane de seuil de coupure 10 kDa (Figure 13). L'ensemble des résultats met en évidence un comportement en filtration propre à chaque type de NPs, en lien avec leur nature et leurs propriétés physico-chimiques. La prédiction quantitative des résultats de filtration est donc difficile et une étude approfondie de chaque nanoparticule sera nécessaire. En revanche, la qualité des perméats obtenus est constante et satisfaisante ; la teneur en NPs mesurée dans les perméats est toujours inférieure à la limite analytique, pour tout type de NPs, PTM de filtration, et masse de gâteau de filtration considérés.

En conclusion donc, les résultats obtenus avec les différents types de NPs permettent d'affirmer que la filtration membranaire est un procédé efficace permettant d'atteindre des taux de rétention optimaux (compte tenu des limites analytiques actuelles) malgré les différences de structure des NPs traitées.

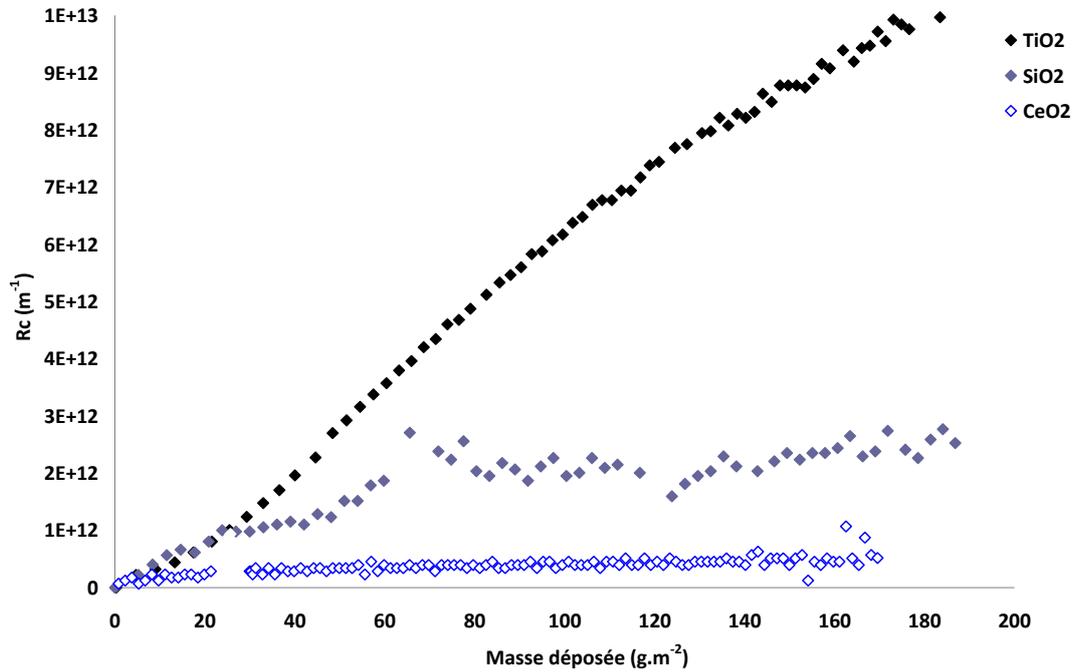


Figure 13 : Évolution des résistances de colmatage avec la masse déposée lors de la filtration pour  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  et  $CeO_2$  0,14 %m dans l'eau ultrapure.

[10 kDa, PTM = 2,0 bar,  $\omega$  = 250 trs.min<sup>-1</sup>, masse totale 180 g.m<sup>-2</sup>,  $Lp_0(CeO_2)$  = 50,7 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>,  $Lp_0(SiO_2)$  = 24,4 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>,  $Lp_0(TiO_2)$  = 51,9 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>].

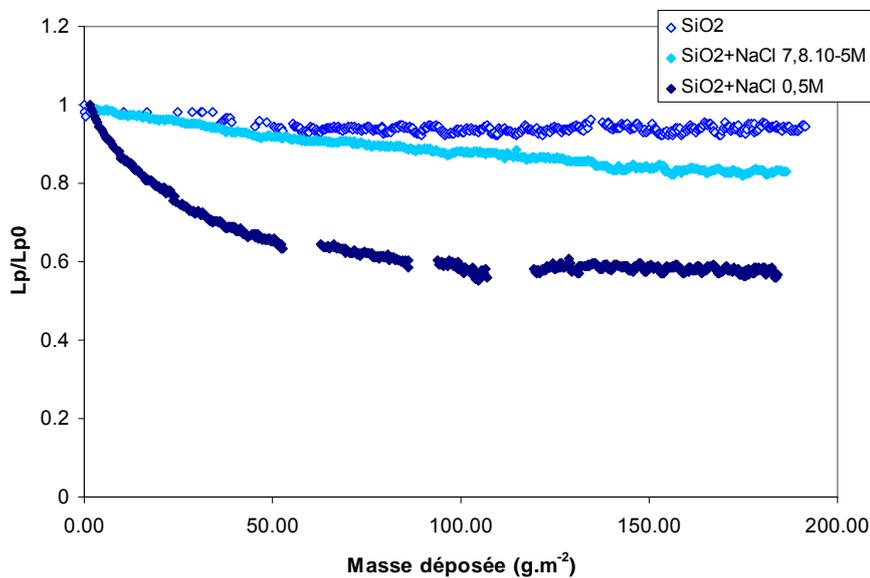


Figure 14 : Évolution de la perméabilité membranaire ramenée à la perméabilité initiale en fonction de la masse déposée à la surface membranaire selon l'augmentation de la force ionique du milieu.

[PTM = 0,8 bar,  $Lp_0(SiO_2)$  = 38,4 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>,  $Lp_0(SiO_2 + 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$  = 38,4 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>,  $Lp_0(SiO_2 + NaCl 0,5M)$  = 50 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>].

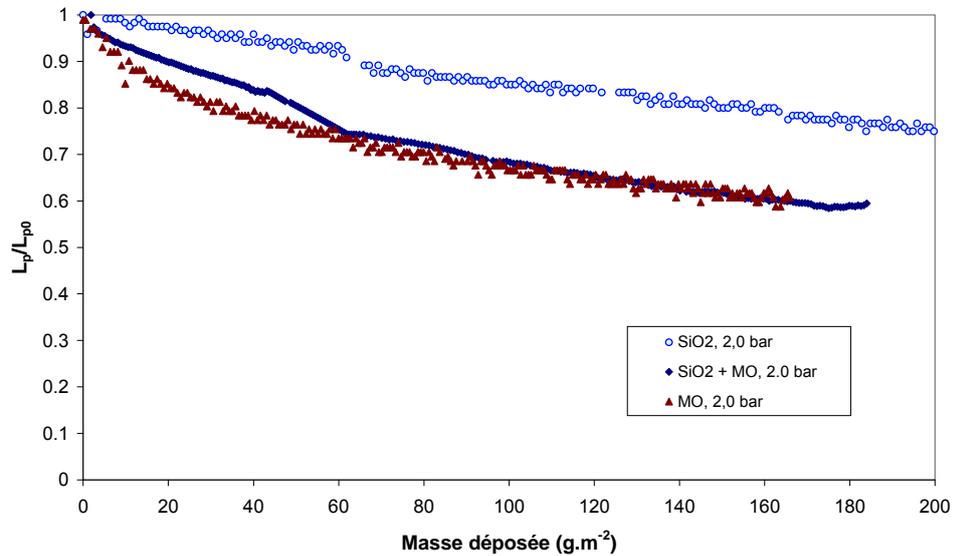


Figure 15 : Évolution du ratio de perméabilité  $L_p/L_{p0}$  avec la masse déposée à la surface membranaire lors de filtrations à PTM constante de suspensions et suspensions mélanges de SiO<sub>2</sub> et matières organiques.

[SiO<sub>2</sub> 0,14 %m, acide humique 14 mg.L<sup>-1</sup> dans l'eau ultrapure, 250 trs/min, PTM = 2,0 bars].

Dans une troisième partie et dans le cas de la suspension de SiO<sub>2</sub>, afin de se rapprocher des conditions environnementales, les caractéristiques de la suspension ont été modifiées afin d'évaluer l'influence de la force ionique et de la présence de matières organiques sur les performances du procédé. La modification de l'environnement électrolytique des NPs : teneur en sels (Figure 14) et en matières organiques (Figure 15), a montré une dégradation systématique des flux (diminution de 30 à 50 % du flux à conditions opératoires identiques) obtenus en filtration, en comparaison avec la filtration de suspensions de SiO<sub>2</sub> seules dans l'eau ultrapure. En revanche, la qualité du perméat s'est avérée stable et tout aussi satisfaisante.

Les essais précédents ont montré que la complexification de l'environnement de la suspension (force ionique et teneur en matière organiques) afin de le rapprocher de conditions réelles, avait pour effet d'accentuer le déclin de perméabilité membranaire, sans toutefois affecter la qualité du perméat produit. Pour remédier à cet inconvénient, l'idée de la mise en place d'un prétraitement a été abordée.

Le but de cette partie a alors été d'étudier la faisabilité d'une étape de prétraitement à l'ultrafiltration par coagulation des NPs.

Tout d'abord, la concentration de coagulant adaptée au traitement des suspensions étudiées a été déterminée par des essais Jar Tests [0,5.10<sup>-4</sup> M dans le cas d'une suspension de SiO<sub>2</sub> (0,14 %m) dans l'eau ultrapure, et 0,7.10<sup>-4</sup> M dans le cas d'une suspension de SiO<sub>2</sub> (0,14 %m) mélangée à de l'acide humique (14 mg.L<sup>-1</sup>) dans l'eau ultrapure].

Les performances du procédé d'ultrafiltration couplé à la coagulation pour le traitement d'une suspension mélange de  $\text{SiO}_2$  (0,14 %m) et d'acide humique ( $14 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dans l'eau ultra-pure ont alors été déterminées (Figure 16). Les résultats sont positifs : la chute de perméabilité membranaire est en moyenne diminuée de 13 % (résultats mesurés pour une masse de  $55 \text{ g.m}^{-2}$  de NPs déposées à la surface membranaire) lorsqu'une étape de prétraitement est incluse dans le procédé. Enfin, le couplage de ces procédés ne modifie par la qualité du perméat obtenu, dont la teneur en NPs est systématiquement analysée inférieure aux limites de détection analytique des méthodes employées.

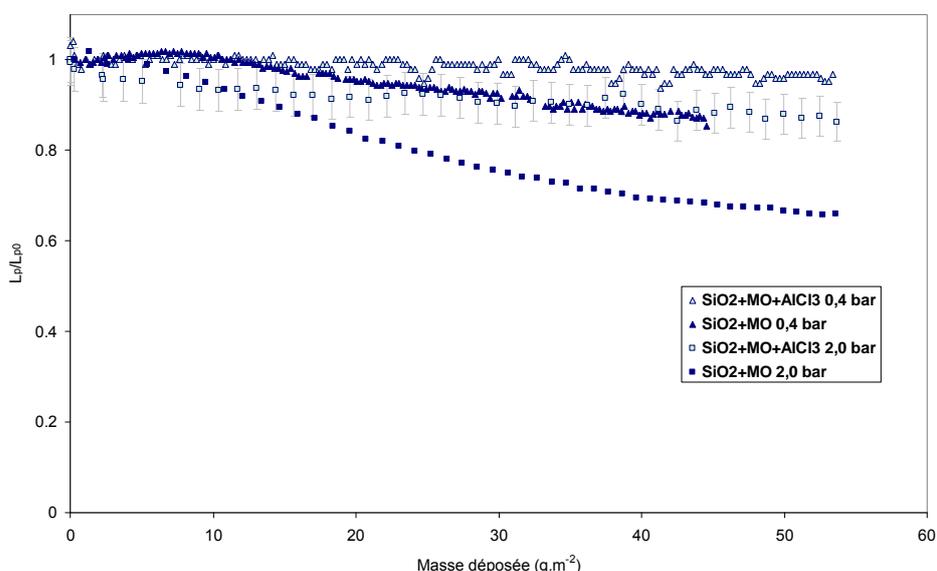


Figure 16 : Évolution du ratio de perméabilité  $L_p/L_{p0}$  avec la masse déposée à la surface membranaire lors de filtrations à PTM constante d'une suspension  $\text{SiO}_2$  (0,14 %m) + acide humique  $14 \text{ mg.L}^{-1}$  coagulée ( $\text{AlCl}_3$   $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (couleurs claires) ou non (couleurs sombres) dans l'eau ultra-pure sans décantation [ $10 \text{ kDa}$ ,  $250 \text{ trs.min}^{-1}$ ,  $m = 55 \text{ g.m}^{-2}$ ].

Une démonstration plus détaillée est présentée dans le rapport :

NANOSEP : Récupération des NPs de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  dans les eaux de surface et effluents industriels par procédé de filtration membranaire.  
Christelle Guigui, Stéphanie Laborie et Fanny Springer. LISBP, INSA de Toulouse.

### 3.2.3. Développement du procédé de flottation des NPS (LISBP & IMFT)

La flottation est un procédé de séparation, symétrique du procédé de décantation, utilisé pour séparer des particules solides ou liquides d'une phase liquide. Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence, la phase dispersée étant plus légère. Dans les procédés de flottation assistée, le principe est d'augmenter cette différence de masse volumique en favorisant l'accrochage de

microbulles d'air sur les particules à séparer. La flottation assistée est utilisée dans la production d'eau potable, ainsi que dans le traitement d'eaux résiduaires. L'opération de flottation est généralement précédée d'une étape de coagulation-floculation des matières en suspension, conduisant à la formation de floccs. Ce sont ces floccs qui doivent être accrochés avec des bulles pour être conduits à la surface du flottateur, d'où ils sont évacués par raclage ou par surverse, tandis que l'eau traitée est évacuée par le fond du flottateur.

Très attrayante par la simplicité de son principe, son applicabilité à des systèmes particuliers tels que des NPs ou des floccs de NPs reste à démontrer, faute de connaissances suffisantes sur les mécanismes à l'origine du processus de capture des bulles par les floccs dans ce cas. Les mécanismes de capture commencent à être bien connus quand il s'agit de capturer des particules de taille micronique (5-100  $\mu\text{m}$ ) par des bulles plus grosses (mécanismes que l'on retrouve plus particulièrement dans les procédés de flottation utilisés dans l'industrie minière).

La démarche consiste à mettre en évidence les phénomènes prépondérants qui conditionnent l'accrochage de bulles aux NPs et aux floccs de NPs en vue de la séparation de ces derniers par flottation, et de tester des solutions pour favoriser cette capture. Or, dans le cas de NPs, les mécanismes d'accrochage sont vraisemblablement dominés par la diffusion Brownienne des particules vers l'interface, l'accrochage suivant la collision n'étant effectif que si les interactions entre les NPs et la surface des bulles est attractive.

La majeure partie du travail dans NANOSEP a été menée avec de la nanosilice car il est facile de trouver ces NPs en quantité raisonnable sur le marché et à un coût raisonnable pour des expériences pouvant nécessiter de grandes quantités de particules. Les produits commerciaux sont disponibles avec des charges de surface positives ou négatives, dans différentes tailles nanométriques. De plus, une étude bibliographique sur les effluents contenant des NPs a montré qu'hélas, il y a déjà des effluents qui contiennent ces NPs, c'est une raison supplémentaire, et de poids, pour chercher à les éliminer. Ces essais avec la nanosilice ont permis de développer les outils et méthodes qui n'existaient pas au début du projet. Par la suite, des essais ont pu ainsi être menés sur d'autres NPs sélectionnés par l'équipe du projet ANR, à savoir des NPs de  $\text{TiO}_2$ . Des expériences similaires avec du  $\text{CeO}_2$  ont été envisagées, les caractérisations préliminaires également effectuées sur ces NPs, mais, faute de temps, il n'a pas été possible de mener des essais de flottation continue avec  $\text{CeO}_2$ . Les nanotubes de carbone, sur lesquels des essais avaient été prévus initialement n'ont pas fait l'objet d'essais, car ils sont trop difficiles à mettre en suspension aqueuse, ce qui annule l'intérêt industriel qu'il peut y avoir à les séparer.

L'objectif de la collaboration entre l'équipe du LISBP et celle de l'IMFT dans le projet a été de concevoir une installation expérimentale de flottation des NPs ou des floccs de NPs, de la construire et de la tester pour différentes conditions. En effet, les premiers tests menés en discontinu sur un appareil classique de test de flottation (flottatest) ont clairement montré qu'il n'est pas adapté dans le cas de NPs. Même si toutes les potentialités de cette installation n'ont pas été testées dans le cadre de l'ANR, un outil scientifique a été construit, unique en son genre, adapté à l'étude de la séparation de

NPs, et disponible par la suite pour d'autres études fondamentales, mais aussi pour réaliser des essais à caractère plus industriel (Figure 17). En parallèle aux expériences, des simulations de l'hydrodynamique de la cellule de flottation en continue ont été menées à l'Institut des Mécanique des fluides de Toulouse (IMFT) pour des conditions identiques à celles des expériences réalisées au LISBP. Ces simulations reposent sur une résolution dynamique directe des équations de conservation, de la masse, de la quantité de mouvement et du transport des NPs, couplé avec le suivi lagrangien du mouvement des microbulles. Ce travail permet de dégager le fonctionnement interne de la cellule et de cerner les effets des paramètres de fonctionnement. Les modélisations faites avec le code JADIM de l'IMFT ont permis de développer un outil capable de représenter les écoulements du liquide, des microbulles et des NPs dans la cellule de flottation (Figure 18). Cet outil permettra à terme d'améliorer la géométrie de la cellule et d'explorer par simulation des innovations longues et coûteuses à mener expérimentalement.



Figure 17 : Photographie de l'installation de flottation continue.

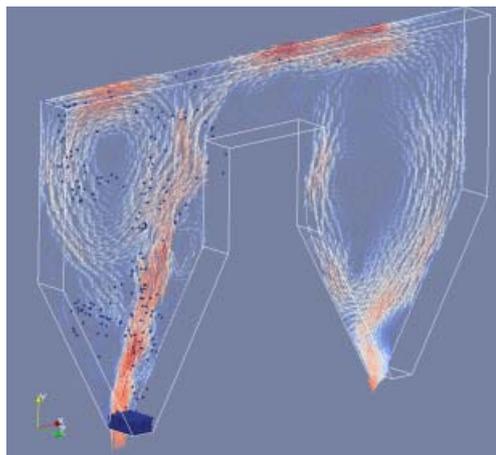


Figure 18 : Dynamique de bulles de gaz de diamètre  $70 \mu\text{m}$  pour un débit de recirculation  $Q = 680 \text{ ml/min}$  et une fréquence de 100 bulles par seconde.

Les essais de flottation continue ont porté sur la nanosilice S30R50, de charge de surface initiale négative, puis sur la nanosilice 30CAL50, de charge de surface positive. Les essais ont été menés sans additifs, puis avec additif. Une démarche similaire a été suivie pour les NPs de  $\text{TiO}_2$ . Il n'a pas été possible de mener ces expériences avec le  $\text{CeO}_2$  faute de temps disponible.

Les tests de flottation réalisés en continu ont montré que :

- la flottation est une technique séparative qui peut permettre d'éliminer certaines NPs d'effluents industriels chargés, à condition que les caractéristiques physico-chimiques de la suspension colloïdale à traiter soit compatibles avec une capture par une interface air-liquide (charges de surface positives, hydrophobie) ;
- en particulier, certains résultats, dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , montrent qu'il est tout à fait envisageable de flotter certaines NPs sans l'ajout d'additifs, ce qui est tout à fait prometteur et place ce procédé favorablement d'un point de vue environnemental dans ces cas, par rapport à des combinaisons de type coagulation-flocculation-sédimentation. Leur utilisation ne doit donc pas être systématique, même si, industriellement, il est plus facile de pouvoir systématiquement proposer la même solution.

Une étude plus détaillée sur l'apport de la flottation dans le domaine de la nano-séparation est donnée dans :

- le rapport : NANOSEP – Flottation des nanoparticules. P.Guiraud, D. Legendre, Y. Liu, C. Palacios, & M.Tourbin. LISBP/IMFT ;
- l'article : Liu, Y., Tourbin, M., Lachaize, S., Guiraud, P., (2012). Silica Nanoparticle Separation from Water by Aggregation with  $\text{AlCl}_3$ ; *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, p. 1853-1863 ;
- la thèse : Élimination de nanoparticules d'effluents liquides. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse soutenue par Mlle Yanping Liu le 26/11/2010.

### 3.3. TÂCHE 3 : VALIDATION DU PROCÉDÉ DE SÉPARATION DES NPS

L'objectif de cette tâche est de réaliser une démonstration de faisabilité à l'échelle semi-industrielle et de proposer une estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement.

#### 3.3.1. Validation du procédé élaboré

L'efficacité des procédés de séparation solide/liquide développés en laboratoire a été testé à l'échelle pilote sur des eaux dopées avec les NPs de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  covascreen. Ces essais de traitabilité des NPs ont été effectués sur trois procédés utilisés à l'échelle industrielle : la décantation lamellaire, la flottation à air dissous et la filtration membranaire sur membrane d'ultrafiltration. Deux types d'eau ont été utilisés à cette fin :

- eau du réseau du CIRSEE, Le Pecq, France ;

- Eau de Seine brute.

Les principales caractéristiques de ces deux eaux sont résumées dans le tableau 7.

<b>Paramètres</b>	<b>Eau de Seine</b>	<b>Eau du réseau</b>
Turbidité (NFU)	4,9	< 0,2
MES (mg/L)	3	< 2
pH	7,93	7,44
Oxygène dissous (mg/L O <sub>2</sub> )	7,45	5,85
Température (°C)	21,4	16,4
Conductivité (µS/cm)	583	574
TH (°F)	18,6	18,2
TAC (°F)	27,2	26,1
UV 254 nm (m <sup>-1</sup> )	6,24	1,08
COT (mg/L)	3,4	0,7
Silice (mg SiO <sub>2</sub> /L)	8,2	4,5

Tableau 7 : Paramètre de qualité des eaux au cours de l'étude.

- où : TH (°F) : le titre hydrotimétrique ou dureté de l'eau en degré français ;  
 TAC : titre alcalimétrique complet utilisé pour mesurer le taux d'hydroxydes, de carbonates et de bicarbonates d'une eau ;  
 COT : carbone organique total.

Comme le montre le tableau 7, l'eau de Seine diffère de l'eau du réseau principalement par le contenu en matières en suspension (MES) et par la concentration en matières organiques naturelles (UV et COT).

Les deux pilotes mis en œuvre pour cette étude sont présentés en figure 19 pour la flottation à air dissous et en figure 20 pour la décantation lamellaire. Les caractéristiques principales de ces deux pilotes sont les suivantes :

**• Flottation à air dissous**

- débit nominal : 500 L/h ;
- temps de contact hydraulique au débit nominal : 50 minutes ;
- mélange rapide (coagulation) : 5 minutes ;
- mélange lent (floculation) : 36 minutes ;
- flottation : 9 minutes ;
- rapport entre le débit d'eau pressurisée et le débit nominal : 10 % ;
- vitesse de l'eau dans le compartiment de récupération d'eau traitée : 16 m/h.

**• Décantation lamellaire**

- débit nominal : 500 L/h ;

- temps de contact hydraulique au débit nominal : 90 minutes ;
- mélange rapide (coagulation) : 4 minutes ;
- mélange lent (floculation) : 30 minutes ;
- décantation : 56 minutes
- vitesse de l'eau dans le compartiment de récupération d'eau traitée : 2 m/h.

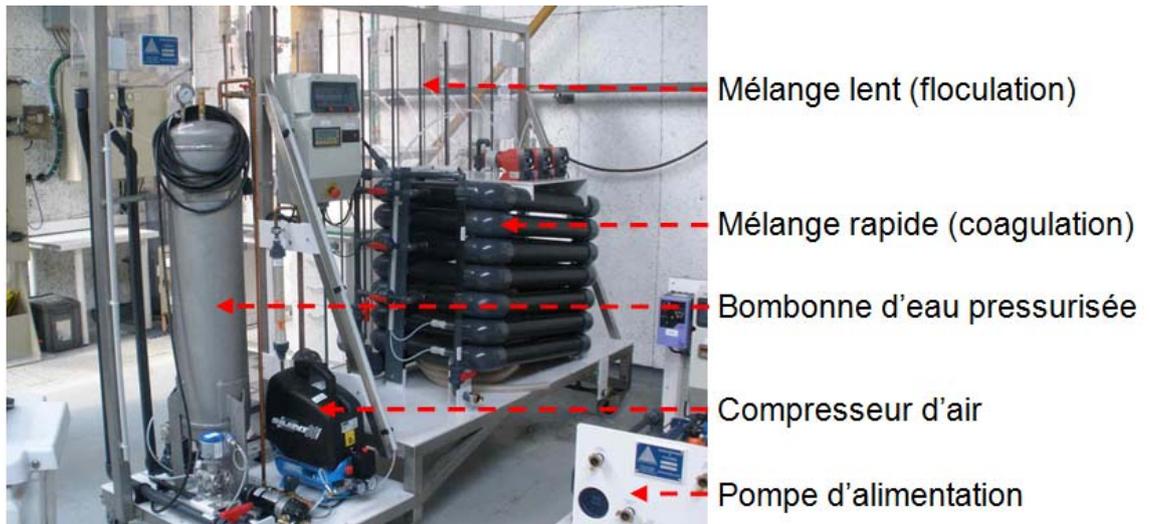


Figure 19 : Vue générale du pilote de flottation à air dissous.

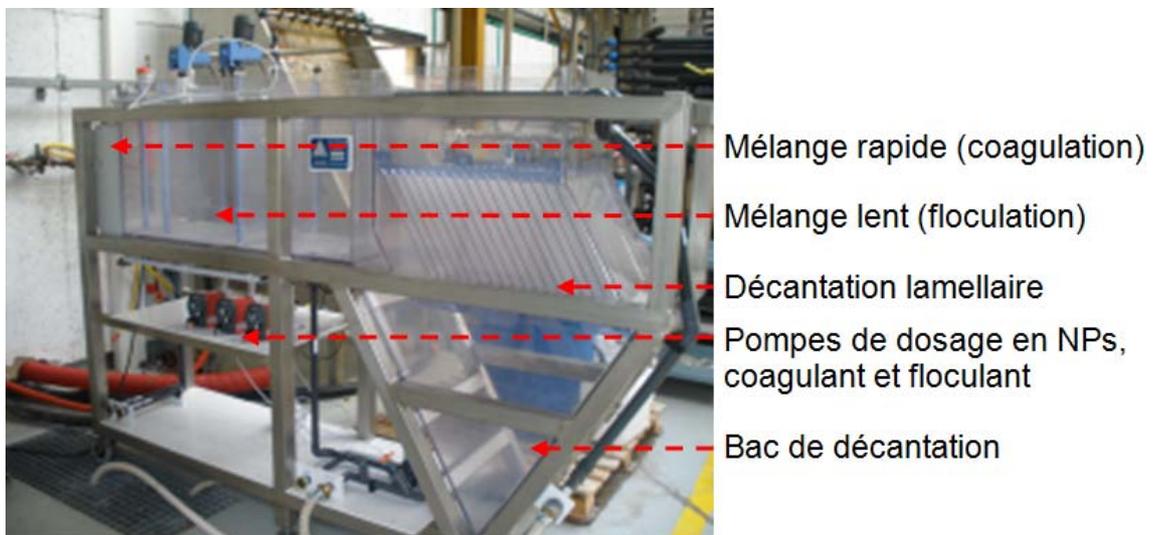


Figure 20 : Vue générale du pilote de décantation lamellaire.

La durée de chaque essai a été d'au moins 3 fois le temps de contact hydraulique. À chaque essai, des mesures de turbidité ont été faites en fonction du temps de fonctionnement sur des échantillons d'eau brute et d'eau traitée. Les échantillons d'eau

traitée ont également été analysés par la méthode ICP pour obtenir une valeur précise de la concentration résiduelle en NPs.

Les conditions optimales telles que déterminées par les essais en jar test avec le couplage Aqualenc (polychlorure d'aluminium) et AN905 ont été utilisées pour les essais à l'échelle pilote. Aucun ajustement de pH n'a été fait, même lors du fonctionnement en eau de Seine. Dans ce cas, la dose de coagulant appliquée est la somme des doses optimales obtenues pour les particules naturelles et les NPs de SiO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub>.

Les conditions expérimentales et les résultats obtenus avec les NPs de SiO<sub>2</sub> sont résumés dans le tableau 8.

Concentrations SiO <sub>2</sub> g/L	Types d'eau	Pilotes	Résultats
1	Réseau	Décanteur lamellaire	Elimination de la turbidité > 90 % et de SiO <sub>2</sub> > 99 % en conditions stabilisées. Performances identiques avec ou sans ajout de flocculant.
1	Réseau	Flottation à air dissous	Les NPs de SiO <sub>2</sub> ne flottent pas en absence de coagulant et flocculant. Avec ajout de coagulant et flocculant, la turbidité augmente d'un facteur 2,5 par rapport à l'eau brute. L'élimination de SiO <sub>2</sub> est de 50 % dans l'ensemble du pilote (décantation et/ou flottation ?).
0,1	Réseau	Flottation à air dissous	Avec le coagulant seul, la turbidité n'est pas éliminée alors que SiO <sub>2</sub> est éliminé à 70 %.
0,1	Seine	Flottation à air dissous	Avec ou sans dosage de flocculant après le coagulant SiO <sub>2</sub> est éliminé en moyenne à 90 % par décantation dans le flocculateur.

Tableau 8 : Résultats des essais pilote avec les NPs de SiO<sub>2</sub>.

De ces résultats, on peut conclure que la meilleure technologie disponible pour l'élimination des NPs de SiO<sub>2</sub> est la décantation lamellaire. L'utilisation de 120 mg/L du coagulant Aqualenc sans ajout de flocculant permet de réaliser 99 % d'élimination pour une concentration initiale de 1 g/L en SiO<sub>2</sub>.

Le procédé de flottation à air dissous mis en œuvre dans les conditions industrielles habituelles ne permet pas d'éliminer les NPs de SiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus avec ce procédé montrent que l'élimination de la silice nanoparticulaire n'est possible que par décantation dans le flocculateur. Ce résultat peut être lié à la densité élevée de SiO<sub>2</sub>.

Les conditions expérimentales et les résultats obtenus avec les NPs de TiO<sub>2</sub> sont résumés dans le Tableau 9.

Les résultats présentés pour les essais avec les NPs de TiO<sub>2</sub> sont basés sur la mesure de la turbidité. Les essais effectués dans l'eau du réseau avec le décanteur lamellaire montrent que les floccs de TiO<sub>2</sub> sont éliminés entre 40 % et 50 % à la sortie du bac de

floculation pour un dosage de coagulant de 20 mg/L et un dosage de floculant de 0,2 mg/L à 0,40 mg/L. L'observation montre que les floccs de  $TiO_2$  obtenus à partir de la pâte de Covascreen sont petits et fragiles. Les floccs résiduels en sortie du bac de floculation ne sont pas éliminés par la décantation lamellaire dans des conditions industrielles de fonctionnement. Ainsi, la turbidité de l'eau traitée est identique à la turbidité en sortie du flocculateur.

Concentrations $TiO_2$ g/L	Types d'eau	Pilotes	Résultats
0,1	Réseau	Décanteur lamellaire	Les agrégats de $TiO_2$ sont petits et fragiles. L'élimination de la turbidité est de 40 % à 50 % à la sortie du bac de floculation. Dans ces conditions de fonctionnement la décantation lamellaire est inefficace pour éliminer la turbidité résiduelle (Fig. 9).
0,1	Réseau	Flottation à air dissous	Elimination de la turbidité de 45 % avec coagulant plus floculant et de 30 % avec le coagulant seul (Fig. 10).
0,1	Seine	Flottation à air dissous	Elimination de la turbidité de 85 % avec coagulant plus floculant et de 90 % avec le coagulant seul. (Fig. 11).

Tableau 9 : Résultats des essais pilote avec les NPs de  $TiO_2$ .

Les résultats obtenus dans l'eau du réseau avec le pilote de flottation à air dissous montrent une élimination de la turbidité de 45 % avec 20 mg/L de coagulant et 0,2 mg/L de floculant et seulement 30 % avec le coagulant seul. Ce résultat suggère que l'élimination des floccs intervient dans le flocculateur avant le réservoir de flottation. En effet, le rôle du floculant est d'agréger les floccs initiaux obtenus avec le coagulant pour former des floccs plus gros et plus faciles à éliminer par décantation. Cette remarque est renforcée par les résultats des essais effectués en eau de Seine. Les résultats montrent que l'élimination de la turbidité est alors de 85 % à 90 % avec la formation d'une épaisse couche de dépôts au fond du flocculateur.

**Les résultats obtenus dans des conditions industrielles de fonctionnement permettent de conclure que la meilleure technologie disponible pour l'élimination des NPs est la coagulation, floculation et décantation.** L'utilisation de coagulant à base d'aluminium ( type Aqualenc) couramment utilisé en traitement d'eau permet d'atteindre 99 % d'élimination de  $SiO_2$  pour une concentration initiale de 1 g/L. Les essais réalisés avec le  $TiO_2$  ont montré que l'élimination des NPs est favorisée par la présence de matières organiques et de matières en suspension. Le procédé de flottation à air dissous mis en œuvre dans les conditions industrielles habituelles ne permet pas d'éliminer les NPs testées par flottation. Une élimination par décantation dans les zones à faible énergie de mélange est observée, en particulier dans le flocculateur, en liaison avec la densité élevée des NPs étudiées. Il faut souligner également que les concentrations utilisées dans cette étude pour les deux types de NPs  $SiO_2$  et  $TiO_2$  ont été élevées par rapport aux applications habituelles de la flottation à air dissous. Ces concentrations ont été choisies en accord avec les études antérieures faites par les autres partenaires du projet NANOSEP.

Suite à ces essais effectués avec des NPs de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  choisies comme indicateurs, la question se pose de l'extrapolation des résultats obtenus à d'autres types de NPs, sachant d'une part que leur nature est très variée et d'autre part qu'elles peuvent être utilisées avec des enrobages différents en fonction de leur domaine d'application. Quoiqu'il en soit, le traitement de coagulation, floculation et décantation identifié dans cette étude comme le plus efficace est déjà largement utilisé pour éliminer les matières en suspension des effluents urbains ou industriels. La mise en œuvre de procédés biologiques par boue activée en traitement des eaux usées doit également contribuer à l'élimination des NPs. L'efficacité de ce procédé pour éliminer les NPs reste toutefois à quantifier.

Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une présentation orale au congrès de l'American Water Works Association qui s'est tenu du 13 au 17 novembre 2011 à Phœnix, Arizona :

**P. Charles (SUEZ), M. Bizi (BRGM), P. Guiraud (INSA Toulouse) & J. Labille (CEREGE).** NANOSEP: Removal of Nanoparticles using optimized conventional processes. Water Quality Technology Conference and Exposition (WQTC). Proceedings for the 2011 conference, Phoenix, Arizona, November 13-17, 2011.

### **3.3.2. Estimation des coûts de traitement**

L'étude technico-économique a été réalisée pour une filière de traitement complète de  $200 \text{ m}^3/\text{h}$ . Il est essentiel de rappeler que les estimations financières présentées dans ce rapport sont que des évaluations à  $\pm 20 \%$ .

#### ***Estimation des coûts d'investissement***

Les coûts d'investissement ne prennent pas en compte les éléments suivants :

- raccordement de l'exhaure à la nouvelle usine ;
- les interconnexions au réseau ;
- les postes de refoulement ;
- le système de désinfection finale et sa bache d'eau traitée ;
- l'achat d'éventuel du terrain nécessaire à la construction de l'usine ;
- l'étude géotechnique du sol ou la nécessité de fondations spéciales ;
- les prestations architecturales ;
- la maîtrise d'œuvre et le permis de construire ;
- tous locaux d'exploitation et de stockage de réactifs.

#### **• Coagulation/Floculation et Décantation**

Le coût d'investissement a été estimé en considérant les hypothèses de dimensionnement suivantes :

- temps de contact hydraulique au débit nominal : 90 minutes ;
- mélange rapide (coagulation) : 4 minutes ;
- mélange lent (floculation) : 30 minutes ;
- décantation : 56 minutes ;
- vitesse de l'eau dans le compartiment de récupération d'eau traitée : 2 m/h ;
- unité compacte.

Le coût d'investissement pour l'ensemble est estimé à 380 k€ soit, environ 85 €/m<sup>3</sup>.j installé.

#### • Filtration

Bien que la filtration n'a pas fait l'objet de test à l'échelle pilote, ce procédé de traitement prend place classiquement en aval d'une décantation pour améliorer la rétention des particules. Il est ainsi pris en hypothèse de dimensionnement :

- filtre à sable avec un média de taille effective 0,9 mm ;
- une vitesse de filtration de 10 m/h ;
- un lavage air/eau.

Le coût d'investissement pour ce type de filtre est estimé à 380 k€ soit, environ 85 €/m<sup>3</sup>.j installé.

#### ***Estimation des coûts de fonctionnement***

L'évaluation du coût de fonctionnement inclut les postes suivants :

- réactifs ;
- énergie ;
- main d'œuvre.

Ces coûts d'exploitation sont exprimés pour une production moyenne de 3 000 m<sup>3</sup>/j.

#### • Coût des réactifs

Sur la base des essais pilote et en considérant une eau de surface type, les taux de traitement moyens pris en compte sont les suivants :

- coagulant : 20 mg/L ;
- flocculant : 0,2 mg/L.

En considérant les coûts de réactifs suivants :

- coagulant : 230 €/tonne ;
- flocculant : 2 160 €/tonne.

Sur la base des hypothèses mentionnées ci-dessus, le coût annuel en réactif s'établit à 5 500 €/an, soit 0,5 cts€/m<sup>3</sup>.

#### • Coût énergie

La consommation énergétique d'une filière conventionnelle est très faible car les seuls postes de consommation électrique hors pompes exhaure et refoulement -qui sont dépendants des sites- sont :

- les pompes d'eau de lavage des filtres ;
- les soufflantes pour le lavage des filtres ;
- les pompes des réactifs ;
- les armoires électriques et compresseur pour le fonctionnement des vannes.

Ainsi, la consommation électrique de la partie procédé d'une filière décantation/filtration est estimée à 30 Wh/m<sup>3</sup> d'eau traitée. En considérant un prix du kWh de 10 cts€, alors le coût de la part énergie est estimé à 3 285 €/ m<sup>3</sup> d'eau traitée, soit 0,3 cts€/m<sup>3</sup>.

#### • Coût main d'œuvre

La main-d'œuvre totale nécessaire à l'exploitation d'une telle filière est relativement réduite et concerne principalement la maintenance des équipements sachant que la conduite du procédé peut-être complètement automatisée. Ainsi, il est estimé à environ 6 heures par semaine soit 7 000 €/an soit, 0,65 cts€/m<sup>3</sup>.

#### • Coût total de fonctionnement

Sur la base des trois postes de coûts précédemment détaillés, il est estimé un coût total de 16 000 €/an soit un coût unitaire de 1,5 cts€/m<sup>3</sup>.

## 4. Retombées du projet NANOSEP

### 4.1. FORMATION PAR LA RECHERCHE

Le projet NANOSEP a été l'occasion de constituer à l'échelle nationale un groupe de chercheurs multidisciplinaire, structuré autour d'une complémentarité et travaillant en synergie pour développer une expertise relative à la gestion des eaux polluées en NPs.

Les retombées du projet sont d'abord collectives, puisque les partenaires d'une part approfondissent et élargissent ensemble leurs connaissances sur l'impact environnemental et la gestion des flux chargés en NPs, et d'autre part, contribuent à produire ensemble des connaissances scientifiques et des solutions pratiques pour faire face à une problématique sociétale.

Les retombées concernent aussi : i) la formation par la recherche des doctorants, des post-doctorants, des ingénieurs et techniciens, ii) la rédaction de plusieurs articles publiés dans les meilleurs journaux internationaux et iii) la communication du savoir-faire.

Au BRGM, NANOSEP a fédéré un ensemble d'ingénieurs et techniciens sur la thématique NPs. La formation a concerné directement une étudiante du Master Pro AEM II qui a été recrutée à l'issue de stage comme Responsable Process/Qualité dans une Société de fabrication de peinture (à base de  $TiO_2$ ) du groupe MATERIS.

Au CEREGE, Le projet NANOSEP a donné lieu à la formation par la recherche d'une étudiante de Master 2 en stage de recherche pendant 5 mois. Les expériences menées par cette personne portaient sur les méthodes de mesure de l'agrégation des nanoparticules et sur les moyens de les quantifier dans le surnageant après décantation. Le projet NANOSEP s'inscrit également en préliminaire du programme Partner University Fund « Mechanistic Assessment of Manufactured Nanomaterial Behavior in Engineered Environments: Solid Waste, Landfills and Drinking Water Treatment Plants » conclu entre le CEREGE et l'Université du Wyoming. Ce dernier, courant de 2011 à 2013, a pour but d'aider à la formation par la recherche en favorisant la mobilité et l'échange des jeunes chercheurs entre les deux instituts. Ainsi, des mobilités de doctorants ont démarré en 2012 et se poursuivront au cours des deux prochaines années.

L'apport de l'ANR NANOSEP sur l'activité de recherche sur la flottation de nanoparticules a permis de stabiliser cette action de recherche naissante au LISBP. Le sujet s'inscrit également dans une dynamique régionale soutenue par le PRES Université de Toulouse et la Région Midi-Pyrénées par l'octroi d'une nouvelle bourse de thèse en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique où a été recrutée comme Maître de Conférence Mallorie TOURBIN, membre du projet NANOSEP sur bourse postdoc CNRS. Mlle Yanping LIU, étudiante Chinoise qui a effectué son postdoc dans le cadre de Nanosep est actuellement ATER à l'Université d'Aix-Marseille. Carlos Palacios, postdoc Nanosep à l'IMFT exerce à l'Université de Mexico.

Dans le cadre de l'étude de l'élimination des NPS par filtration membranaire menée au LISBP, une étudiante a été recrutée en post-doctorat, Fanny SPRINGER. Elle est actuellement maître de conférences à l'INSA de Lyon.

## 4.2. RETOMBÉES INTERNATIONALES

À l'échelle internationale, le programme NANOSEP s'inscrit comme pionnier sur la question du devenir des nanoparticules manufacturées au sein des systèmes de traitement de l'eau conventionnels. Or cette question revêt un caractère majeur dans l'estimation globale du risque potentiel lié aux nanotechnologies. En effet, l'environnement aqueux constitue un réceptacle final pour les NPs via de multiples scénarios de déversement, et le système de traitement de l'eau demeure l'ultime barrière les séparant de la consommation humaine. Les données résultant du programme NANOSEP constituent donc des informations primordiales pour combler la lacune de connaissances demeurant dans ce versant de l'écologie des nanoparticules, qui est largement considéré dans les modèles d'évaluation des risques.

Au CEREGE, un article décrivant les mécanismes de coagulation floculation des nanoparticules est en cours de préparation, pour publication dans une revue scientifique internationale à comité de lecture. Cet article décrira notamment l'effet de la fonctionnalisation de surface des nanoparticules dans ces mécanismes, et les propriétés des polymères floculant requis pour une clarification optimale.

Les développements menés autour de la caractérisation géométrique des floes par RMN du proton ont montré que la RMN pouvait s'avérer un outil riche d'information, dont l'utilisation serait cependant certainement plus profitable aux suspensions très concentrées. Les résultats permettent d'envisager des travaux futurs sur l'évolution de la porosité et la compaction de couches de floes sédimentées. Par ailleurs, les voies théoriques suivies pour l'interprétation des mesures, qui suggèrent d'observer directement le signal de relaxation émis par l'échantillon, ont pris à contre-pied la pratique traditionnelle consistant à traduire au préalable ce signal en termes de spectre de temps de relaxation. Des voies nouvelles s'ouvrent ainsi pour la caractérisation géométrique des milieux poreux, et des études sont déjà en cours au laboratoire pour appliquer ces approches à des isolants acoustiques.

L'implication de l'INERIS dans le projet NANOSEP s'est focalisée sur la recherche de données toxicologiques et écotoxicologiques sur les nanoparticules d'oxyde de cérium, d'oxyde de titane, de silice ainsi que sur les fullerènes et les nanotubes de carbone. Cette synthèse bibliographique a permis d'avoir une vision approfondie des connaissances disponibles sur ces composés nanoparticulaires et d'identifier les manques concernant leur caractérisation toxicologique et écotoxicologique. Une attention toute particulière a été apportée aux protocoles de préparation des suspensions de nanoparticules auxquelles sont exposées les organismes représentatifs des compartiments aquatique, sédimentaire et terrestre afin d'évaluer leur applicabilité et leur représentativité dans un cadre réglementaire en lien avec les travaux de l'OCDE réalisés actuellement dans ce domaine.

Au LISBP, outre la publication des résultats dans des revues et colloques internationaux (Europe, Asie et Amérique du Nord), l'attractivité donnée au sujet par Nanosep a permis d'attirer des étudiants internationaux de l'Université Tongji de Shanghai pour un master, et de l'Académie des Sciences Chinoise de Beijing pour une nouvelle thèse de Doctorat financée par la Chine. Avec ces deux laboratoires chinois, des collaborations ont ainsi vu le jour, ce pays se préoccupe en effet sérieusement des effluents contenant des nanoparticules et des manières de les traiter. Des collaborations sont aussi menées entre l'Université de Mexico et l'IMFT en ce qui concerne la simulation du fonctionnement de la cellule de flottation.

Pour Suez Environnement CIRSEE, les trois points d'intérêt majeur du projet NANOSEP dans le but d'anticiper une potentielle réglementation des NP's dans l'eau sont l'enrichissement de notre connaissance sur le sujet, l'identification des sachants dans la communauté scientifique française et surtout l'efficacité de la traitabilité de ces composés par nos filières conventionnelles.



## 5. Conclusion et bilan

NANOSEP a été conduit dans l'esprit d'apporter une contribution dans le domaine de la traitabilité des NPs potentiellement présentes dans les eaux de surface. Son objectif principal est de définir un schéma d'agrégation et de séparation des NPs basé sur l'utilisation des procédés de traitement conventionnels qui sont la coagulation/floculation, la filtration et la flottation (3F). Les NPs étudiées dans ce cadre sont les NPs de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 5-30 sans enrobage, TiO<sub>2</sub> Covascreen avec enrobage et les nanotubes de carbone. Ces NPs sont de loin les plus utilisés industriellement.

La résistance générale des utilisateurs et des producteurs des NPs contactés dans ce projet pour fournir des effluents industriels types, a conduit à mener les développements à l'échelle laboratoire et pilote avec de l'eau Milli-Q, de l'eau du réseau, et de l'eau de Seine dopées en NPs. L'élimination ensuite de ces NPs des suspensions préparées a été rendue possible grâce à la déstabilisation totale de ces NPs.

Le processus de coagulation/floculation suivi se base sur l'utilisation de réactifs organiques homologués. Les performances en terme de taille et de texture atteintes, sont bien entendues tributaires de la nature de la phase solide, des propriétés physico-chimiques de la suspension de NPs, de la nature des réactifs d'agrégation, et des conditions hydrodynamiques d'agitation et de mélange. Les concentrations critiques de coagulation ont été déterminées par électrophorèse. Les concentrations critiques de floculation ont été déterminées par mesure de taille et de turbidité du surnageant à différents temps de prélèvement et par dosage des teneurs résiduelles des NPs dans le surnageant. La vitesse d'agitation joue sur la taille finale des agrégats formés et leur densité, et donc sur leur cinétique de sédimentation.

L'optimisation de la coagulation/floculation, a été largement facilitée par l'emploi de la diffractométrie laser en ligne. Hormis les distributions en taille, cette technique a permis aussi la détermination de la densité et de la dimension fractale des floccs. Après optimisation des traitements coagulation/floculation, les distributions en taille sont comprises entre 10 et 1 000 µm, avec des dimensions fractales (compacités) allant de 2,5 à 2,9. À fortes contraintes de cisaillement ( $G \leq 1\,400\text{ s}^{-1}$ ), la taille du floc primaire ne passe jamais en dessous de 1 µm.

Les différents essais réalisés montrent le caractère dynamique de la floculation et confirme le rôle déterminant du gradient de vitesse moyen,  $G$ . Dans le domaine de variation de  $G$  adopté pour une durée d'agitation fixe, la distribution dimensionnelle et la texture des floccs est indicative de deux phénomènes antagonistes, à savoir l'agrégation et l'érosion/bris. Ces deux domaines sont séparés par un seuil critique de  $G$  ( $G_c$ ). Les dimensions des floccs augmentent avec  $G$  pour  $G < G_c$  dans le domaine d'agrégation dominante. Au-delà de  $G_c$ , les dimensions des floccs diminuent quand  $G$  augmente, ce qui indique le caractère dominant de l'érosion et/ou de fracture par rapport à l'agrégation.

Les analyses granulométriques par diffraction laser des suspensions de NPs préparées avec de l'eau du réseau ou avec une eau similaire, ont révélé que l'utilisation du coagulant n'est pas requise lors du procédé de floculation des NPs pures de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ , car celles-ci sont déjà déstabilisées dans le milieu dispersant par les contre ions naturellement présents. En revanche, les NPs enrobées requièrent l'ajout d'un coagulant pour initier la déstabilisation de la suspension.

Concernant l'étape de la floculation les NPs pures ou enrobées sont floculées par pontage des polymères cationiques ou anioniques. La floculation optimale est obtenue avec des floculants du haut poids moléculaire et faible densité de charge.

Les coagulants organiques cationiques utilisés, présentent des avantages par rapport aux réactifs conventionnels comme les sels de fer ou d'aluminium. Ils sont employés en faible dosage et ont entre autres, un faible impact du dosage sur le pH de la suspension. En conditions hydrodynamiques et physico-chimiques fixes, la nature des coagulants sélectionnés a été déterminante pour le succès et l'optimisation du traitement de séparation. Le rapport de leur densité de charge/masse molaire a conditionné la qualité de la séparation, la taille des floes et leur texture. L'agrégation a été aussi favorisée par l'importance de l'énergie de surface des NPs. Les performances obtenues montrent que l'utilisation de polymères cationiques est une voie potentielle prometteuse pour traiter d'autres types de NPs.

En conditions optimales, les turbidités résiduelles mesurées après coagulation et/ou floculation sont situées suivant le gradient appliqué et le type de NPs traités, entre 1 et 3 NTU. Ce résiduel est dû à la présence en surface de petits floes de très faible densité ( $\rho_F < 1,02$ ). Le procédé de filtration permet d'éliminer totalement ces particules.

En effet, NANOSEP a permis de démontrer la faisabilité du procédé d'ultrafiltration par membrane pour la rétention des NPs  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Les résultats obtenus avec les différents types de NPs préparés à une concentration massique de 0,14 %, montre clairement que la filtration membranaire est un procédé efficace permettant d'atteindre des taux de rétention supérieurs à  $99,5 \pm 0,5\%$  (compte tenu des limites analytiques actuelles) malgré les différences de structure des NPs traitées. Ces performances ont été obtenues à pression de filtration constante et inférieure à 2 bars, avec une membrane organique hydrophile en cellulose régénérée (Amicon, Millipore) de 10 kDa de seuil de coupure. La charge surfacique de cette membrane est comprise entre -10 et 0 mV et sa perméabilité est située entre 20 et 40  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  pour la gamme de pression appliquée. D'autre part, la qualité du perméat obtenu est stable durant la filtration, et la perméabilité membranaire est aisément récupérable par un rinçage de la surface membranaire à l'eau ultra-pure. La stabilité et la durabilité du procédé ont donc été montrées.

Les tests de flottation en continu sur une « nano-installation » ont prouvé que la flottation est une technique séparative qui peut permettre d'éliminer certaines NPs d'effluents industriels chargés, à condition que les caractéristiques physicochimiques de la suspension colloïdale à traiter soit compatibles avec une capture par une interface air-liquide (charges de surface positives, hydrophobie). En particulier, certains résultats, dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , montrent qu'il est tout à fait envisageable de flotter

certaines NPs sans l'ajout d'additifs, ce qui est tout à fait prometteur et place ce procédé favorablement d'un point de vue environnemental dans ces cas, par rapport à des combinaisons de type coagulation-floculation- sédimentation.

Les résultats obtenus dans des conditions industrielles de fonctionnement (échelle pilote) permettent de conclure que la meilleure technologie disponible pour l'élimination des NPs est la coagulation, floculation et décantation. L'utilisation de coagulant à base d'aluminium (type Aqualenc) couramment utilisé en traitement d'eau permet d'atteindre 99 % d'élimination de SiO<sub>2</sub> pour une concentration initiale de 1 g/L. Les essais réalisés avec le TiO<sub>2</sub> Covascreen dispersé dans l'eau de Seine, ont montré que l'élimination des NPs est favorisée par la présence de matières organiques et minérales en suspension. Le procédé de flottation à air dissous mis en œuvre dans les conditions industrielles habituelles non optimisées du point de vue de la flottation de NPs ne permet pas d'éliminer les NPs testées par flottation. En effet, une élimination par décantation dans les zones à faible énergie de mélange est observée, en particulier dans le flocculateur, en liaison avec la densité élevée des NPs étudiées, avant même que les floccs n'atteignent la zone de flottation. Il faut souligner également que les concentrations utilisées dans cette étude pour les deux types de NPs SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> ont été élevées par rapport aux applications habituelles de la flottation à air dissous. Ces concentrations ont été choisies en accord avec les études antérieures faites par les autres partenaires du projet NANOSEP.



## 6. Bibliographie

- [1] Chang M.R., Lee D.J., and Lai J.Y., (2007). Nanoparticles in wastewater from a science-based industrial park - Coagulation using polyaluminum chloride, *J. Environ. Manage.* 85, 1009.
- [2] Zeng Y., Yang C., Pu W. and Zhang X., (2007). Removal of silica from heavy oil wastewater to be reused in a boiler by combining magnesium and zinc compounds with coagulation *Desalination* 216, 147.
- [3] Kin K.T., Tang H.S., Chan S.F., Raghavan S., Martinez S., (2006) Treatment of Chemical - Mechanical Planarization Wastes by Electrocoagulation/Electro- Fenton Method, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 19, 208.
- [4] Recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux. *Journal officiel de l'Union européenne* L275/38.
- [5] Brunauer S., Emmett P-H., Teller E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, p. 309.
- [6] W. Kraus and G. Nolze., (1996). POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst* 29, 301-303.
- [7] Bizi M., Baudet G., (2006). Contribution of static light scattering to the textural characterization of large aggregates. *J. Colloid Interface Sci.*, 300, p. 200-209.
- [8] H.C. Van de Hulst, *Light scattering by small particles*. New York, Dover Publications, Inc., 1981.
- [9] Wiesner MR, Lowry GV, Alvarez P, Dionysiou D, Biswas P. 2006. Assessing the role of manufactured nanomaterials. *Env. Sci. Tech.* 40:4336-4345.
- [10] Pérez S, Farré M, Barceló D., (2009). Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment. *Trends Anal. Chem.* Vol 28, n°6.
- [11] Brant J, Lecoanet H, Wiesner M., (2005). Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. *J. Nano. Res.* 7:545-553.
- [12] Chen KL and Elimelech M., (2007). Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solution. *J. Colloid Interface Sci.* 309:126-134.
- [13] Huyng H, Fortner JD, Hughes JB, Kim JH., (2007). Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Env. Sci. Tech.* 41:179-184.
- [14] Keller AA, Wang H, Zhou D, Lenihan HS, Cherr G, Cardinale BJ, Miller R, Ji Z. 2010. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Env. Sci. Tech.* 44:1962-1967.

- [15] Brar SK, Verma M, Tyagi RD, Surampalli RY., (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewatersludge – evidence and impacts. *Waste Management*. 30:504-520.
- [16] Lecoanet H and Wiesner M., (2004). Velocity effects on fullerene and oxide nanoparticle deposition in porous media. *Env. Sci. Tech.* 38:4377-4382.
- [17] Lecoanet H, Bottero JY, Wiesner M., (2004). Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Env. Sci. Tech.* 38:5164-5169.
- [18] Tungittiplakorn W, Lion L, Cohen C, Kim J., (2004). Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation. *Env. Sci. Tech.* 38:1605-1610.
- [19] Zhan GD, Kuntz JD, Garay JE, Mukherjee AK., (2003). Electrical properties of nanoceramics reinforced with rope of single-walled carbon nanotubes. *App. Phys. Lett.* 83:1228-1230.
- [20] Fang J, Shan X, Wen B, Lin J, Owens G., (2009). Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Env. Poll.* 157:1101-1109.
- [21] Wang J, Zhou G, Chen C, Yu H, Wang T, Ma Y, Jia G, Gao Y, Li B, Sun J, Li Y, Jiao F, Zhao Y and Chai Z., (2007). Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. *Toxicol Lett.* 168(2):176-185.
- [22] Fabian E, Landsiedel R, Ma-Hock L, Wiench K, Wohlleben W and van Ravenzwaay B., (2008). Tissue distribution and toxicity of intravenously administered titanium dioxide nanoparticles in rats. *Arch. Toxicol.* 82(3):151-157.
- [23] Kiss B, Biro T, Czifra G, Toth BI, Kertesz Z, Szikszai Z, Kiss AZ, Juhasz I, Zouboulis CC and Hunyadi J., (2008). Investigation of micronized titanium dioxide penetration in human skin xenografts and its effect on cellular functions of human skin-derived cells. *Exp. Dermatol.* 17(8):659-667.
- [24] Nohynek GJ, Dufour EK and Roberts MS., (2008). Nanotechnology, cosmetics and the skin: is there a health risk? *Skin Pharmacol. Physiol.* 21(3):136-149.
- [25] Wu J, Liu W, Xue C, Zhou S, Lan F, Bi L, Xu H, Yang X and Zeng FD., (2009). Toxicity and penetration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure. *Toxicol. Lett.* 191(1):1-8.
- [26] Oberdorster G, Ferin J and Lehnert BE., (1994). Correlation between particle size, *in vivo* particle persistence, and lung injury. *Environ. Health. Perspect.* 102 Suppl 5:173-179.
- [27] Warheit DB, Webb TR, Reed KL, Frerichs S and Sayes CM., (2007b). Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO<sub>2</sub> particles: differential responses related to surface properties. *Toxicology.* 230(1):90-104.
- [28] Grassian VH, O'Shaughnessy PT, Adamcakova-Dodd A, Pettibone JM. and Thorne PS., (2007). Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2 to 5 nm. *Environ. Health Perspect.* 115(3):397-402.

- [29] Park EJ, Yoon J, Choi K, Yi J and Park K., (2009b). Induction of chronic inflammation in mice treated with titanium dioxide nanoparticles by intratracheal instillation. *Toxicology*. 260(1-3):37-46.
- [30] Inoue K, Takano H, Ohnuki M, Yanagisawa R, Sakurai M, Shimada A, Mizushima K and Yoshikawa T., (2008). Size effects of nanomaterials on lung inflammation and coagulatory disturbance. *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.* 21(1):197-206.
- [31] Li JG, Li WX, Xu JY, Cai XQ, Liu RL, Li YJ, Zhao QF and Li QN., (2007). Comparative study of pathological lesions induced by multiwalled carbon nanotubes in lungs of mice by intratracheal instillation and inhalation. *Environ. Toxicol.* 22(4):415-421.
- [32] Mitchell LA, Gao J, Wal RV, Gigliotti A, Burchiel SW and McDonald JD., (2007). Pulmonary and systemic immune response to inhaled multiwalled carbon nanotubes. *Toxicol. Sci.* 100(1):203-214.
- [33] Shvedova AA, Kisin E, Murray AR, Johnson VJ, Gorelik O, Arepalli S, Hubbs AF, Mercer RR, Keohavong P, Sussman N, Jin J, Yin J, Stone S, Chen BT, Deye G, Maynard A, Castranova V, Baron PA and Kagan VE., (2008a). Inhalation vs. aspiration of single-walled carbon nanotubes in C57BL/6 mice: inflammation, fibrosis, oxidative stress, and mutagenesis. *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.* 295(4):L552-565.
- [34] Ellinger-Ziegelbauer H and Pauluhn J., (2009). Pulmonary toxicity of multi-walled carbon nanotubes (Baytubes) relative to alpha-quartz following a single 6h inhalation exposure of rats and a 3 months post-exposure period. *Toxicology*. 266, 1-3, 16-29.
- [35] Ma-Hock L, Treumann S, Strauss V, Brill S, Luizi F, Mertler M, Wiench K, Gamer AO, van Ravenzwaay B and Landsiedel R., (2009). Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months. *Toxicol. Sci.* 112(2):468-481.
- [36] Lam CW, James JT, McCluskey R and Hunter RL., (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicol. Sci.* 77(1):126-134.
- [37] Warheit DB, Laurence BR, Reed KL, Roach DH, Reynolds GA and Webb TR., (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicol. Sci.* 77(1):117-125.
- [38] Chou CC, Hsiao HY, Hong QS, Chen CH, Peng YW, Chen HW and Yang PC., (2008). Single-walled carbon nanotubes can induce pulmonary injury in mouse model. *Nano. Lett.* 8(2):437-445.
- [39] Shvedova AA, Kisin ER, Murray AR, Kommineni C, Castranova V, Fadeel B and Kagan VE., (2008b). Increased accumulation of neutrophils and decreased fibrosis in the lung of NADPH oxidase-deficient C57BL/6 mice exposed to carbon nanotubes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 231(2):235-240.
- [40] Muller J, Huaux F, Moreau N, Misson P, Heilier JF, Delos M, Arras M, Fonseca A, Nagy JB and Lison D., (2005). Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207(3):221-231.

- [41] Li YS, Li YF, Li QN, Li JG, Li J, Huang Q and Li WX., (2009). The acute pulmonary toxicity in mice induced by multiwall carbon nanotubes, benzene, and their combination. *Environ. Toxicol.*
- [42] Park EJ, Cho WS, Jeong J, Yi J, Choi K and Park K. 2009a. Pro-inflammatory and potential allergic responses resulting from B cell activation in mice treated with multi-walled carbon nanotubes by intratracheal instillation. *Toxicology*. 259(3):113-121
- [43] Pauluhn J., (2010). Subchronic 13-week inhalation exposure of rats to multiwalled carbon nanotubes: toxic effects are determined by density of agglomerate structures, not fibrillar structures. *Toxicol. Sci.* 113(1):226-242.
- [44] Elgrabli D, Abella-Gallart S, Aguerre-Chariol O, Robidel F, Rogerieux F, Boczkowski J and Lacroix G., (2007). "Effect of BSA on carbon nanotube dispersion for *in vivo* and *in vitro* studies." *Nanotoxicology* 1(4): 266-278.
- [45] Elgrabli D, Abella-Gallart S, Robidel F, Rogerieux F, Boczkowski J and Lacroix G., (2008a). "Induction of apoptosis and absence of inflammation in rat lung after intratracheal instillation of multiwalled carbon nanotubes." *Toxicology*. 253(1-3): 131-136.
- [46] Sayes CM, Marchione AA, Reed KL and Warheit DB., (2007). Comparative pulmonary toxicity assessments of C60 water suspensions in rats: few differences in fullerene toxicity *in vivo* in contrast to *in vitro* profiles. *Nano. Lett.* 7(8):2399-2406.
- [47] Baker GL, Gupta A, Clark ML, Valenzuela BR, Staska LM, Harbo SJ, Pierce JT and Dill JA., (2008). Inhalation toxicity and lung toxicokinetics of C<sub>60</sub> fullerene nanoparticles and microparticles. *Toxicol. Sci.* 101(1):122-131.
- [48] Nishimori H, Kondoh M, Isoda K, Tsunoda S, Tsutsumi Y and Yagi K., (2009). Silica nanoparticles as hepatotoxicants. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 72(3):496-501.
- [49] Cho C, Choi K, Han K, Kim S and Jeong J., (2009). The impact of size on tissue distribution and elimination by single intravenous injection of silica nanoparticles. *Toxicol. Lett.* 189, 177–183.
- [50] Warheit DB, Reed K, Webb T, Sayes C, Colvin V., (2005). Pulmonary toxicity screening studies with nano vs fine-sized quartz and TiO<sub>2</sub> particles in rats. *Toxicol. Sci.* 84(1-S):213.
- [51] Kaewamatawong T, Shimada A, Okajima M, Inoue H, Morita T, Inoue K and Takano H., (2006). Acute and subacute pulmonary toxicity of low dose of ultrafine colloidal silica particles in mice after intratracheal instillation. *Toxicol. Pathol.* 34(7):958-965.
- [52] Warheit DB, Webb TR, Colvin VL, Reed KL and Sayes CM., (2007a). Pulmonary bioassay studies with nanoscale and fine-quartz particles in rats: toxicity is not dependent upon particle size but on surface characteristics. *Toxicol. Sci.* 95(1):270-280.
- [53] Choi M, Cho WS, Han BS, Cho M, Kim SY, Yi JY, Ahn B, Kim SH and Jeong J., (2008). Transient pulmonary fibrogenic effect induced by intratracheal instillation of ultrafine amorphous silica in A/J mice. *Toxicol. Lett.* 182, 97–101.
- [54] Brown SC, Kamal M, Nasreen N, Baumuratov A, Sharma P, Antony VB and Moudgil BM., (2007). Influence of shape, adhesion and simulated lung mechanics on amorphous silica nanoparticle toxicity. *Advanced Powder Technology.* 18:69-79.

- [55] Cha KE and Myung H., (2007). Cytotoxic effects of nanoparticles assessed *in vitro* and *in vivo*. *J. Microbiol. Biotechnol.* 17(9):1573-1578.
- [56] Di Pasqua AJ, Sharma KK, Shi YL, Toms BB, Ouellette W, Dabrowiak JC and Asefa T., (2008). Cytotoxicity of mesoporous silica nanomaterials. *J. Inorg. Biochem.* 102(7):1416-1423.
- [57] Lison D, Thomassen LC, Rabolli V, Gonzalez L, Napierska D, Seo JW, Kirsch-Volders M, Hoet P, Kirschhock CE and Martens JA., (2008). Nominal and effective dosimetry of silica nanoparticles in cytotoxicity assays. *Toxicol. Sci.* 104(1):155-162.
- [58] Peters K, Unger RE, Kirkpatrick CJ, Gatti AM and Monari E., (2004). Effects of nano-scaled particles on endothelial cell function *in vitro*: studies on viability, proliferation and inflammation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15, 4, 321-325.
- [59] Bottini M, Bruckner S, Nika K, Bottini N, Bellucci S, Magrini A, Bergamaschi A and Mustelin T., (2006). "Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis." *Toxicol. Lett.* 160(2): 121-6.
- [60] Park EJ, Choi J, Park YK and Park K., (2008). Oxidative stress induced by cerium oxide nanoparticles in cultured BEAS-2B cells. *Toxicology.* 245(1-2):90-100.
- [61] Eom HJ and Choi J., (2009). Oxidative stress of CeO<sub>2</sub> nanoparticles via p38-Nrf-2 signaling pathway in human bronchial epithelial cell, Beas-2B. *Toxicol. Lett.* 187(2):77-83.
- [62] Hund-Rinke K, Simon M., (2006). Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) on algae and daphnids. *Env. Sci. Poll. Res. Int.* 13:225-232.
- [63] Aruoja V, Dubourguier HC, Kasemets K, Kahru A., (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci. Tot. Env.* 407:1461–1468.
- [64] Griffitt RJ, Luo J, Gao J, Bonzongo J-C, Barber DS., (2008). Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environ. Toxicol. Chem.* 27:1972-1978.
- [65] Velzeboer I, Hendriks AJ, Ragas AM, van de Meent D., (2008). Aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials. *Environ. Toxicol. Chem.* 27:1942–1947.
- [66] Lovern SB, Klaper R., (2006). *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.* 25:1132–1137.
- [67] Kenedy A, Hull MS, Steevens JA, Donstova KM, Chappell MA, Gunter JC and Weiss CA., (2008). Factors Influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment. *Env. Tox. Chem.* 27:1932-1941.
- [68] Roberts AP, Mount AS, Seda B, Souther J, Qiao R, Lin S, Ke PC, Rao AM, Klaine SJ., (2007). *In vivo* biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Env. Sci. Tech.* 41:3025–3029.

- [69] Smith CJ, Shaw BJ, Handy RD., (2007). Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquatic Toxicol.* 82:94–109.
- [70] Cheng JP, Flahaut E, Cheng SH., (2007). Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environ. Toxicol. Chem.* 26:708–716.
- [71] Tao X, Fortner JD, Zhang B, He Y, Chen Y, Hughes JB., (2009). Effects of aqueous stable fullerene nanocrystals ( $nC_{60}$ ) on *Daphnia magna*: Evaluation of sub-lethal reproductive responses and accumulation. *Chemosphere.* 77:1482-1487.
- [72] Lovern SB, Strickler JR, Klaper R., (2007). Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano- $C_{60}$  and  $C_{60}HxC_{70}Hx$ ). *Env. Sci. Tech.* 41:4465-4470.
- [73] Zhu S, Oberdörster E, Haasch ML., (2006). Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene,  $C_{60}$ ) in two aquatic species, *Daphnia* and Fathead minnow. *Mar. Env. Res.* 62:S5-S9.
- [74] Baun, A, Sørensen, SN, Rasmussen, RF, Hartmann, NB, Koch, CB., (2008). Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano- $C_{60}$ . *Aquat. Toxicol.* 86:379-387.
- [75] Fortner JD, Lyon DY, Sayes CM, Boyd AM, Falkner J, Hotze E, Alemany L, Tao Y, Ausman K, Colvin V, Hughes J., (2005).  $C_{60}$  in water: nanocrystal formation and microbial response. *Env. Sci. Tech.* 39:4307-4316.
- [76] Gharbi N, Pressac M, Hadchouel M, Szwarc H, Wilson SR, Moussa F., (2005).  $C_{[60]}$  fullerene is a powerful antioxidant *in vivo* with no acute or subacute toxicity. *Nanoletters.* 5:2578-2585.
- [77] Handy R, Henry TB, Scown TM, Johnston BD, Tyler CR., (2008). Manufactured nanoparticles : their uptake and effects on fish – a mechanistic analysis. *Ecotoxicology.* 17:396-409.
- [78] Oberdörster E, Zhu S, Blickley TM, McClellan-Green P, Haasch ML., (2006). Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles : Effects of fullerene ( $C_{60}$ ) on aquatic organisms. *Carbon.* 44:1112-1120.
- [79] Van Hoecke K, Quick JTK, Mankiewicz-Boczek J, De Schamphelaere A, Van der Meeren P, Barnes C, McKerr G, Vyvyan Howard C, Van De Meent D, Rydzynski K, Dawson KA, Salvati A, Lesniak A, Lynch I, Silversmit G, De Samber B, Vincze L, Janssen CR., (2009). Fate and effects of  $CeO_2$  nanoparticles in aquatic ecotoxicity tests. *Env. Sci. Tech.* 43:4537-4546.
- [80] Lee SW, Kim SM, Choi J., (2009) Genotoxicity and ecotoxicity assays using the freshwater crustacean *Daphnia magna* and the larva of the aquatic midge *Chironomus riparius* to screen the ecotoxicological risks of nanoparticles exposure. *Environ. Tox. Pharm.* 28:86-91.
- [81] Henry, D.C., 1931. *Proc. Roy. Soc. London Series.* A133, 106.



**Centre scientifique et technique**  
**Service environnement industriel et procédés innovants**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34