



HAL
open science

Prise en compte de l'évolution de l'état d'agglomération dans l'étude de l'écotoxicité des nanoparticules

Nicolas Manier

► **To cite this version:**

Nicolas Manier. Prise en compte de l'évolution de l'état d'agglomération dans l'étude de l'écotoxicité des nanoparticules. Rapport Scientifique INERIS, 2014, 2013-2014, pp.16-17. ineris-01869492

HAL Id: ineris-01869492

<https://ineris.hal.science/ineris-01869492>

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRISE EN COMPTE DE L'ÉVOLUTION DE L'ÉTAT D'AGGLOMÉRATION DANS L'ÉTUDE DE L'ÉCOTOXICITÉ DES NANOPARTICULES

Nicolas
MANIER

Références

[1] Manier N., Bado-Nilles A., Delalain P., Aguerre-Chariol O., Pandard P. 2013. *Ecotoxicity of non-aged and aged nanoCeO₂ nanomaterials towards freshwater microalgae*. *Environmental Pollution* 180:63-70.

[2] Manier N., Garaud M., Delalain P., Aguerre-Chariol O., Pandard P. 2011. *Behaviour of ceria nanoparticles in standardized test media – influence on the results of ecotoxicological tests*. *Journal of Physics: conference Series* 304:012058.

L'utilisation grandissante de produits contenant des nanoparticules peut entraîner une exposition des différents compartiments environnementaux. Par conséquent, l'évaluation des effets pour l'environnement de ces nanoparticules apparaît indispensable. La spécificité et la réactivité importante de ce type de composés conduit également à s'interroger sur leur comportement lors d'un relargage éventuel dans l'environnement. Cet aspect, bien que rarement renseigné, se révèle fondamental pour mieux appréhender l'écotoxicité de ces nanoparticules au cours de leur cycle de vie, incluant les formes altérées, potentiellement agrégées et/ou agglomérées.

Ces questions ont été récemment abordées [1]. Dans ce cadre, l'étude d'une suspension de nanoparticules de dioxyde de cérium (CeO₂; taille primaire = 8 nm) possédant un coating organique *Figure 1* a été réalisée. Cette suspension est commercialisée en tant qu'agent protecteur (anti-rayure anti-UV à

destination des peintures extérieures. Le comportement dans l'eau de cette suspension de nanoparticules avant et après un processus artificiel de vieillissement ainsi que les effets sur les producteurs primaires ont été étudiés.

Vieillessement artificiel et caractérisation de la suspension de nanoparticules de dioxyde de cérium

Une fois diluée dans l'eau, la suspension de nanoparticules de cérium a été soumise à un vieillissement artificiel pendant un mois, à température ambiante, sous agitation et sous un éclairage possédant un spectre de type « lumière du jour » à une intensité lumineuse comprise entre 4 000 et 5 000 lux. L'agglomération et/ou agrégation des nanoparticules entre elles est l'une des modifications les plus évidentes en milieu aqueux. L'état d'agglomération et/ou agrégation a

Figure 1

Schématisation et observation au microscope électronique à transmission de la suspension commerciale de nanoparticules de cérium (préparation dans l'eau ultrapure).

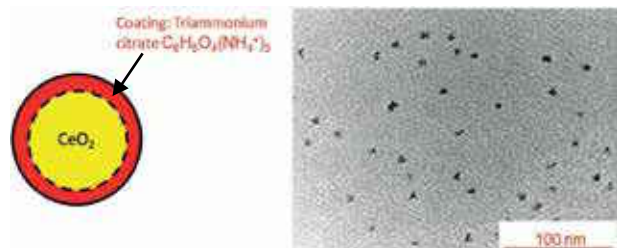
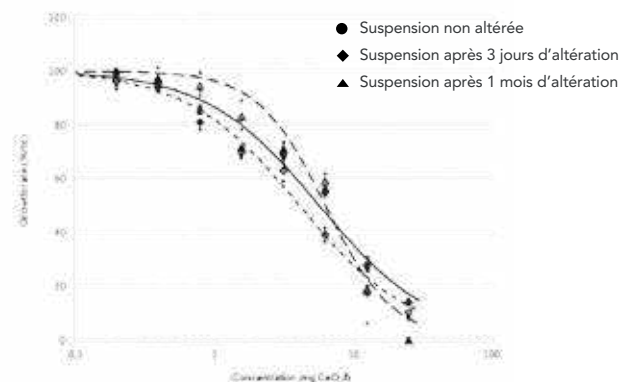


Figure 2

Inhibition de la croissance des algues exposées pendant 72 heures aux suspensions non altérées et altérées pendant 3 jours et 30 jours.



When assessing the hazardous properties of nanomaterials for the environment, there are numerous significant research challenges. Among them, it appears necessary to study the effect of nanomaterials and nanoparticles throughout their life cycle including both initial forms and physico-chemically modified forms (i. e. aggregated or agglomerated forms) that may result from an ageing process. We addressed this question by focusing on the effect of commercial ceria nanoparticle ($n\text{CeO}_2$) suspensions on freshwater micro-algae. We assessed the effect of $n\text{CeO}_2$ suspensions with different agglomeration/aggregation states obtained by using an artificial ageing process. It was shown that the algae growth inhibition was similar after exposure to non-degraded or degraded $n\text{CeO}_2$ suspensions. Those results support the fact that aggregation or agglomeration has little influence when focusing on the growth of algal cells. Moreover by comparison to our previous studies performed with other ceria particle suspensions, it was shown that the primary particle size and consequently the particle surface area is a relevant parameter in assessing the ecotoxicity of nanoparticles.

donc été suivi par diffusion quasi élastique de la lumière, diffraction laser et microscopie électronique à transmission. La **Figure 3** montre l'évolution de l'état d'agglomération au cours du temps. Les résultats obtenus ont montré une agglomération croissante des nanoparticules de cérium dès 6 heures de contact et une évolution significative après 26 heures. Après 3 jours de vieillissement, la taille des agglomérats atteint plusieurs microns et n'évolue plus jusqu'à un mois.

Écotoxicité pour le milieu aquatique

Des essais d'inhibition de la croissance des microalgues ont été menés sur la suspension non vieillie et cette même suspension après 3 jours et 30 jours de vieillissement. Les résultats obtenus ont montré d'une part, une inhibition de la croissance des algues exposées et d'autre part, que cette inhibition est restée identique quelle que soit la suspension testée et par conséquent quel que soit l'état

d'agglomération des nanoparticules dans le milieu d'essai **Figure 2**. Les observations complémentaires réalisées en cytométrie de flux et par microscopie électronique à balayage ont également permis de montrer que l'interaction entre les nanoparticules et la paroi des microalgues étaient similaires pour toutes les suspensions testées. Bien que l'on ne puisse pas écarter une évolution possible des propriétés des nanoparticules non vieilles durant la phase d'exposition des organismes (3 jours), ce constat montre que l'état d'agrégation et/ou d'agglomération de nanoparticules de cérium issues d'un vieillissement n'influencerait que de façon mineure leurs interactions et leur écotoxicité vis-à-vis des microalgues d'eau douce. En revanche, la taille initiale des particules, indépendamment de leur état d'agglomération, pourrait avoir un rôle prépondérant. Lors de ces essais, les plus petites particules de dioxyde de cérium (8 nm) ont conduit à des effets inhibiteurs (CE_{50} entre 4 et 6 mg/L)

plus importants vis-à-vis des microalgues, que celles de 25 nm (CE_{50} entre 12 et 15 mg/L) testées lors de précédents travaux [2]. Cela est également à mettre en regard de la très faible inhibition de croissance des algues observée après exposition à des particules de cérium non nanométrique ($\text{CE}_{50} > 100$ mg/L). Ce constat suggère enfin l'importance de la surface spécifique des particules (dépendante de la taille initiale) dans leur interaction avec les organismes biologiques et la prise en compte de ce paramètre dans l'expression des résultats d'écotoxicité.

Conclusions et perspectives

Ces travaux constituent une première étape dans la caractérisation du comportement et des dangers des nanoparticules altérées. Le protocole adopté a permis de montrer que, même altérées et agglomérées, les nanoparticules de cérium pouvaient conserver leur écotoxicité vis-à-vis des organismes aquatiques.

Figure 3

Évolution de l'état d'agglomération de la suspension de nanoparticules en fonction du temps. Le graphique (a) illustre l'évolution de la taille des agglomérats jusqu'à 28 heures d'altération (mesures effectuées par DLS, NanoZS, Malvern instrument®). Les photos (b 1), (b 2) et (b 3) illustrent l'état d'agglomération des nanoparticules au début de la période d'altération, après 3 jours et après 30 jours d'altération. Les graphiques (c) et (d) représentent la distribution en taille des agglomérats après 3 jours et 30 jours d'altération. (Mesures réalisées par diffraction laser, Mastersizer2000, Malvern instrument®.)

