

Les nanoparticules dans l'eau potable



Ralf Kägi, spécialiste en sciences de l'environnement, dirige le Laboratoire d'étude des particules de l'Eawag.

De plus en plus de produits du quotidien renferment des nanoparticules synthétiques. Nos connaissances sur leur émission et leur comportement dans l'environnement sont cependant encore très limitées. En outre, on ignore aussi très largement quelles sont les quantités de nanoparticules naturellement présentes, notamment dans l'eau potable. Nous avons tenté de dresser un état des lieux.

L'eau potable est limpide, et pourtant elle renferme des millions de particules. On appelle substances particulaires – par opposition aux substances dissoutes – celles qui sont retenues par un filtre à 0,45 microns. Cette définition néglige cependant le fait que l'eau renferme de nombreuses particules de diamètre inférieur à ce seuil qui sont donc susceptibles de passer au travers du filtre. Cela concerne notamment les particules de diamètre compris entre 1 et 100 nm appelées nanoparticules. On ignore cependant en quelle quantité ces nanoparticules sont naturellement présentes dans l'eau potable. Pour tenter de combler cette lacune, nous avons donc cherché à établir un premier inventaire des nanoparticules naturelles de l'eau potable par le biais d'une étude microscopique.

Une telle référence est indispensable pour pouvoir à l'avenir distinguer les nanoparticules synthétiques de leurs homologues naturelles. En effet, les nanoparticules synthétiques sont de plus en plus présentes dans notre quotidien. Elles sont ainsi utilisées dans certaines crèmes solaires (oxyde de titane), certains textiles (argent), cosmétiques (fullerènes), revêtements de façade (oxyde de titane photocatalytique) et autres vernis anti-rayures (dioxyde de silicium). On dispose encore à l'heure actuelle de peu de données concernant leur émission et leur comportement dans l'environnement.

Préparation des échantillons par sédimentation/centrifugation. Partant de la méthode de Perret [1], nous avons mis au point une technique de séparation pour l'analyse des nanoparticules.

Après prélèvement – nous avons choisi d'étudier l'eau produite par l'usine de potabilisation zurichoise de Lengg – les nanoparticules doivent tout d'abord être séparées des particules de plus grande taille. La méthode la plus rapide et la plus simple est la filtration, les éléments fins traversant théoriquement le filtre tandis que les plus grossiers sont retenus. Au cours de la filtration, il se produit cependant un colmatage des pores du matériau filtrant qui retient donc une quantité croissante de petites particules. Pour éviter cet inconvénient, nous avons opté pour une sédimentation/centrifugation par paliers. Dans cette méthode, l'échantillon d'eau est tout d'abord laissé au repos pendant deux heures dans un bac de sédimentation (30 litres). Dans cet intervalle de temps, les particules grossières se déposent plus rapidement au fond que les plus fines et peuvent être éliminées. Les 2 cm supérieurs de l'échantillon (soit un litre) sont ensuite aspirés avec précaution à l'aide d'une pompe péristaltique (Photo). Cependant, la solution obtenue contient encore de nombreuses particules de plus de 100 nm. Pour les séparer elles aussi des nanoparticules, l'échantillon est ensuite centrifugé pendant 30 minutes à 330 *g* (*g* = accélération de la pesanteur à la surface de la Terre). Le surnageant (2 cm) est à nouveau aspiré puis centrifugé pendant une heure à 2700 *g*. Le surnageant final renferme principalement des nanoparticules.

Ces nanoparticules doivent maintenant être transférées sur un support permettant leur observation microscopique. Cette opération est effectuée par une ultracentrifugation maintenue pendant 12 heures à 120 000 *g*. Le tableau récapitule les différentes étapes de fractionnement en rappelant les diamètres des particules

Etapes de fractionnement utilisées pour la préparation des échantillons.

| Méthode de fractionnement | Durée | Accélération utilisée (<i>g</i>) | Diamètre maximum (1,1 g/cm ³) | Diamètre maximum (2 g/cm ³) |
|---------------------------------|-------|------------------------------------|---|---|
| Sédimentation | 2 h | 1 × <i>g</i> | 9 μm | 3 μm |
| 1 ^{ère} centrifugation | 0,5 h | 330 × <i>g</i> | 750 nm | 250 nm |
| 2 ^{ème} centrifugation | 1 h | 2700 × <i>g</i> | 180 nm | 60 nm |
| Ultracentrifugation | 12 h | 120 000 × <i>g</i> | 12 nm | 4 nm |



Brian Sinnet occupé à la préparation d'un échantillon à l'usine zurichoise de production d'eau potable de Lengg.

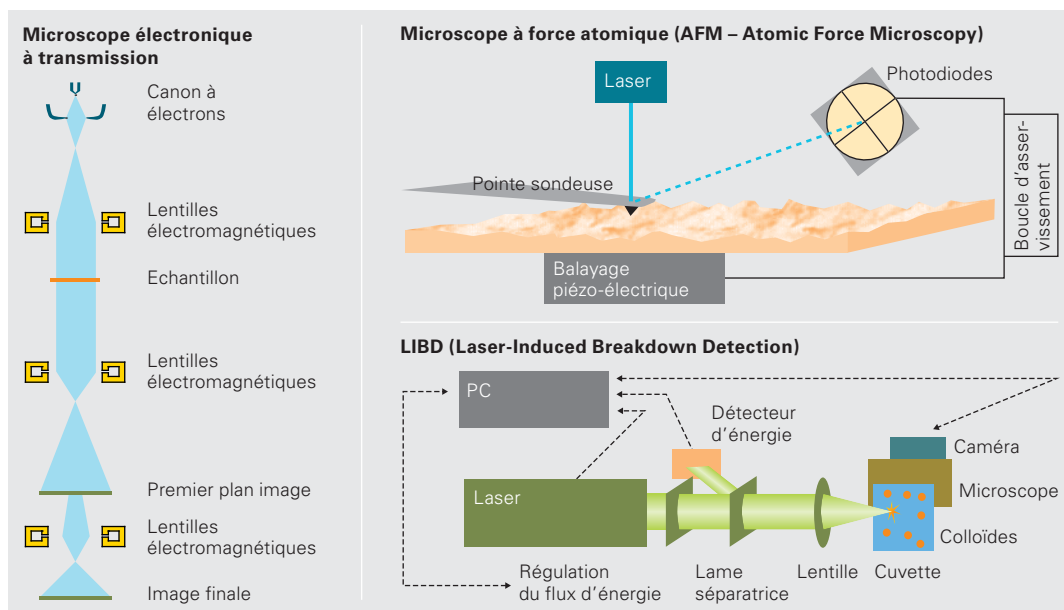


Fig. 1 : Principes de fonctionnement des différentes méthodes de microscopie utilisées (LIBD d'après [3], simplifié).

séparées. Etant donné que cette taille dépend aussi de la densité des particules, elle est indiquée pour deux densités différentes, 1,1 g/cm² correspondant approximativement aux particules organiques et 2 g/cm² aux minéraux argileux.

La microscopie à force atomique pour une caractérisation de la surface des nanoparticules. Pour analyser les nanoparticules, nous avons utilisé différentes méthodes microscopiques. Chacune d'elles livre des informations spécifiques sur certaines propriétés des particules mais génère également un certain nombre d'artéfacts. Une comparaison des résultats des diverses méthodes d'analyse permet toutefois de déceler ces artéfacts et d'obtenir une description assez complète du matériel étudié.

Dans la technique de microscopie à force atomique (AFM), une pointe très fine parcourt toute la surface de la particule observée (Fig. 1). Elle se rapproche de la surface de l'échantillon à une distance si faible que les forces de Van der Waals y sont perceptibles – il s'agit de forces d'attraction non covalentes d'assez faible intensité entre atomes ou molécules. Cette technique permet de visualiser très exactement la topographie de l'échantillon. Pour qu'elle fonctionne correctement, il est cependant indispensable que les particules soient fixées sur un support absolument plan. Le matériau habituellement utilisé à cet effet est le mica, un phyllosilicate naturel.

Sur la base des observations en AFM et de descriptions fournies par la littérature, il est possible de distinguer deux types de particules : des agglomérats plus ou moins sphériques, probablement des acides humiques agglutinés, d'un diamètre (en hauteur) pouvant atteindre 60 nm et des particules fibreuses, probablement des polysaccharides, d'une longueur de plusieurs centaines de nm pour une épaisseur de quelques nm à peine (Fig. 2). Ces résultats concordent bien avec les observations de particules faites par Santschi sur des échantillons d'eau marine [2].

La microscopie électronique à transmission pour une détermination exacte de la taille des particules. En microscopie électronique à transmission (MET), les échantillons sont bombardés par un faisceau d'électrons (Fig. 3). Tandis qu'une partie des électrons traverse l'échantillon sans rencontrer d'obstacle, les autres se heurtent aux nanoparticules qui dévient leur trajectoire. Les électrons traversant l'échantillon sont détectés par un dispositif photographique et forment l'image de MET. A l'emplacement des particules les électrons sont davantage dispersés, ce qui se traduit sur l'image par des taches foncées. Pour les analyses en MET, les nanoparticules doivent donc être fixées sur un support perméable aux électrons. Dans notre étude, les grilles de cuivres recouvertes d'un film de carbone ont donné les meilleurs résultats.

Fig. 2 : Les nanoparticules de l'eau potable, visualisation par AFM (microscopie à force atomique).

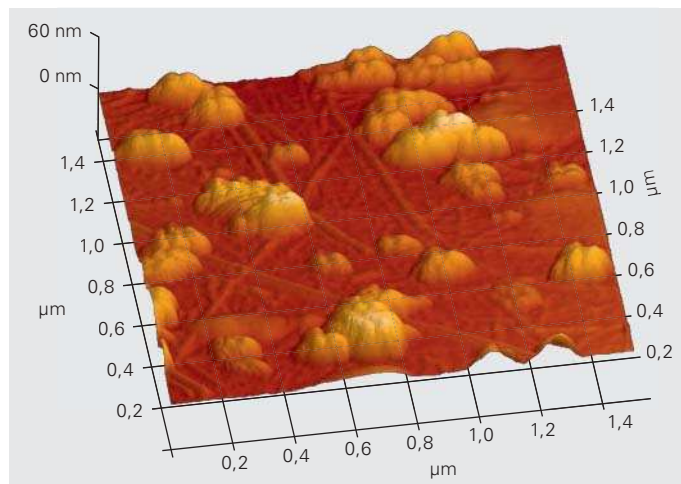
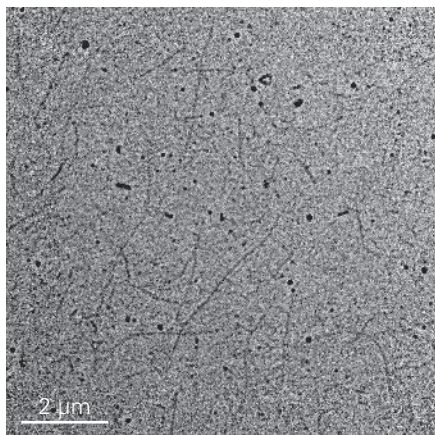


Fig. 3: Image de microscopie électronique à transmission des nanoparticules de l'eau potable.



La Fig. 3 donne l'image obtenue en microscopie électronique à transmission des nanoparticules contenues dans l'eau potable. Le contraste a été renforcé par une forte défocalisation, ce qui donne une image de mauvaise qualité optique mais particulièrement bien exploitable pour l'analyse. D'un point de vue purement qualitatif, on reconnaît ici aussi les types de particules déjà identifiés en AFM. Un logiciel d'analyse d'image a d'autre part été utilisé pour identifier et mesurer automatiquement les particules. Dans notre projet, nous avons ainsi mesuré 1800 particules sur un total de 10 images de MET. Grâce à ces données, une distribution de la taille des nanoparticules de l'eau potable a pu être établie. Le MET tel que nous l'avons utilisé permet de mesurer les particules à partir de 40 nm. Nos résultats montrent que la distribution de taille des particules suit une fonction exponentielle. En effectuant un double logarithme des valeurs, on obtient une droite de pente $-3,3$. Ce résultat est en accord avec les distributions communément admises dans la littérature pour les eaux du milieu naturel [4].

La «Laser-Induced Breakdown detection» pour une détermination rapide du nombre et de la taille moyenne des particules. Les méthodes de microscopie utilisées jusqu'ici livrent des informations détaillées sur les particules individuelles. Couplées à des systèmes informatiques d'analyse d'image, elles permettent également d'en mesurer très exactement un nombre relativement important. Le temps nécessaire à l'analyse d'un échantillon est cependant très élevé puisqu'il doit être tout d'abord préparé puis étudié manuellement au microscope. Pour tenter d'accéder à un nombre plus important d'informations, nous avons donc testé pour nos besoins la LIBD (Laser-Induced Breakdown Detection), une technique laser permettant d'obtenir en l'espace de quelques minutes des données moyennes (nombre et taille) sur les particules prises dans leur ensemble. Un prototype de LIBD est actuellement installé au Forschungszentrum de Karlsruhe, nous avons pu l'utiliser pour nos essais.

Le mode de fonctionnement de la LIBD est schématisé dans la Figure 1. Un laser (vert, 432 nm) pulsé à une cadence de 20 Hz est focalisé dans une cuvette de mesure. Dès qu'une particule se trouve dans la trajectoire du rayon laser, elle est détruite en

produisant une décharge de plasma (gaz ionisé contenant des particules libres chargées comme des ions ou des électrons). Cette émission de lumière dans le visible est captée par une caméra spéciale. La localisation des particules sur l'image (coordonnées x/y) et la fréquence (rapport du nombre de rayons pulsés et du nombre de décharges de plasma détectées) permettent de calculer le nombre et la taille moyenne des particules présentes dans l'échantillon. Nos observations font état d'une quantité approximative de 7×10^{11} particules dans un litre d'eau potable, leur taille moyenne étant de l'ordre de 15 nm.

Comparaison des différentes techniques. Dans l'ensemble, les résultats obtenus par les différentes méthodes présentent une bonne concordance. L'AFM et la MET ont permis d'identifier deux types de particules, les unes formant des agglomérats sphériques (acides humiques agglomérés), les autres présentant un aspect fibreux (polysaccharides). L'analyse de plusieurs images de MET a permis d'établir une distribution granulométrique des particules. Pour les particules de plus de 40 nm, cette distribution suit une fonction exponentielle. Pour pouvoir comparer les résultats de MET (particules de plus de 40 nm) et de LIBD (> 10 nm), les distributions déterminées expérimentalement à partir des images de MET doivent être extrapolées à 10 nm. Cet exercice livre pour les particules de plus de 10 nm une quantité de $1,1 \times 10^{12}$ par litre pour un diamètre moyen de 13 nm, ce qui concorde bien avec l'estimation de la LIBD (7×10^{11} particules par litre, 15 nm).

Chercher une aiguille dans une botte de foin. Nous avons utilisé diverses méthodes d'analyse pour étudier de près les nanoparticules naturellement présentes dans l'eau potable. Il est indispensable de bien caractériser ces nanoparticules naturelles pour pouvoir les distinguer de leurs homologues synthétiques susceptibles à l'avenir de venir intégrer le cycle de l'eau. Nos connaissances sur leur émission et leur comportement dans le milieu naturel sont encore très partielles, de même *a fortiori* que sur les quantités amenées à venir contaminer l'eau potable ou les eaux brutes. Etant donné d'autre part que d'après nos résultats, une quantité considérable de nanoparticules naturelles est déjà présente dans l'eau potable, la détection des nanoparticules synthétiques devrait donner bien du fil à retordre aux scientifiques. ○○○

- [1] Perret D., Newman M.E., Negre J.C., Chen Y.W., Buffle J. (1994): Submicron particles in the Rhine River. 1. Physicochemical characterization. *Water Research* 28, 91–106.
- [2] Santschi P.H., Balnois E., Wilkinson K.J., Zhang J.W., Buffle J., Guo L.D. (1998): Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. *Limnology and Oceanography* 43, 896–908.
- [3] Wagner T.U., Bundschuh T., Koster R. (2005): Laser-induced breakdown detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part II: Experimental setup of LIBD and applications. *Particle & Particle Systems Characterization* 22, 181–191.
- [4] Gregory J. (2006): *Particles in water: properties and processes*. Taylor & Francis, Boca Raton.