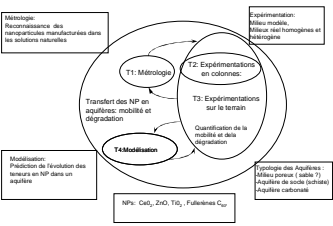


AquaNano : Transfert de nanoparticules manufacturées dans les aquifères

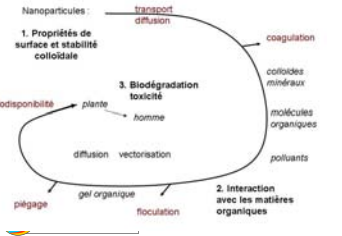
L'utilisation accrue de nanomatériaux manufacturés pour des applications industrielles et domestiques conduira inévitablement à leur introduction dans les écosystèmes, dont les eaux souterraines. L'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines par des nanoparticules requiert une bonne connaissance de leur mobilité et des processus d'atténuation dans des conditions représentatives des aquifères.

Objectifs

Le projet AquaNano vise à identifier les processus impliqués au cours du transfert de nanoparticules dans les eaux souterraines. Les investigations portent sur des nanoparticules organiques (C₆₀) et inorganiques (CeO₂, TiO₂, ZnO). L'approche développée intègre des essais de transfert en laboratoire et à l'échelle de site, en portant toujours une attention particulière à la représentativité des conditions expérimentales.



AquaNano se déroule en 5 étapes : depuis la métrologie d'identification des NPs dans les eaux, la caractérisation des conditions de stabilité dans les eaux naturelles, la simulation expérimentale et numérique des processus de transfert dans les aquifères pour aboutir à une note de positionnement sur l'évaluation du risque de transfert dans les eaux souterraines.



L'eau souterraine n'est pas l'ultime réceptacle des nanoparticules, leur transfert peut s'étendre :
 -aux écosystèmes aquatiques et terrestres en lien avec les eaux souterraines
 -aux êtres humains à travers les eaux de boisson.

Transport et devenir des nanoparticules dans les eaux souterraines

Le transfert et le devenir de particules dans un milieu poreux aqueux dépend de processus tels que la filtration par le milieu, la sédimentation par gravité, la dissolution ou la diffusion Brownienne. La stabilité des dispersions de nanoparticules constitue un paramètre important du transport qui en conséquence dépend de leur leurs propriétés intrinsèques (propriétés de surface, thermodynamiques; par ex: ΔG, pH_{ZPC})

Typologie des aquifères pour une caractérisation des processus géochimiques

Calcaires (don't les Karsts)
Craie
Sables et graviers
Marnes et Argiles
Graie
Roches cristallines
Schistes
Roches volcaniques
Evaporites
Influence de la salinité

Naturellement, la chimie de l'eau souterraine dépend des réactions entre l'eau et la roche qui la contient. La lithologie et les processus de salinisation des aquifères sont des éléments clés de la composition de l'eau. En particulier, le pH, la force ionique ou les teneurs en Ca et Na dépendent de la typologie de l'aquifère. Les charges de surface de la matrice solide sont également fonction de la lithologie. La typologie de l'aquifère constitue un paramètre déterminant de l'agrégation ou de la dispersion des nanoparticules.

Le comportement d'une nanoparticule dans un aquifère doit dépendre de la nature de cet aquifère et pas uniquement de ses caractéristiques propres.

Solubilité des nanoparticules

Dans la gamme de pH communément rencontrée dans les eaux souterraines, les nanoparticules de ZnO sont très solubles. La solubilité des nanoparticules de CeO₂ est plus faible et dépend des conditions redox.

	Naizin	Val d'Orléans
pH	6.8	7.75
pe	2.82	4
Na (ppm)	17.1	9.28
K	1.1	3.21
Ca	12.2	37.4
Mg	9.6	4.69
Cl	21.2	11.44
SO4	21.7	19.79
HCO3	65.5	127
Fe	3.7	-
Zn	250	17
Ce	0.001	3.6.10 ⁻⁶

Exemples de solubilité de Nanoparticules dans les eaux souterraines

Composition chimique d'eaux d'aquifère

- de socle en présence de pyrite (faibles pH et pe);
- karstique correspondant à une ré-émergence de la Loire (conditions pH and redox plus élevées)

À l'équilibre avec des nanoparticules de ZnO et CeO₂

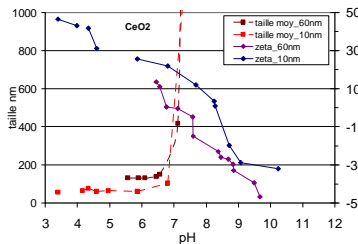
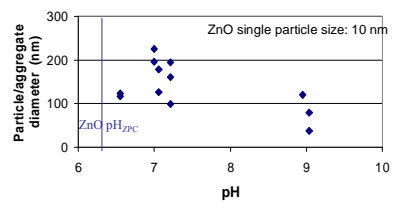
Auteurs

PAUWELS H., CARY L., BIZI M., BRGM, BP 36009, 45060 Orléans – (h.pauwels@brgm.fr)
 LABILLE J., SOLOVITCH-VELLA N., CEREGE – Europole de l'Arbois, BP 80 13545 Aix-en-Provence
 ROLLIN C., MASSELOT G., INERIS- Parc technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte,
 JANEX-HABIBI M.L. SUEZ-ENVIRONNEMENT- CIRSEE, 78230 Le Pecq,

Stabilité des Nanoparticules

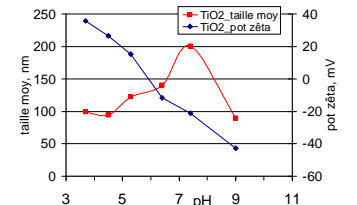
Les propriétés de surface et la composition de l'eau conditionnent la coagulation

Détermination de la taille d'agrégats de ZnO par DLS (Dynamic Light Scattering, Malvern NanoZS) en fonction du pH (suspension à 10 mg/l de ZnO). Malgré la sous-saturation des solutions vis-à-vis de la Zincite, des particules sont présentes dans la solution. Leur taille décroît avec l'augmentation du pH entre 7 et 9, c'est-à-dire en s'éloignant du p_{HZPC} (diminution des forces répulsives avec l'éloignement du p_{HZPC}). Les tailles plus faibles sont observées à pH inférieur à 7, probablement liées à la plus grande solubilité de ZnO à ce pH.



Evolution de la taille et du potentiel zêta des nanoparticules de cérium CeO₂ de taille différente (suspension à 20 mg/l de CeO₂). A pH acide, les nanoparticules sont présentes sous forme d'agrégats de petite taille constitués de quelques particules, pour des potentiels zêta très positifs. La taille moyenne croît soudainement à pH = 6,8 = p_{HZPC} (détermination par titrage), au moment où le potentiel zêta est nul. La taille des nanoparticules est au-dessus de la limite de détection (supérieure à 1 μm de pH 7 à pH 10) pour des potentiel zêta décroissants et négatifs.

Détermination du point de charge nulle des nanoparticules de titane TiO₂, (taille élémentaire 32 nm). Le comportement est similaire à celui des nanoparticules de cérium. La taille des nanoparticules augmente très légèrement jusqu'au passage du potentiel zêta à 0, à pH proche de 6,4. A pH alcalin, la taille des agrégats décroît avec un potentiel zêta très négatif.



On note une forte variabilité de la taille des agrégats dans la gamme de pH des eaux naturelles

Expériences en colonnes

Le transport de nanoparticules dans des milieux poreux est une des priorités de AquaNano. L'influence de la composition chimique de l'eau et de la typologie d'aquifère sur la restitution des nanoparticules est au centre des investigations.

Des expériences seront réalisées à travers un milieu sableux, ainsi qu'au travers de carottes de craie et/ou de schiste par circulation ascendante. Un protocole expérimental a été mis en place afin de pouvoir injecter une suspension de nanoparticules directement dans une carotte sur laquelle est appliquée une contre-pression.



Expériences sur site pilote

Deux expériences de transfert de nanoparticules de cérium le long plus ligne d'écoulement sont en cours de préparation et seront réalisées en 2009 :
 - une expérience en pilote de 1 mètre de long, rempli de sable (schéma ci-dessous) avec un gradient hydraulique imposé de 1%;
 - une expérience de traçage artificiel dans un aquifère de schiste entre 2 forages distants d'environ 15 m.

