

**THESE**

En vue de l'obtention du

Doctorat d'Aix- Marseille Université

**Mention:** *Géosciences de l'Environnement*

Présentée et soutenue publiquement par

**Yuliya DZUMEDZEY**

Le 13 Juin 2017

**Titre**

Mobility of manufactured nanoparticles within a natural organic gel

**Jury**

**Rapporteurs :**

**Dr. Gregory FRANCIUS** (LCPME, Université de Lorraine)

**Pr. Philippe BARTHELEMY** (INSERM, Université de Bordeaux)

**Examineurs :**

**Dr. Bernard CATHALA** (INRA BIA, Nantes)

**Dr. Thierry HEULIN** (CNRS CEA BIAM, Saint Paul-Lez-Durance)

**Directeurs de these :**

**Dr. Jérôme LABILLE** (CNRS CEREGE, Aix en Provence)

**Dr. Catherine SANTAELLA** (CNRS CEA BIAM, Saint Paul-Lez-Durance)

**Invité :**

**Pr. Jonathan BRANT** (University of Wyoming, USA)

# Résumé

La mobilité et le transfert des nanoparticules manufacturées (NPs) dans l'environnement déterminent son exposition. Cette étude traite de la question de l'interaction des NPs avec les constituants de l'environnement, et comment ces celles-ci peuvent affecter le devenir et l'impact des NPs sur le biota. Elle se focalise sur la matière organique bactérienne typiquement rencontrée dans l'eau et à la surface des collecteurs naturels, et sur l'effet que ces composés naturels peuvent avoir sur le devenir des NPs. Nous avons étudié les interactions de NPs de charge et taille variable (e.g.  $\text{TiO}_2$  NPs, comme analogues de celles typiquement relarguées des crèmes solaires, et Au NPs comme modèles) avec un polysaccharide pure YAS34 comme analogue de gel bactérien.

Le relargage de NPs de  $\text{TiO}_2$  d'une crème solaire typique pendant sont altération en milieu aqueux a d'abord été étudié dans le but de quantifier et de mieux comprendre cette source de pollution environnementale. Puis cette étude s'est consacrée à étudier les interactions entre les NPs et le polysaccharide bactérien (i) en condition de suspension diluée, (ii) par déposition sur la surface du gel en comparaison avec une surface de collecteur minérale de  $\text{SiO}_2$ , et (iii) en mesurant le transfert des nanoparticules à travers le gel. Des conditions favorables ou défavorables pour l'attachement des NPs au polysaccharide ont été préparées en sélectionnant un pH et un coating de NP appropriés qui induisaient des forces électrostatiques attractives ou répulsives respectivement entre NP et polysaccharide.

Le relargage de résidus colloïdaux contenant des NPs de  $\text{TiO}_2$  depuis la crème solaire sous altération a conduit à leur dispersion aqueuse en fonction de la salinité du milieu. La majeure partie de ces résidus s'agrège et sédimente dans l'eau de mer, alors qu'ils demeurent plus stables en suspension dans l'eau pure.

Sous conditions favorables, les NPs tendent à s'hétéroagrèger avec le polysaccharide en suspension, conduisant à leur sédimentation partielle. Sur le collecteur recouvert de polysaccharide, la déposition des NPs est influencée par les conditions physicochimiques. Elle est non seulement dépendante des interactions électrostatiques avec le collecteur, mais aussi des interactions entre les NPs voisines.

De manière surprenante, en conditions défavorables, des faibles interactions attractives sont encore mises en évidence en suspension et sur le collecteur, que nous avons attribuées comme étant dues au coating organique des NP qui entre en compétition avec le polysaccharide.

Enfin, le transfert des NPs à travers le gel était favorisé en conditions de répulsions électrostatiques et affecté par la taille des NPs et le pH de la solution.

# Abstract

The mobility and fate of manufactured nanoparticles (NPs) in the environment drive the exposure behaviour. This study deals with the question on how NPs interact with environmental components, and how this interaction may alter the NPs fate and impact on the biota. It focuses on the bacterial organic matter typically found in solution and at the surface of environmental collectors, and the effect that these natural components can have on the NPs fate. We investigated the interaction of variably charged and sized nanoparticles (e.g. TiO<sub>2</sub> NPs, as analogues of those typically released from sunscreen, and Au NPs as models) with pure polysaccharide YAS34 as analogue of bacterial gels.

The release of TiO<sub>2</sub> NPs from a typical sunscreen under aqueous aging was first studied in order to quantify and better understand this environmental pollution source.

The study was designed to determine the interaction between NPs and the bacterial polysaccharide (i) in diluted suspension conditions, (ii) by deposition on the gel surface as compared to a bare SiO<sub>2</sub> mineral collector, and (iii) by measuring the NPs transfer through the gel. Favorable and unfavorable conditions for NPs attachment to the polysaccharide were prepared by selecting appropriate pH and NPs coating which lead to attractive and repulsive electrostatic forces respectively.

The release of colloidal residues containing TiO<sub>2</sub> NPs from sunscreen under aging, lead to their aqueous dispersion depending on the water salinity. A major part of the residues underwent aggregation and sedimentation in seawater, while they remained more stable in suspension in pure water.

Under favorable conditions, the NPs tended to heteroaggregate with the EPS in suspension, leading to their partial sedimentation. On the EPS substrate, the NPs deposition was influenced by the physicochemical conditions. The NPs deposition is not only driven by electrostatic interactions with the collector but is also affected by the interactions between the neighbouring NPs.

Surprisingly, under unfavourable conditions, some weak attractive interactions were again evidenced both in suspension and deposition experiments, that we attributed to be dependent on the NPs organic coating competing with the EPS.

The NPs transfer through the gel was favored under repulsive electrostatic interaction, and affected by the NPs size and by the solution pH.