



# **Nouvelle méthode de séquestration des NP Ag dans les eaux usées et interactions dans différentes conditions**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie

en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences

PAR

© **Marie-Laine Roy**

**Décembre 2015**



**Composition du jury :**

**Richard St-Louis, président du jury, UQAR**

**Jonathan Gagnon, directeur de recherche, UQAR**

**Christian Gagnon, codirecteur de recherche, Centre Saint-Laurent, Science et  
Technologie, Environnement Canada**

**Gérald Zagury, examinateur externe, Polytechnique de Montréal**

Dépôt initial le 27 août 2015

Dépôt final le 9 décembre 2015



UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI  
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.



Le monde ne sera pas détruit  
par ceux qui font le mal, mais par ceux  
qui les regardent sans rien faire.  
(Albert Einstein, traduction libre)

La folie, c'est se comporter de  
la même manière et s'attendre à un  
résultat différent. (Albert Einstein,  
traduction libre)

À toutes les personnes qui  
m'ont soutenu et qui m'ont permis de  
me rendre aussi loin.



## REMERCIEMENTS

Je commencerais par remercier mes co-directeurs Jonathan Gagnon et Christian Gagnon qui m'ont permis de réaliser ce projet et qui ont été disponibles durant tout le processus. Leur aide inestimable m'a permis de développer mes compétences en recherche et une meilleure compréhension des nanoparticules d'argent.

Ensuite, je tiens à remercier le CRSNG et l'UQAR pour leur soutien financier durant le projet de maîtrise.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé avec les différentes analyses et qui ont répondu à mes questions dont le professeur Émilien Pelletier pour les analyses au MET, Mathieu Babin pour les analyses en ICP-MS et les analyses élémentaires, Gabriel Bardaxoglou pour les analyses en ICP-MS, Claude Belzile pour les analyses au MEB, Mathieu Millour et Pascal Rioux pour les analyses de potentiel zéta et Steeven Ouellet pour son soutien technique en tout temps. Les différentes analyses n'auraient pu être possibles sans ces personnes.

Je remercie mes collègues de laboratoire, Alexandre Dionne, Charles Létourneau-Berger et Alaeddine Kibeche, sur qui j'ai pu compter lorsque j'avais besoin d'aide, pour leur soutien et pour avoir pimenté mes études. Je remercie également Alexandre Dionne pour les analyses en spectroscopie Raman.

Je remercie surtout ma famille et mes amis pour leur soutien et leur aide durant ces années, tout ça n'aurait pas été possible sans eux.

Un merci à tous mes enseignants, vous faites un métier important.

## **AVANT-PROPOS**

Depuis ma tendre enfance, j'étais attiré par le domaine scientifique et fasciné par les différentes expériences montrées dans l'émission Les Débrouillards. Le domaine de la science était pour moi une façon de trouver des solutions aux différents problèmes dans le monde. Je voulais faire une différence. Le choix d'étudier en chimie de l'environnement et des bioressources et de poursuivre en maîtrise en océanographie chimique sur les nanoparticules d'argent est venu de soi. Ce nouveau polluant apportait de nombreux défis intéressants puisque les connaissances sur celui-ci sont limitées. J'espère que la recherche permettra d'apporter de nouvelles informations sur la récupération de ce polluant et que des recherches futures sur la récupération d'autres polluants pourront être menées.

## RÉSUMÉ

Ce travail de recherche a pour but de développer un produit capable de retirer les nanoparticules d'argent (NP Ag) dans un milieu aqueux complexe tel que les eaux usées. Les NP Ag sont un polluant émergent de plus en plus utilisées mondialement (55 tonnes/an en 2012), notamment pour ses propriétés antibactériennes. Le support de séquestration est fait à base d'un dérivé de chitosane immobilisé sur de la silice fonctionnalisée et permet de récupérer les NP Ag. Le contenu en argent, dans le surnageant et fixé sur le support, a été déterminé en ICP-MS et en MP-AES. Dans un milieu simple comme l'eau nanopure, le support récupère 84% des NP Ag citrate 20 nm après 4h de séquestration. Le support obtenu séquestre davantage les formes nanoparticulaires citrates et dissoute (Ag(I)) (80%) que les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S (24%). Dans un milieu plus complexe, tel qu'une solution aqueuse contenant du NaSH, les NP Ag ont été récupérées quantitativement par le support. Le potentiel zéta des NP Ag devient fortement négatif, ce qui améliore la séquestration. En présence de surfactants anioniques (laurylsulfate et *N*-lauroyl sarcosinate de sodium), le pourcentage de séquestration diminue respectivement à 20% et 2%. Dans le cas de l'ajout d'un surfactant non-ionique (n-hexadécanol), le pourcentage est inférieur à 10%. L'ajout de surfactant ne modifie pas le potentiel zéta et augmente l'hydrophobicité des NP Ag, laquelle entrainerait une diminution de la séquestration. L'utilisation de surfactants fait diminuer l'efficacité du produit. Lors de l'ajout d'eau usée, la séquestration diminue jusqu'à 27% selon la composition du milieu. La présence de matières organiques dissoutes stabilise les NP Ag et réduit l'agglomération et la sédimentation. La matière en suspension crée un complexe avec les NP Ag lesquels sont récupérés par le support. Finalement, l'utilisation de coagulant-floculant n'influe pas sur la séquestration car ces réactifs rendent disponibles les NP Ag en neutralisant la charge à leur surface. Le dérivé de chitosane immobilisé récupère une grande partie de l'argent sans différenciation de sa forme dans un milieu complexe. L'efficacité du support est généralement influencée par l'environnement chimique.

Mots clés : NP Ag, polysaccharide supporté, silice, séquestration, eaux usées, sulfure d'argent, chitosane, matière organique

## ABSTRACT

This research aims to develop a product able to concentrate the silver nanoparticles (Ag NP) in a complex aqueous medium such as wastewater. Ag NPs are a pollutant emerging increasingly used worldwide (55 tons / year in 2012), especially for its antibacterial properties. The sequestration support is made of a chitosan derivative immobilized on the functionalized silica and retrieves the Ag NP. The silver content in the supernatant and fixed to the support was determined by ICP-MS and MP-AES. In a simple medium like nanopure water, support recovers 84% of Ag NP citrate 20 nm after 4h of sequestration. The support sequesters more nanoparticulate and dissolved (Ag(I)) forms (80%) of silver than nanoparticles of Ag<sub>2</sub>S (24%). In a more complex environment, such as an aqueous solution containing NaSH, Ag nanoparticles were quantitatively recovered by the support. The zeta potential of Ag NP becomes strongly negative, which improves sequestration. In the presence of anionic surfactants (lauryl sulfate and sodium *N*-lauroyl sarcosinate), the percentage of sequestration decreases to 20% and 2% respectively. In the case of a nonionic surfactant (*n*-hexadecanol), the percentage is less than 10%. The addition of surfactant does not affect the zeta potential but increases the hydrophobicity of Ag NP, which would lead to a decrease in sequestration. The use of surfactants reduces the effectiveness of the product. When adding wastewater, sequestration decreases to 27% depending on the medium composition. The presence of dissolved organic matter stabilizes Ag NP and reduces agglomeration and sedimentation. The suspended matter creates a complex with Ag NP which is recovered by the support. Finally, coagulant-flocculant does not influence the sequestration as these reagents make available NP Ag by neutralizing the charge on the surface. The immobilized chitosan derivative recovers much silver without differentiating its form in a complex environment. The efficiency of the support is usually affected by the chemical environment.

Keywords: NP Ag, supported polysaccharide, silica, sequestration, wastewater, silver sulfide, chitosan, organic matter

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ix
AVANT-PROPOS .....	x
RÉSUMÉ .....	xi
ABSTRACT.....	xii
TABLE DES MATIÈRES .....	xiii
LISTE DES TABLEAUX .....	xvi
LISTE DES FIGURES .....	xvii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	xix
PROBLÉMATIQUE.....	1
Types de nanomatériaux .....	1
Caractéristiques des NP Ag .....	2
Applications des NP ag .....	3
Devenir des NP Ag dans l’environnement .....	5
Exposition humaine .....	7
Impact sur la faune marine .....	11
Synthèse des NP Ag .....	12
Spéciation de l’argent .....	13
Défis analytiques .....	17
Chitosane et métaux de transition.....	18
Immobilisation du chitosane sur de la silice.....	19
Méthode d’analyse des NP Ag .....	20
OBJECTIFS .....	23

Objectif général.....	23
Objectifs spécifiques et hypothèses .....	23
CHAPITRE 1 Nouvelle méthode de séquestration de nanoparticules d'argent en milieux aqueux: En route vers les eaux usées municipales.....	25
Résumé.....	25
New method for sequestration of silver nanoparticles in aqueous media: In route toward municipal wastewater .....	27
Introduction .....	28
Material and method .....	29
General methods .....	29
General procedure for the preparation of immobilized DMC on modified silica (example for polymer/silica ratio 1:1).....	31
General procedure for the N-methylation of immobilized DMC on modified silica (polymer/silica ratio 1:1) .....	31
Procedure for formation of Ag <sub>2</sub> S nanoparticles .....	32
General procedure of sequestration of silver nanoparticles.....	32
Sample preparation prior to ICP-MS and MP-AES analyses .....	33
Results and discussion .....	33
Formation of immobilized <i>N,N</i> -dimethylchitosan (DMC) on modified silica .....	33
Sequestration of silver nanoparticles .....	36
Characterization of immobilized DMC after sequestration of Ag NP .....	42
Energy .....	47
Conclusion .....	47
CHAPITRE 2 IMPACT DES COAGULANTS.....	49
2.1 Résumé.....	49
2.2 Impact du sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique dans la séquestration de NP Ag par du DMC immobilisé .....	50
2.2.1 Introduction .....	50

2.2.2 Partie expérimentale.....	50
2.2.3 Résultats et discussion .....	51
2.2.4 Conclusion .....	52
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	55
ANNEXES .....	59
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quantité calculée d'argent provenant des industries textiles et plastiques mondiales dans chacun des milieux environnementaux; tableau adapté de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014 .....	6
Tableau 2 : Classement de l'exposition humaine aux NP Ag; tableau adaptée de Wijnhoven <i>et al.</i> , 2009 .....	9
Table 3: Percentage of sequestration of Ag NP, Ag <sup>+</sup> and Ag <sub>2</sub> S by immobilized DMC at different conditions <sup>a)</sup> .....	38
Table 4. Zeta potential of Ag NP (120 µg.L <sup>-1</sup> ) by addition of electrolytes .....	39
Table 5. Percentage of sequestration of Ag NP (120 µg.L <sup>-1</sup> ) with addition of NaSH.....	40
Table 6: Percentage of sequestration of Ag NP by immobilized DMC at different conditions <sup>a)</sup> after 4 h.....	41
Table 7. Percentage of sequestration of Ag NP (120 µg.L <sup>-1</sup> ) by immobilized DMC in wastewater after 4 h.....	42
Tableau 8 : Pourcentage de séquestration des NP Ag par le DMC immobilisé après 4 heures dans différentes conditions <sup>a)</sup> .....	52

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Classification des tailles pour l'argent ionique, les NP Ag, l'argent colloïdal et le monde micrométrique ; figure adaptée de Luoma, 2008 .....	2
Figure 2 : Croissance du nombre de produits de nanotechnologie fabriqués et retrouvés dans l'inventaire des produits de consommation (CPI) réalisé par PEN entre 2005 et 2009 et le nombre de produits pouvant être soumis à la juridiction du CPSC ; figure adaptée de Rejeski, 2009 .....	4
Figure 3 : Devenir des NP Ag dans l'environnement selon Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker (2014) ; figure adaptée de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014 .....	7
Figure 4 : Processus ADME pour les nanoparticules d'argent dans le corps humain ; figure adaptée de Wijnhoven <i>et al.</i> , 2009 .....	8
Figure 5 : Mécanisme d'oxysulfidation, voie directe et indirecte, des nanoparticules d'argent ; figure adaptée de Liu <i>et al.</i> , 2011 .....	15
Figure 6 : Schéma des réactions potentielles des NP Ag ; figure adaptée de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014 .....	16
Figure 7. Immobilization of DMC on modified silica .....	34
Figure 8. Infrared spectra in the 800-1700 cm <sup>-1</sup> region of A) immobilized DMC after wash; B) DMC; C) silica propyl bromide .....	35
Figure 9. Raman spectra of A) immobilized DMC; B) DMC; C) SiliaBond propyl bromide .....	36
Figure 10. Infrared spectra of A) immobilized DMC after sequestration; B) immobilized DMC .....	43
Figure 11. A) Scanning electron microscope (SEM) images, B) Transmission electron microscope (TEM) images of immobilized DMC after sequestration with Ag NP .....	44

Figure 12. TEM images of A) Ag NP citrate; B) Ag NP citrate with NaSH in molar ratio NaSH/Ag NP 0.2:1 immobilized; C) and D) Ag NP citrate with NaSH in molar ratio NaSH/Ag NP 0.2:1.....	45
Figure 13. Particle size distribution (n=100) from TEM image of A) Ag NP before sequestration; B) Ag NP after sequestration; C) Ag NP with NaSH before sequestration; D) Ag NP with NaSH after sequestration .....	46
Figure S1. Infrared spectra of immobilized DMC after wash (A); <i>N,N</i> -dimethylchitosan (B); SiliaBond® Propyl Bromide (C). .....	59
Figure S2. Raman spectra of immobilized DMC (A); <i>N,N</i> -dimethylchitosan (B); SiliaBond® propyl bromide (C).....	60
Figure S3. Nitrogen/carbon ratio (◆) and nitrogen percentage (■) of immobilized DMC on modified silica with the variation of the polymer/silica ratio .....	61
Figure S4. Ultraviolet-visible spectra of a solution of A) citrate Ag NP; B) supernatant after sequestration; C) acetic acid.....	62

**LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES****Partie française :**

<b>A</b>	Absorption
<b>ADME</b>	Absorption/Distribution/Métabolisme/Excrétion
<b>CPI</b>	Inventaire des produits de consommation
<b>CPSC</b>	Consumer Product Safety Commission
<b>D</b>	Distribution
<b>DMC</b>	<i>N,N</i> -Diméthylchitosane
<b>E</b>	Excrétion
<b>GI</b>	Gastro-intestinale
<b>ICP-MS</b>	Plasma à couplage inductif couplé à la spectrométrie de masse
<b>IR</b>	Spectroscopie infrarouge
<b>M</b>	Métabolisme
<b>MEB</b>	Microscopie à balayage électronique
<b>MET</b>	Microscopie électronique à transmission
<b>MP-AES</b>	Plasma microonde couplé à la spectrométrie d'émission atomique
<b>NP</b>	Nanoparticules
<b>NP Ag</b>	Nanoparticules d'argent

xx

<b>NP Ag-PVP</b>	Nanoparticules d'argent recouvert de polyvinylpyrrolidone
<b>NP Ag<sub>2</sub>S</b>	Nanoparticules de sulfures d'argent
<b>PEN</b>	Project on Emerging Nanotechnologies
<b>PVP</b>	Polyvinylpyrrolidone
<b>Si-Br</b>	SiliaBond® propyl bromide
<b>UV-vis</b>	Spectroscopie ultraviolet-visible
<b>XPS</b>	Spectroscopie photoélectrique des rayons-X

**Partie anglaise :**

<b>Ag NP</b>	Silver nanoparticle
<b>DMC</b>	<i>N,N</i> -Dimethylchitosan
<b>DQ</b>	Degree of quaternization
<b>HS</b>	Humic substances
<b>ICP-MS</b>	Inductively coupled plasma mass spectroscopy
<b>IR</b>	Infrared spectroscopy
<b>MP-AES</b>	Microwave plasma – atomic emission spectroscopy
<b>NMR</b>	Nuclear magnetic resonance
<b>SDS</b>	Sodium dodecyl sulfate
<b>SEM</b>	Scanning electron microscopy
<b>SLS</b>	Sodium <i>N</i> -lauroylsarcosinate

<b>TEM</b>	Transmission electron microscopy
<b>TMC</b>	<i>N,N,N</i> -trimethylchitosan
<b>UV-visible</b>	Ultraviolet-visible spectroscopy



## PROBLÉMATIQUE

### Types de nanomatériaux

Les nanosciences et les nanotechnologies offrent de nouvelles possibilités scientifiques. Dans le domaine du nanométrique, les propriétés varient et le comportement de la matière permet le développement de matériaux aux propriétés intéressantes autant au niveau physique, chimique et biologique (Wautelet et coll, 2014). Ces matériaux peuvent être utilisés dans divers domaines dont les nanostructures, les nanosystèmes, les nanocomposites ou le nanomagnétisme (Wautelet et coll, 2014). Les nanocomposites sont classés en trois catégories selon le nombre de dimensions nanométriques (1 à 100 nm). La première catégorie concerne les nanoparticules (NP) à trois dimensions nanométriques, composée d'agrégats d'atomes, de nanoparticules métalliques amorphes ou cristallines, des fullerènes ainsi que des nanoparticules dérivées d'oxydes, de sulfures, de séléniures, de nitrures et de carbures. La seconde catégorie fait référence aux NP à deux dimensions nanométriques. La troisième dimension est plus grande que les autres créant ainsi des structures creuses (nanotubes) ou pleines (nanofils, nanowhiskers (nanofilaments)). La dernière catégorie concerne les NP à une dimension nanométrique. Les autres dimensions sont supérieures à 100 nm et leur géométrie s'apparente à des feuillets avec des charges positives ou négatives en surface (Wautelet et coll, 2014). Au niveau des NP à trois dimensions nanométriques, les NP métalliques sont utilisées pour leurs propriétés optiques. Les plus couramment utilisées sont les NP d'or, d'argent et de cuivre (Wautelet et coll, 2014). La figure 1 (Luoma, 2008) compare les tailles de l'argent ionique, les nanoparticules d'argent (NP Ag), l'argent colloïdal et le monde micrométrique.

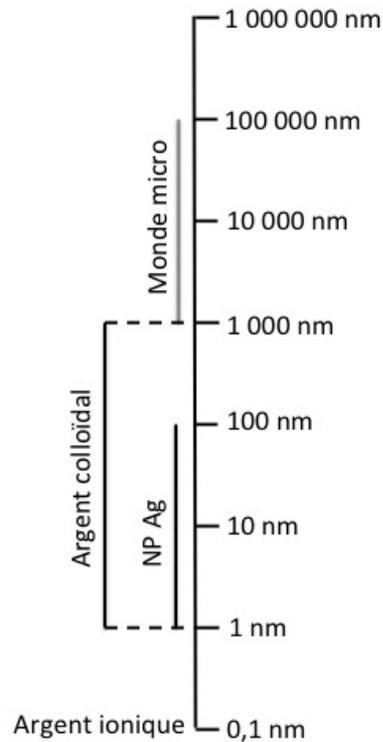


Figure 1 : Classification des tailles pour l'argent ionique, les NP Ag, l'argent colloïdal et le monde micrométrique ; figure adaptée de Luoma, 2008

### Caractéristiques des NP Ag

Tel que décrit précédemment, les NP Ag sont des NP métalliques possédant trois dimensions nanométriques. De par leur faible taille, les NP possèdent un rapport surface-volume ou surface-masse élevé. Ainsi, les NP Ag disposent d'une grande surface d'échange et permettent de bonnes capacités d'adsorption (Conseil des académies canadiennes, 2008, Guibal, 2005 et Wautelet et coll, 2014). Cette grande surface donne une grande réactivité aux NP Ag et celles-ci peuvent être utilisées dans la catalyse et la purification de certains milieux par l'enlèvement des bactéries (Savage et Diallo, 2005, Farkas *et al.*, 2011, Guibal, 2005, Wijnhoven *et al.*, 2009). En plus de leur grande réactivité, les NP Ag possèdent des propriétés optiques issues de l'excitation des électrons

de conduction générée lors d'une interaction avec un rayonnement électromagnétique. Le champ électrique, provenant du rayonnement, provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans la NP. Une force se crée, dans la NP, afin de contrebalancer le dipôle selon une fréquence de résonance propre à la NP. Cette fréquence dépendra de nombreux facteurs dont la taille et la forme ainsi que la nature du milieu (Wautelet et coll, 2014).

Selon Wijnhoven *et al.* (2009), les NP Ag possèdent des propriétés antibactériennes de par la libération d'ion  $Ag^+$  entraînant la mort cellulaire. Elles tuent un large spectre de bactéries Gram positive et Gram négative dont certaines sont résistantes aux antibiotiques. Elles sont efficaces contre les *Acinetobacter*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Vibrio*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Enterococcus*, *Listeria*, *Staphylococcus* et *Streptococcus*. Elles possèdent des propriétés antifongiques pour une grande gamme de champignons dont les *Aspergillus*, *Candida* et *Saccharomyces*. Elles possèdent des propriétés antivirales et anti-inflammatoires qui inhiberaient la réplication du virus HIV-1. Les NP Ag sont en mesure de se diffuser à travers le film de glycoprotéines des membranes cellulaires. De plus, elles préviennent la formation d'un biofilm qui est une communauté multicellulaire complexe de micro-organismes adhérant entre eux et à une surface par la sécrétion d'une matrice polysaccharidique (Wijnhoven *et al.*, 2009).

### **Applications des NP ag**

Les NP Ag se retrouvent dans plusieurs sphères d'applications, dont les produits de consommation, l'industrie alimentaire, le domaine médical et les biosenseurs (Ahamed *et al.*, 2010 et Wijnhoven *et al.*, 2009). En date du 21 janvier 2015, le site web «The Project on Emerging Nanotechnologies» a recensé 438 produits de consommation et produits provenant de l'industrie alimentaire contenant des NP Ag (The Project on Emerging Nanotechnologies, 2015). En 2009, un document envoyé au «Consumer Product Safety Commission» (CPSC) par David Rejeski, directeur du «Project on Emerging Nanotechnologies» (PEN), indique le nombre de produits recensés par le PEN contenant

des NP et ce, pour les années 2005 et 2009 avec une extrapolation pour les années 2010-2011. La figure 2 est celle retrouvée dans le document. L'extrapolation montre que l'utilisation des NP est en croissance. L'auteur du document indique que l'argent est le nanomatériau le plus utilisé dans les produits de consommation (Rejeski, 2009). En 2013, le site web «The Project on Emerging Nanotechnologies» indique que l'inventaire des produits de consommation contenant des NP avait augmenté de 24% depuis 2010 et qu'il y aurait 1 628 produits.

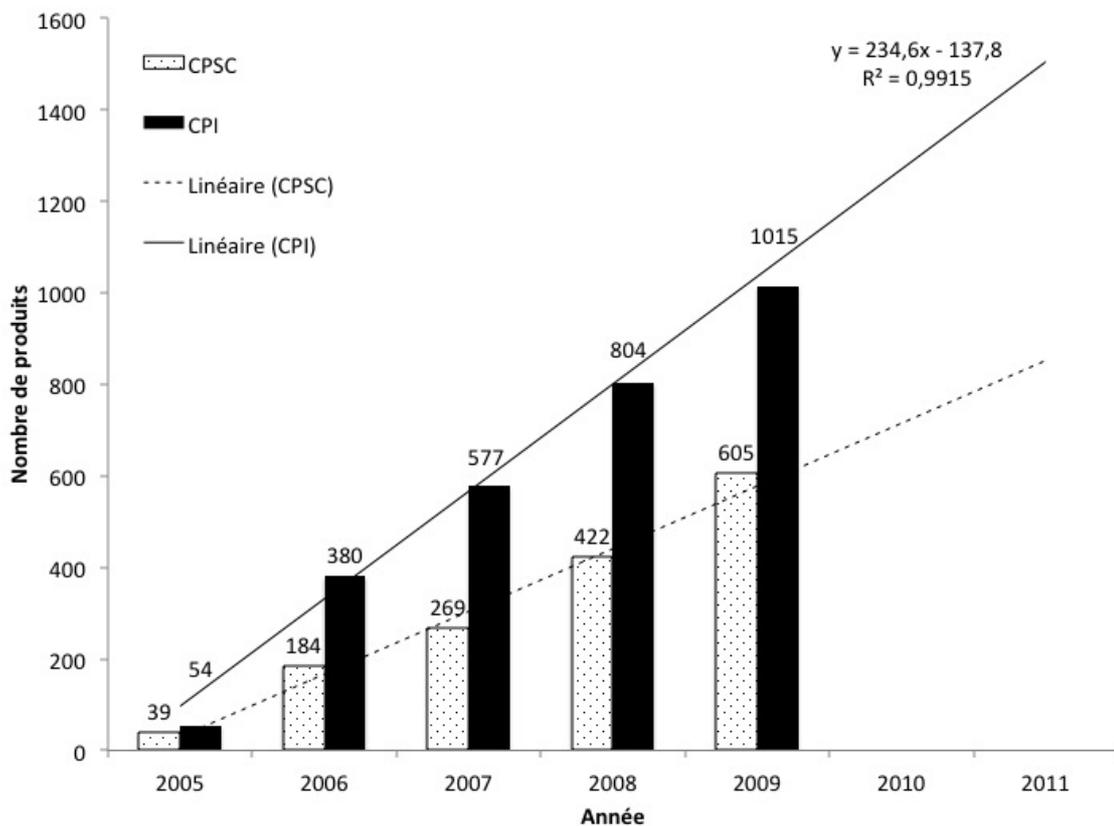


Figure 2 : Croissance du nombre de produits de nanotechnologie fabriqués et retrouvés dans l'inventaire des produits de consommation (CPI) réalisé par PEN entre 2005 et 2009 et le nombre de produits pouvant être soumis à la juridiction du CPSC ; figure adaptée de Rejeski, 2009

Selon un sondage effectué sur la production mondiale de NP Ag, à des experts provenant d'entreprises et d'institutions travaillant dans le secteur des nanotechnologies, les résultats montrent une production pour les 25/75 percentiles entre 5,5 et 550 tonnes/année avec une médiane de 55 tonnes/année (Piccino *et al.*, 2012). Selon Farkas *et al.* (2011), la quantité de NP Ag produite serait en croissance.

Dans l'industrie alimentaire, les NP Ag peuvent se retrouver dans la transformation des aliments, la conservation ainsi que la consommation de nourriture via les suppléments (nanoparticules métalliques colloïdales). Au niveau des produits de consommation, les NP Ag peuvent se retrouver dans les soins personnels et cosmétiques, les textiles et chaussures, dans l'électronique, les produits d'entretien et d'amélioration de l'habitat ainsi qu'en filtration, purification, neutralisation et désinfection. Dans le domaine médical, les NP Ag se retrouveront en anesthésiologie, cardiologie, néphrologie, urologie et le soin des plaies (Wijnhoven *et al.*, 2009). Dans le domaine des textiles et des chaussures, les NP Ag sont ajoutées afin de donner différentes propriétés au tissu. C'est le cas des chaussettes anti-odeur. L'ajout de NP Ag entraîne la mort cellulaire des bactéries responsables de l'odeur (Benn *et al.*, 2008, Wijnhoven *et al.*, 2009, Yang *et al.*, 2013). Benn *et al.* (2008) ont démontré que certaines marques de bas perdaient l'intégralité de leur NP Ag après seulement quatre lavages. L'utilisation de produits contenant des NP Ag conduit à leur rejet éventuel dans l'environnement. L'injection des NP Ag dans l'environnement peut se faire via les eaux usées municipales (Benn *et al.*, 2008) ou industrielles. Ainsi, les NP Ag pourront se retrouver dans les milieux aquatiques. Dans la perspective d'éventuels effets sur les écosystèmes aquatiques, il devient important de développer de nouvelles techniques d'enlèvement des NP Ag (Wijnhoven *et al.*, 2009).

### **Devenir des NP Ag dans l'environnement**

Tel qu'indiqué par Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker (2014), le devenir des NP Ag dans l'environnement est mal compris puisque ce sont de nouveaux matériaux utilisés

quotidiennement. Les informations publiées proviendraient de modélisation ou de tests de laboratoire. Selon Blaser (2008), les résidus d'argent des NP Ag provenant des textiles et des plastiques sont retenus dans les décharges de déchets solides. Le reste des résidus serait transmis au système de traitement des eaux usées et seraient distribués dans l'eau naturelle et le sol. Un faible pourcentage d'argent serait relâché dans l'environnement via l'incinération des déchets solides. Blaser (2008) relate différents scénarios d'émission de NP Ag. Ces scénarios sont basés sur des données du marché européen qui s'attend, en 2010, à une utilisation d'argent de 110 à 230 tonnes. En utilisant les données de Blaser (2008), Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker (2014) ont réalisé un tableau synthèse (tableau 1) indiquant la proportion de NP Ag provenant de l'industrie des textiles et des plastiques passant dans les systèmes de traitements des eaux usées et se distribuant dans les différents milieux. La quantité de NP Ag retenue par les décharges de déchets solides n'est pas prise en compte dans ce tableau.

Tableau 1 : Quantité calculée d'argent provenant des industries textiles et plastiques mondiales dans chacun des milieux environnementaux; tableau adapté de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014

Milieux	Proportion d'argent	
	Tonne par année	Pourcentage
Systèmes de traitements des eaux usées	190-410	100,00
Eaux réceptrices naturelles (issus des eaux usées traitées)	20-130	11,53-31,70 <sup>a)</sup>
Sol (issus des boues de traitement des eaux usées à des fins agricoles)	80-190	42,10-46,34 <sup>a)</sup>
Atmosphère (issus de l'incinération des déchets solides)	8-17	4,06-4,21 <sup>a)</sup>

a) Pourcentage déterminé à partir de la quantité de NP Ag passant dans le système de traitements des eaux usées. Les NP Ag entrant dans les décharges de déchets solides est négligé.

En considérant les flux d'argent mentionné dans le tableau 1, Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker (2014) ont représenté (figure 3), le devenir potentiel des NP Ag dans l'environnement en tenant compte des systèmes de traitements de l'environnement.

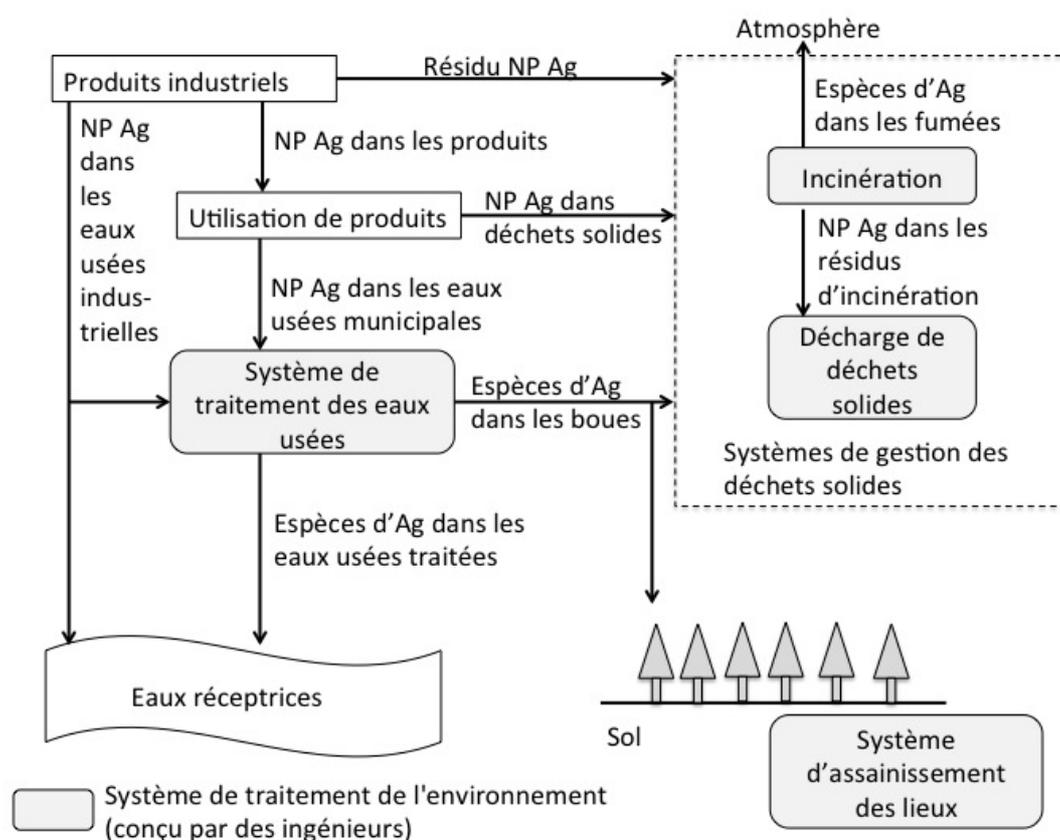


Figure 3 : Devenir des NP Ag dans l'environnement selon Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker (2014) ; figure adaptée de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014

### Exposition humaine

L'utilisation croissante de NP Ag dans les différents produits favorise l'exposition de l'humain à ce polluant émergent. Chez l'humain, l'exposition pourra se faire par inhalation,

par contact et par ingestion. Le tableau 2, provenant de Wijnhoven *et al.* (2009), résume les différentes voies d'exposition ainsi que le potentiel d'exposition pour différents produits contenant des NP Ag.

La figure 4, tirée de Wijnhoven *et al.* (2009), montre le processus de toxicocinétique (absorption (A)/distribution (D)/métabolisme (M)/excrétion (E), ADME) des NP Ag dans le corps humain. Cette figure montre la distribution probable des NP Ag dans le corps.

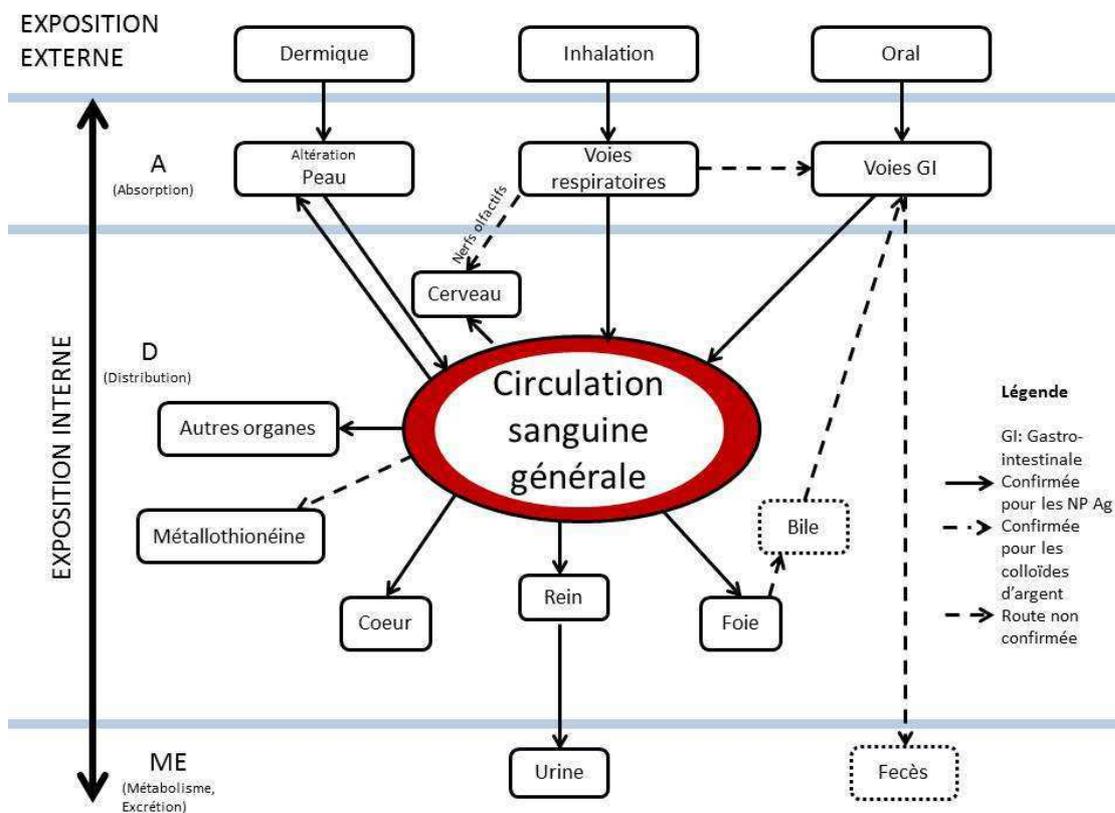


Figure 4 : Processus ADME pour les nanoparticules d'argent dans le corps humain ; figure adaptée de Wijnhoven *et al.*, 2009

Tableau 2 : Classement de l'exposition humaine aux NP Ag; tableau adaptée de Wijnhoven *et al.*, 2009

Catégorie	Sous-catégorie	Voie d'exposition	Potentiel d'exposition*
Aliment et breuvage	Nettoyant	Inhalation/Dermique	Élevé
	Ustensiles de cuisine, revêtement	Dermique	Bas
	Entreposage	Dermique	Bas
	Suppléments	Orale	Élevé
Soins personnels et cosmétiques	Soins de la peau	Dermique	Élevé
	Hygiène buccale	Orale	Élevé
	Nettoyant	Dermique	Élevé
	Soins des cheveux	Dermique	Bas
	Soins de bébé	Dermique	Élevé?
	Sur les produits en vente	Dermique?	Élevé?
Textiles et chaussures	Vêtements	Dermique	?
	Autres textiles	Dermique	?
	Jouets	Dermique/Orale	?
Électroniques	Soins personnels	Dermique	Bas
	Appareils ménagers	Dermique	Bas
	Matériel informatique	Dermique	Bas
	Dispositifs mobiles	Dermique	Bas
Produits ménagers/amélioration de l'habitat	Nettoyant	Inhalation/Dermique	Élevé
	Revêtement	Dermique	Élevé??

	Ameublement	Dermique	Bas
	Ameublement/Revêtement	Dermique	Bas
Filtration, purification, neutralisation, désinfection	Filtration	Inhalation	?
	Nettoyant	Inhalation/Dermique	Élevé
Produits médicaux	Masque respiratoire	Inhalation	?
	Tube endotrachéal	Inhalation	?
	Tube gastro-intestinal	Orale	?
	Cathéters	Intravasculaire/Intrathécale/ Intravésicale/Urétral	?
	Lentilles de contacts	Ophthalmique	?
	Matériel pour l'incontinence	Dermique	?
	Implants orthopédiques	Intramédullaire	?
	Chausson orthopédique	Dermique	?
	Médicaments	Orale/Dermique	?
	Élingue pour chirurgie reconstructive pelvienne	Intrapéritonéale	?
	Masque chirurgical/textile	Inhalation/Dermique	?
	Pansements	Dermique	Élevé

\*«Élevé» indique soit une forte probabilité d'exposition, une forte possibilité d'exposition ou les deux. «Bas» indique soit une faible probabilité d'exposition, une faible possibilité d'exposition ou les deux. «?» indique qu'il n'y a pas suffisamment d'informations disponibles

## Impact sur la faune marine

Tel que montré par la figure 3 (page 7), les NP Ag peuvent se retrouver dans les eaux réceptrices ou le sol. Lorsque celles-ci sont relarguées dans l'environnement aquatique, elles se retrouvent biodisponibles pour les divers organismes. Luoma (2008) indique que l'argent a tendance à s'associer au sédiment ou à la matière organique particulaire retrouvée dans la colonne d'eau. Ces particules sont ingérées par les espèces aquatiques. Lorsque les NP Ag se retrouvent dans le tube digestif, des ions argent sont générés par le faible pH du liquide digestif. Ces ions se combinent aux protéines et aux acides aminés, dans le tube digestif ou l'estomac, et seront alors transportés dans les cellules (Luoma, 2008). Une fois dans l'organisme, l'argent est en mesure de s'accumuler dans différents tissus ou organes. Al-Sid-Cheikh *et al.* (2013) ont montré que l'argent, peu importe la forme étudiée, s'accumule dans l'hépatopancréas du bivalve *Chlamys islandica*. Zuykov *et al.* (2011) démontrait le même phénomène d'accumulation dans l'hépatopancréas du bivalve *Mytilus edulis*. Buffet *et al.* (2014) ont constaté que, peu importe la forme d'argent, les tissus mous du bivalve *Scobicularia plana* et le vers *Hediste diversicolor* accumulent l'argent. De nombreux invertébrés prédateurs seraient portés à bioaccumuler de l'argent de par leur nourriture (Luoma, 2008).

Un organisme ingérant de l'argent par ces proies et le conservant longuement dans les tissus aura tendance à accumuler plus d'argent dans ses tissus que la concentration initiale de sa proie. Ce phénomène s'appelle la bioamplification. Les invertébrés prédateurs sont plus sensibles à ce phénomène que d'autres organismes tels que le zooplancton et certains poissons (Luoma, 2008). Par exemple, le bivalve *Macoma petalum*, de la baie de San Francisco, garderait de 39 à 49 % de l'argent qu'il ingère de sa nourriture et les concentrations accumulées dans son organisme seront cinq à sept fois plus élevées que chez le phytoplancton (Luoma, 2008).

Une fois l'argent retrouvé dans le corps de l'organisme, des réactions de défense y sont induites telles que le stress oxydatif, la détoxification, l'apoptosis, la génotoxicité et l'immunomodulation pour le bivalve *Scobicularia plana* et le vers *Hediste diversicolor* (Buffet *et al.*, 2014). Ainsi, l'argent transporté à travers la membrane cellulaire, via la liaison de l'argent sur les groupes thiols des enzymes et des protéines, peut entraîner la mort cellulaire (Levard *et al.*, 2012).

### **Synthèse des NP Ag**

La synthèse des NP Ag se fait par deux voies, l'approche physique et l'approche chimique (Abou El-Nour *et al.*, 2010 et Chou et Ren, 2000). Les méthodes couramment utilisées dans l'approche physique sont l'évaporation/condensation ainsi que l'ablation laser. Le procédé d'évaporation/condensation se fait généralement dans un four tubulaire à la pression atmosphérique. Le matériau source, à l'intérieur du four, est vaporisé à l'aide d'un gaz porteur. Cette technique présente certains inconvénients car le four occupe un grand espace tout en consommant une grande quantité d'énergie. L'environnement autour du matériel source est augmenté et le processus demande beaucoup de temps afin d'avoir une stabilité thermique (Abou El-Nour *et al.*, 2010). Dans la technique d'ablation laser, les caractéristiques des NP métalliques ainsi que l'efficacité de l'opération dépendra des paramètres employés. Ainsi, la longueur d'onde du laser, la durée des impulsions, la fluence du laser, la durée du temps d'ablation et l'efficacité du milieu liquide, avec ou sans agents tensio-actifs, sont tous des paramètres affectant la synthèse des NP Ag. L'avantage de cette technique est l'absence de réactif chimique (Abou El-Nour *et al.*, 2010).

La voie chimique est couramment utilisée. Il s'agit d'utiliser des ions d'argent et de les réduire avec un agent réducteur. Le borohydrure de sodium, la radiation gamma, le citrate, l'ascorbate, l'hydrogène moléculaire, l'hydrazine, le *N,N*-diméthylformamide et le formaldéhyde sont des agents réducteurs couramment utilisés (Abou El-Nour *et al.*, 2010, Raveendran *et al.*, 2003, He *et al.*, 2004, Chou et Lai, 2004 et Chou et Ren, 2000). La

réduction d'ions argent dans une solution aqueuse conduit à la formation de particules mesurant quelques nanomètres ( $\text{Ag}^+ + \text{agent réducteur} \rightarrow \text{Ag}^0$ ) (Abou El-Nour *et al.*, 2010). Cette réduction est suivie d'une agglomération pouvant éventuellement former de l'argent colloïdal. Afin d'empêcher ou limiter cette agglomération à l'échelle nanométrique, différents agents protecteurs ou agents de recouvrement sont utilisés (Abou El-Nour *et al.*, 2010, Chou et Lai, 2004 et Chou et Ren, 2000). Les agents protecteurs sont adsorbés ou liés à la surface des nanoparticules et empêchent ainsi leur agglomération (Abou El-Nour *et al.*, 2010). Les différents agents protecteurs peuvent être de type polymérique (polyvinylpyrrolidone (PVP), polyacrylamide, polyéthylène glycol, poly(acide méthacrylique), polyméthacrylate ou le polyvinyl alcool), d'oligosaccharides ( $\beta$ -cyclodextrine) ou de type ionique (citrate) (Yang *et al.*, 2013, Guidal, 2005, Abou El-Nour *et al.*, 2010, Chou et Ren, 2000, He *et al.*, 2004 et Chou et Lai, 2004). Certaines recherches sont effectuées afin de synthétiser les NP Ag de façon «verte» en utilisant le  $\beta$ -D-glucose comme agent réducteur (Raveendran *et al.*, 2003).

### **Spéciation de l'argent**

Les métaux, tout comme l'argent, sont présents sous différentes formes dans le milieu. Il s'agit de la spéciation. Elle peut être physique ou chimique. La spéciation physique fait référence à sa distribution entre les différentes formes, particulières, colloïdales ou dissoutes, alors que la spéciation chimique concerne son implication dans la formation de divers complexes (Pelletier *et al.*, 2004 et Templeton *et al.*, 2000). Pour un métal cationique, le cas de l'argent, il peut être sous forme d'ion métallique libre, d'hydroxo-complexes, des complexes simples inorganiques, des complexes organiques synthétiques et naturels ainsi que des complexes polymères organiques. Les complexes inorganiques se font avec les anions inorganiques les plus courants ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SH}^- \dots$ ), les complexes organiques se font avec des ligands monomères simples (acides aminés, etc.) et les complexes polymères organiques se font plutôt avec des ligands polymériques

complexes tels les acides humiques et fulviques ainsi que les protéines (Pelletier *et al.*, 2004). En plus de cette spéciation, les NP Ag se transformeront en argent ionique, avec le temps, en s'oxydant en présence de lumière ou d'oxygène (Chao *et al.*, 2011, Liu et Hurt, 2010). Selon les conditions du milieu, les NP Ag peuvent se transformer en diverses formes, incluant celles de l'Ag(I) : ionique ( $\text{Ag}^+$ ) ou colloïdale ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{AgCl}$ ) (Kaegi *et al.*, 2010, Kaegi *et al.*, 2011).

Westerhoff *et al.* (2013) mentionnent que des nanomatériaux métalliques, retrouvés dans les systèmes de traitement des eaux, qui peuvent se dissoudre (argent, zinc, cuivre) pourraient soit s'absorber à la biomasse ou former des sulfures métalliques. Ainsi, dans un milieu fortement soufré, tel que les eaux usées, les NP Ag pourraient se transformer en nanoparticules de sulfures d'argent (NP  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Kaegi *et al.* (2011) ont démontré cette transformation en recréant une usine pilote de traitement des eaux usées et le solide a été analysé par spectroscopie d'absorption des rayons-X. Liu *et al.* (2011) et Kim *et al.* (2010) ont détecté ces formes d'argent dans les stations d'épurations. Leur formation pourrait se faire de façon directe ou indirecte, tel que mentionné par Kim *et al.* (2010), Yang *et al.* (2013) et Liu *et al.* (2011). Dans la voie indirecte, les NP Ag subiraient une dissolution oxydative en présence d'oxygène et de cations oxonium afin de former des ions d'argent ( $\text{Ag}^+$ ). Les ions précipiteraient en présence de soufre afin de donner des NP  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Dans la voie directe, les NP Ag en présence d'oxygène dissout réagiraient avec les composés soufrés dissous ( $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$ ) et formeraient des NP  $\text{Ag}_2\text{S}$ . La figure 5 présente le mécanisme d'oxysulfidation des NP Ag produisant des NP  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

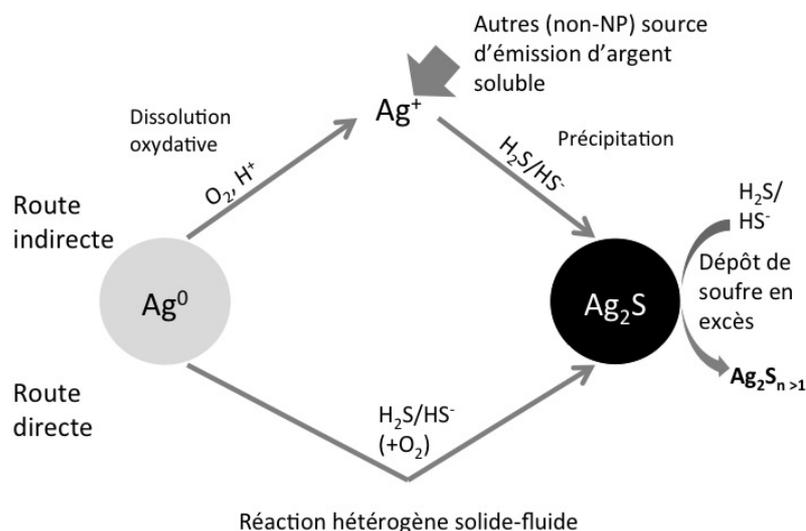


Figure 5 : Mécanisme d'oxysulfidation, voie directe et indirecte, des nanoparticules d'argent ; figure adaptée de Liu *et al.*, 2011

En entrant dans le système de traitement des eaux usées, les NP Ag subiraient différents processus de transformations physiques, chimiques et biologiques (Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014). Les processus physiques se retrouveraient au niveau du prétraitement et du traitement primaire. Les petites et légères NP Ag ne sont pas affectées par ce type de processus puisqu'il est en lien avec la gravité et/ou la séparation de taille. Les particules adsorbées sur de plus larges particules sont affectées. L'importance de l'agrégation et l'adsorption dépendra des caractéristiques de l'eau usée (alcalinité, matière organique naturelle, concentration en solides) ainsi que la surface de la NP Ag (avec recouvrement ou non). Le processus chimique impliquant des réactions chimiques telles que l'adsorption, la coagulation, l'échange d'ion et la précipitation ont pour objectifs de réduire les petites particules ou les solides dissous. De plus, les réactions de dissolution/oxydation, précipitation, sulfidation, complexation, agrégation, attachement/adsorption et sédimentation peuvent avoir lieu. La figure 6 regroupe les réactions potentielles des NP Ag dans un système de traitement des eaux usées et provient de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker (2014).

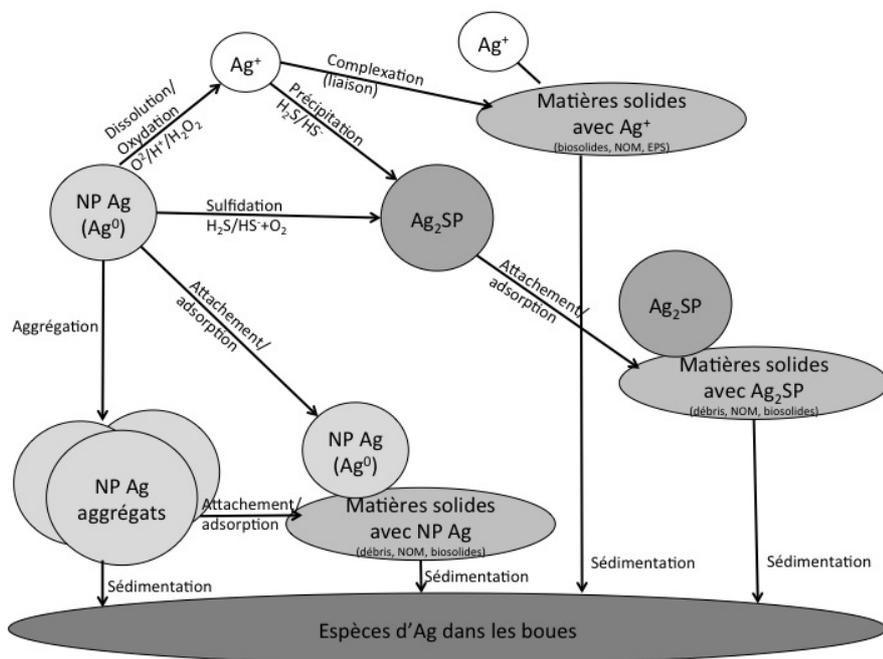


Figure 6 : Schéma des réactions potentielles des NP Ag ; figure adaptée de Siripattanakul-Ratpukdi et Fürhacker, 2014

Kaegi *et al.* (2011) et Yang *et al.* (2013) mentionnent qu'environ 90 % des NP Ag déversées dans les systèmes de traitements des eaux usées s'associent à la biomasse présente. Ainsi, ces NP Ag sont retirées de l'effluent final. Cette rétention donne des concentrations en NP Ag inférieures à 0,05 mg/L (50 µg/L) dans les eaux usées traitées et rejetés. Dans une étude, Yang *et al.* (2013) indique que les NP Ag, par la production d'ions argent, deviennent toxiques pour les bactéries nitrifiantes se retrouvant dans les systèmes de traitements des eaux usées. De plus, cet effet affecte la dénitrification en présence de fortes concentrations de NP Ag.

## Défis analytiques

Il existe de nombreuses difficultés analytiques en lien avec les NP Ag et le développement de méthodes de détection plus spécifiques et plus sensibles. Une méthode couramment utilisée, en laboratoire, est la récupération des NP Ag-PVP en utilisant le principe de l'extraction par point trouble (Cloud Point Extraction en anglais). Une solution aqueuse contenant des tensioactifs non ioniques est utilisée. Les tensioactifs retirent les espèces hydrophobes de la solution aqueuse. Cette technique est utilisée dans la détermination de métaux traces et ils peuvent alors être analysés par des méthodes spectroscopiques (Silva *et al.*, 2009). Le tensioactif utilisé, dans le cas des NP Ag-PVP, est le Triton X-114. Cette technique est valable sur de petits échantillons de l'ordre de 10 mL et elle n'est pas sélective puisqu'elle récupère de l'argent colloïdal naturel. Il est nécessaire de confirmer en microscopie la présence de ces composés (Chao *et al.*, 2011). De plus, cette technique ne permet pas de mesurer les tailles des NP Ag. Leur faible concentration dans l'environnement accentue la difficulté analytique. Les limites de détection des appareils et les méthodes d'analyse peu spécifiques constituent des obstacles analytiques. La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), une des méthodes d'analyse, nécessite une digestion acide et détermine la concentration totale d'argent jusqu'à des concentrations de l'ordre de 20 ng/L, mais sans différenciation de forme. Une technique d'ICP-MS couplée à la chromatographie liquide permet de séparer les NP selon leur taille (Mitrano *et al.*, 2012). Présentement, dans les eaux usées, il est uniquement possible de séparer les tailles de l'argent nanoparticulaire sans différenciation de formes (Mitrano *et al.*, 2012).

Les buts ultimes de la communauté scientifique concernent le développement de connaissances sur leur devenir et leurs produits de transformation afin de faire une évaluation environnementale complète, et ce, pour chacune des formes et des tailles des NP Ag (Wijnhoven *et al.*, 2009) ainsi que de développer différentes techniques d'analyse. Aucune étude ne révèle la concentration réelle de NP Ag dans l'environnement, mais des

prédictions environnementales, issues de modélisation, tendent à suggérer qu'il s'en retrouverait environ  $0,03 \mu\text{g/L}$  dans le milieu aquatique (Mueller et Nowack, 2008).

### **Chitosane et métaux de transition**

Le chitosane est un biopolymère cationique provenant de la transformation de la chitine par désacétylation laquelle est extraite des exosquelettes de crustacés (Guibal, 2005). Le chitosane possède des caractéristiques de coagulation et de floculation (Renault, 2009) ainsi que la possibilité de se lier aux métaux. Le groupe amine des unités glucosamines peut chélater des métaux de transition. A pH neutre, les métaux cationiques se lient sur le doublet électronique libre de l'azote (Liu *et al.*, 2002 et Guibal, 2005). L'utilisation du chitosane est limitée puisque ce polymère est insoluble en solution aqueuse à pH neutre et basique, ainsi que dans les solvants organiques. En système de traitement des eaux usées, l'utilisation est limitée par le gonflement du polymère, la solubilité dans des conditions acides, les propriétés mécaniques insatisfaisantes et la résistance au transfert de masse (Li *et al.*, 2007). Une protonation du groupement amine rend le produit soluble dans des solutions acides diluées. Malheureusement, sa capacité de sorption est réduite puisqu'il y a compétition entre les protons et les métaux cationiques pour le groupement amine (Guibal, 2005). Une quaternisation de l'amine (réaction de Menshutkin, transformation d'une amine tertiaire en sel quaternaire) (Smith et March, 2001), présente dans l'unité glucosamine, forme un dérivé cationique soluble en milieux aqueux sur une grande gamme de pH (Mourya et Inamdar, 2008 et Rinaudo, 2006). L'augmentation du caractère cationique sur le chitosane favorise les interactions avec les charges négatives (Mourya et Inamdar, 2008).

### **Immobilisation du chitosane sur de la silice**

Les polysaccharides, tel que la chitine, sont utilisés dans l'immobilisation de différentes molécules comme les enzymes. Les enzymes immobilisées, par exemple, seront utilisées dans l'industrie alimentaire comme procédé de clarification (Rinaudo, 2006). Ils permettent la formation de support avec une grande surface idéale pour la sorption. La silice est largement utilisée en chromatographie ainsi que dans la synthèse en phase solide de réactifs et de catalyseurs (Yin *et al.*, 1997). Elle possède des groupes silanols à sa surface ainsi qu'une grande surface qui permet la liaison avec des molécules (Liu *et al.*, 2002). De nombreuses applications, telles que les biosenseurs et l'administration de médicaments, sont issues de l'immobilisation d'un polymère sur la silice (Ehlert, 2010). De plus, la silice est un composé polaire et la modification de sa surface permet de moduler la polarité. Ceci offre des opportunités dans la purification de synthèses organiques. De nombreuses études ont porté sur l'immobilisation du chitosane sur de la silice. Tel qu'indiqué par Li *et al.* (2007), l'immobilisation du chitosane permet d'allier la fonctionnalité spécifique du chitosane avec la grande surface et la résistance mécanique de la silice. Afin de fabriquer le sorbant, une faible quantité de chitosane est nécessaire sans en affecter la capacité globale d'adsorption des métaux. Comparativement à de la silice seul, le sorbant a une meilleure accessibilité pour les groupes complexant de par la présence du polysaccharide. Finalement, le revêtement de chitosane réticulé, sur la silice, améliore la stabilité du gel de silice dans des conditions alcalines. Deux sources de silice peuvent être utilisées. La première provient de billes de verres non poreuses (Liu *et al.*, 2002, Liu *et al.*, 2003, Shen *et al.*, 2013) et la seconde de gel de silice (Kucherov *et al.*, 2003, Shi *et al.*, 2003 et Li *et al.*, 2007). Le produit final a la possibilité de coordonner les métaux de transitions lourds sous la forme ionique tels que l'argent, le cuivre, etc. (Liu *et al.*, 2002, Shen *et al.*, 2013 et Li *et al.*, 2007) ou d'être utilisé comme support d'affinité d'adsorption pour les protéines (Shi *et al.*, 2003). Ces études n'ont pas été menées dans des milieux complexes tels que les eaux usées ou les milieux estuariens. Le comportement de polymères supportés en présence de NP Ag et de composés soufrés, hydrophobes, ioniques,

etc. n'a pas été étudié. À l'été 2012, des travaux préliminaires effectués dans le laboratoire du professeur Gagnon ont démontré la possibilité de synthétiser un support capable de récupérer l'argent et les NP Ag. Le chitosane et le 2-hydroxyéthylcellulose ont été immobilisés sur des billes de verre, un borosilicate. Dans un milieu peu complexe, le taux de récupération était d'environ 50% et ce, sans optimisation. Alaeddine Kibeche, sous la supervision de Jonathan Gagnon et Christian Gagnon, a développé un support fait de billes de verre non poreuses et de chitosane ou de 2-hydroxyéthylcellulose. Les taux de séquestration des NP Ag est d'environ 80%. Le comportement du support et des NP Ag dans divers milieux aqueux se rapprochant de milieux environnementaux a été observé (Kibeche *et al.*, 2015). En présence d'eau salée et de substances humiques, le support était moins efficace. Le support s'est avéré non-sélectif pour l'argent puisqu'il récupérait les formes dissoutes et nanoparticulaires.

### **Méthode d'analyse des NP Ag**

L'ICP-MS est une technique permettant l'analyse des métaux à de faibles concentrations de l'ordre du microgramme par litre. L'appareil d'analyse est composé d'un ionisateur (plasma à couplage inductif, ICP) avec détection par spectrométrie de masse (MS). L'échantillon passe dans l'ionisateur où la température du plasma se situe entre 6000 et 8000 K. L'échantillon ressort sous forme d'un gaz chargé positivement ou négativement. L'échantillon, ainsi ionisé, passe dans le détecteur composé d'un accélérateur séparant les ions selon leur ratio masse/charge conduisant à un spectre de masse. Cette technique peut être jumelée au mode particule simple (single particle en anglais). Ceci permettra de détecter, caractériser et quantifier les différentes tailles des NP. Lors de l'analyse en SP-ICP-MS, des nombreuses lectures d'intensité individuelles, avec un temps de séjour très court entre 10 et 20 ms, sont mesurées. Les lectures d'intensités peuvent être collectées en fonction du temps. Les mesures supérieures aux «background» correspondent aux nanoparticules. Le temps de rétention varie selon la taille de la particule (Mitrano *et al.*, 2012). Une seconde technique permet l'analyse des métaux par l'ionisation de

l'échantillon. Dans le cas de l'ICP-MS, le plasma est généré par des ondes radioélectriques tandis que dans la seconde, l'ionisation est faite par un plasma généré par des micro-ondes. Cette technique se nomme plasma microondes couplé à la spectrométrie d'émission atomique (MP-AES). Lors de l'ionisation, les électrons seront excités. Lors du retour à l'état fondamental, il y aura émission de photons à différentes longueurs d'ondes. Le détecteur capte cette émission d'énergie et conduit à un spectre d'émission atomique. La limite de détection du ICP-MS est inférieure à celle du MP-AES. Dans le cas du ICP-MS et du MP-AES, le résultat obtenu est la concentration totale en argent sans spéciation (forme ou taille). La spectrométrie photoélectrique des rayons-X (XPS) analyse l'énergie chimique et caractérise l'état d'oxydation de l'échantillon ( $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Ag}^0$ ) (Cioffi *et al.*, 2005 et Kim *et al.*, 2006). L'échantillon est irradié par des rayons-X qui entraînent l'ionisation des atomes. L'ionisation provoque l'émission d'électrons. L'énergie cinétique des électrons est mesurée et le spectre final montre l'intensité de l'émission électronique en fonction de l'énergie. La nature de l'élément et son degré d'oxydation sont identifiés par l'énergie cinétique associée à l'émission des électrons de cœur.

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) est une technique mesurant l'absorption des photons se retrouvant dans la gamme de l'ultraviolet (200-400 nm) et du visible (400-750 nm). Les molécules, soumis à ce rayonnement, subissent des transitions électroniques. L'appareil mesure l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon aux différentes longueurs d'ondes et la compare à l'intensité lumineuse absorbée par un échantillon de référence contenant uniquement le même solvant. Le rapport entre les deux intensités correspond à la transmittance et ce rapport permet de déterminer l'absorbance.

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie dans laquelle un faisceau d'électrons passe au travers un échantillon mince. Les interactions entre les électrons et l'échantillon donnent une image avec une résolution allant jusqu'à 0,08 nm. Ces images permettent de déterminer la taille et l'arrangement des structures. La microscopie à balayage électronique (MEB) est également une technique de microscopie électronique produisant des images de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron

est projeté sur l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires qui sont amplifiés. Un signal électrique est associé à point d'impact, l'intensité du signal électrique permet de faire la cartographie de l'échantillon. Dépendant de l'appareil, la résolution est différente. Certains appareils peuvent avoir une résolution de 10 nm alors que d'autres peuvent être de 3 nm. L'image obtenue permet de visualiser la morphologie du composé.

## OBJECTIFS

### Objectif général

L'objectif général est de développer un produit capable de récupérer les NP Ag à partir des milieux aqueux complexes tels les eaux usées municipales via un support fait de silice et de dérivés de chitosane afin de les quantifier dans l'environnement et de connaître les facteurs qui affecteront son efficacité.

### Objectifs spécifiques et hypothèses

1. L'hypothèse est la suivante : **Les supports développés présenteront une sélectivité pour l'argent nanoparticulaire comparativement aux autres formes d'argent.**

Le premier sous-objectif est de développer un support fait de silice fonctionnalisée et du chitosane ayant une plus grande attractivité pour les NP Ag que pour la forme dissoute Ag (I) ou la forme colloïdale (Ag<sub>2</sub>S).

2. L'hypothèse est la suivante : **La présence d'un milieu fortement soufré et chargé en matière organique et en suspension diminuera le taux de séquestration des NP Ag par le support.**

Le second sous-objectif est de déterminer l'influence des sulfures présents dans les eaux usées et de la matière organique dissoute et en suspension, dans la récupération des NP Ag.

3. L'hypothèse est la suivante : **Les coagulants-floculants diminueront le pouvoir de séquestration du support.**

Le troisième sous-objectif est de déterminer l'influence des coagulants-floculants, utilisés dans le traitement des eaux usées, et l'influence des surfactants sur la récupération des NP Ag.

**CHAPITRE 1**  
**NOUVELLE METHODE DE SEQUESTRATION DE NANOPARTICULES**  
**D'ARGENT EN MILIEUX AQUEUX: EN ROUTE VERS LES EAUX USEES**  
**MUNICIPALES**

**Résumé**

Les NP Ag sont largement utilisées dans les produits de consommation et se retrouvent dans les eaux usées, puis dans le milieu récepteur. Il est important de développer un produit capable de récupérer ces contaminants. Dans des conditions environnementales, le chitosane peut généralement coordonner les métaux cationiques. L'immobilisation du chitosane sur de la silice fonctionnalisée, assistée par micro-ondes, donne un agent séquestrant l'argent tout en étant facilement récupérable. Le spectre IR du support confirme l'immobilisation de *N,N*-diméthylchitosane (DMC) sur la silice. Le DMC immobilisé donne un pourcentage de séquestration des NP Ag ( $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans l'eau nanopure de 84,2% en 4 h. L'efficacité de la séquestration est dépendante de la température. Par addition d'hydrosulfure, le pourcentage de séquestration augmente jusqu'à 100%. Le DMC immobilisé récupère une grande partie de l'argent indépendamment de la spéciation (NP Ag ou  $\text{Ag}^+$ ). Dans les eaux usées, le DMC immobilisé séquestre moins de NP Ag (51,7% dans 97% des eaux usées). La présence de tensioactifs anioniques (dodécylsulfate de sodium et de sodium-*N*-lauroylsarcosinate) et de tensioactif non-ionique (alcool cétylique) augmente le caractère hydrophobe des NP Ag et diminue le pourcentage de séquestration. Le DMC immobilisé est un outil prometteur pour la récupération de polluants émergents puisqu'il peut être utilisé sur un grand volume d'échantillon et à de faibles concentrations. La

caractérisation des NP Ag séquestrées est réalisée par MET. L'efficacité de la séquestration par le support est influencée par l'environnement chimique de la solution de NP Ag.

Cet article, intitulé «New method for sequestration for silver nanoparticles in aqueous media : In route toward municipal wastewater», fut co-rédigé par moi-même, par mon directeur Jonathan Gagnon et par mon co-directeur Christian Gagnon. Il sera prochainement soumis à la revue «Chemistry Central Journal». En tant que premier auteur, ma contribution fut l'essentiel de la recherche, des manipulations, des interprétations des résultats et de la rédaction. Mon directeur et mon co-directeur ont fourni l'idée originale et ont aidé dans la recherche, les manipulations, l'interprétation des résultats et de la rédaction. Les résultats de cet article ont été présentés au 18<sup>e</sup> colloque annuel de Chapitre Saint-Laurent en juin 2014 et au 85<sup>e</sup> Congrès de l'ACFAS en mai 2015.

## **New method for sequestration of silver nanoparticles in aqueous media: In route toward municipal wastewater**

### **Abstract**

Nanomaterials are widely used in industry for their specific properties. Silver nanoparticles (Ag NP) are largely used in several consumer products notably for their antibacterial properties and will likely be found in wastewater, then in the receiving environment. The development of a product capable to sequester those released contaminants is needed. Under environmental conditions, the biopolymer chitosan can generally coordinate the cationic metals. However Ag NP present unique properties due to their high surface/mass ratio. The immobilization of chitosan on functionalized silica by microwave gives a sequestering agent of silver while being easily recoverable. The IR spectrum confirmed the immobilization of *N,N*-dimethylchitosan (DMC) on silica core. The immobilized DMC gave a percentage of sequestration of Ag NP ( $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) in nanopure water of 84.2% in 4h. The sequestration efficiency is largely dependent of temperature. By addition of hydrosulfide, the percentage of sequestration increased up to 100%. The immobilized DMC recovers a large portion of silver regardless the speciation (Ag NP or  $\text{Ag}^+$ ). In wastewater, the immobilized DMC sequestered less Ag NP (51.7% in 97% wastewater). The presence of anionic (sodium dodecyl sulfate and sodium *N*-lauroylsarcosinate) and non-ionic surfactants (cetyl alcohol) increased the hydrophobicity of Ag NP and decreases the percentage of sequestration. The immobilized DMC is a promising tool for sequestering such emerging pollutant on at low concentrations in a large volume of sample that would allow the characterization of concentrated Ag NP by transmission electron microscopy (TEM). The efficiency of the support to sequester would likely be influenced by the chemical environment of the Ag NP solution.

**Keywords:** Ag NP, supported polysaccharide, silica, removal, wastewater, silver sulfide, organic matter

## Introduction

Nanomaterials are widely used in industry for their specific properties. A nanoparticle is defined as a particle possessing at least two of the three dimensions measure between 1 and 100 nm (Farkas *et al.*, 2011 and Wijnhoven *et al.*, 2009). In recent years, the silver nanoparticles (Ag NP) have been widely studied since they have a high surface/mass ratio that confers a higher reactivity. They are used in catalysis and for their antimicrobial properties in many areas of applications including consumer products and textiles (Savage and Diallo, 2005, Farkas *et al.*, 2011, Guibal, 2005 and Wijnhoven *et al.*, 2009). In 2012, approximately 55 tons of Ag NP were produced and used (Piccino *et al.*, 2012). The majority of Ag NP from consumer products will be likely found after washing in the system of municipal wastewater treatment (Benn and Westerhoff, 2008). The development of new sequestration techniques is therefore important tools for water purification (Wijnhoven *et al.*, 2009).

Chitosan represents a rare example of cationic biopolymer that is mainly extracted from crustacean exoskeletons. This aminopolysaccharide is known as coagulant and flocculent (Renault, 2009) and for its capacity to bind transition metals. The alcohol and amino groups in raw chitosan allow the chelation of transition metals. At neutral pH, cationic metals are coordinated by unbounded electrons of nitrogen atoms (Liu *et al.*, 2002 and Guibal, 2005). Applications of chitosan are limited by its insolubility in aqueous solutions and organic solvents. The protonation of amino group lead to the solubilization of chitosan in diluted acid conditions. However, its sorption capacity (Guibal, 2005) and utilization in wastewater treatment (Li *et al.*, 2007) are reduced. Ag NP recovery methods have been developed including cloud point extraction with Triton X-114 (Chao *et al.*, 2011) and activated carbon (Gicheva and Yordanov, 2013). These methods work for high concentrations of Ag NP and small volumes only.

Silica is a widely used support for chromatography and for supported reagents and catalysts (Yin *et al.*, 1997). Silica with silanol groups on the surface and a large surface area allow

coupling with many molecules including polymers (Liu *et al.*, 2002 and Yin *et al.*, 1997). The immobilization of polymers on silica can be used for a variety of applications such as biosensors and drug delivery, for instance (Ehlert, 2010). The use of polymers in the catalytic reactions of chemicals and biological processes is growing. Supported polymers offer opportunities in the production of chemical and new intermediate (Buchmeiser, 2003). Supported polymers are been used in various combinatorial chemical, in the research for new drugs, in the oil refinery and in catalysis and biosynthesis (Buchmeiser, 2003 and De Jong, 1999). Supported polysaccharides allow the formation of support with high surface for sorption where certain polysaccharides are used to immobilize various molecules such as enzymes. Some studies have been realized to immobilize chitosan on a support made of silica gel (Kuchеров *et al.*, 2003). Immobilized chitosan can be used to bind copper ions (Li *et al.*, 2007) or be used as affinity support for the adsorption of proteins (Shi *et al.*, 2003). These syntheses imply more than 3 steps that necessitate several days and require the removal of starting compounds. The concentration of heavy metals ions used was as high as the order of milligram per liter. The microwave heating is a technic with many advantages including the ability to accelerate chemical reactions and to achieve higher heating rate and better reaction yield (Fukaya *et al.*, 2011 and Gabriel *et al.*, 1998).

Therein, we report the preparation of immobilized chitosan derivative on modified silica and the assessment of potential sequestration of Ag NP in municipal wastewater.

## **Material and method**

### **General methods**

SiliaBond® propyl bromide (particle size 40-63  $\mu\text{m}$ , loading 1.69 mmol/g, specific surface area 470-530  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), chitosan (viscosity < 20 mPa·s (cP), degree of deacetylation > 95% from shrimp exoskeletons, *Pandalus borealis*) and silver nanoparticles (20 nm, 0.02 mg/mL) coated with citrate were purchased respectively from Silicycle (Quebec), Primex (Iceland) and TedPella (USA). All other reagents were bought from Aldrich except sodium

*N*-lauroylsarcosinate (ICN biomedical). Sodium dodecyl sulfate (SDS) was reagent plus grade. Concentrated nitric acid ( $\geq 69\%$  v/v) and hydrogen peroxide ( $\geq 30\%$  v/v) were ultrapur grade whereas other reagents were ACS grade. *N,N*-Dimethylchitosan (DMC) was synthesized according to literature (Verheul *et al.*, 2008). Nanopure water was obtained from a Barnstead nanopure infinity ultrapure water system. Ionic silver comes from the  $\text{AgNO}_3$ . All materials were washed with nitric acid and rinsed with nanopure water before use. Wastewater was collected on June 18, 2013 as a 24h-composite sample from aerated lagoons at Rimouski-Est station (Quebec, Canada). The sample was stored at  $-20^\circ\text{C}$ . Wastewater had  $0.61\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of total matter and  $0.46\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of dissolved matter. The microwave heating was realized with a Mars microwave system from CEM Corporation using MarsXpress<sup>TM</sup> close-vessels. Infrared and Raman spectra were recorded on a Thermo scientific Nicolet iS10 spectrometer with Smart Omni transmission in KBr pellets and on a Thermo scientific DXR Raman Microscope directly on solid, respectively. Elemental analyses were determined using analyzer Costech instruments elemental combustion system 4100. NMR spectra were performed using an Avance III HD 600 MHz NMR from Bruker by NanoQAM (Université du Québec à Montréal). UV-visible spectra were recorded on a Cary 100 Bio UV-Visible spectrophotometer from Varian. ICP-MS measurements were achieved on an Agilent 7500c spectrometer octopole reaction system using argon plasma at 7000 K, autosampler ASX-520 Cetac and software ChemStation v.3.04. Analyses from MP-AES were achieved on an Agilent technologies 4200 MP-AES with nitrogen generator, autosampler ASX-520 Cetac and Microwave Plasma Instrument MP Expert software version 1.5.0.6545. Zeta potential was measured by Malvern zetasizer nano ZS with Malvern Zetasizer software version 7.11. Solutions were placed in disposable capillary cells (DTS1070) of Malvern which were washed with nanopure water, nitric acid 10% (v/v), nanopure water and ethanol. A single measurement with zetasizer had 100 runs in manual mode, the zetasizer took 3 measurements with a delay of 45 sec. Transmission electron microscope (TEM) was recorded on a DeLong Instruments model LVEM5. Before TEM analyses, dried support was ground in an agate mortar and then suspended in dry ethanol. A few drops of solution were placed on a copper grid of 400 mesh covered with a

hexagonal carbon film provided by Ted Pella Inc. (Redding, CA). SEM microscope was a JEOL JSM-6460 LV scanning electron microscope. Dried support were placed on a carbon tape and placed on the sample holder. The uncertainty of zeta potential measurements was estimated using the standard deviation between three data collections. The precision on percentage of sequestration comes in the standard deviation between two independent sequestrations.

**General procedure for the preparation of immobilized DMC on modified silica (example for polymer/silica ratio 1:1)**

A suspension containing DMC (0.30 g), sodium carbonate (0.90 g) and SiliaBond® propyl bromide (0.32 g) was prepared in a mixture of methanol/water (8 mL, 1:9 v/v). In the MarsXpress™ close-vessels, the suspension was heated by microwave at 100°C during 5 min and the temperature was maintained at 100°C during 15 min using a maximum power of 1600 W. The solution was allowed to reach room temperature (rt). The solid was filtered and suspended in a 1 % (v/v) aqueous acetic acid solution (50 mL) during 15-30 min. The solid was filtered and dried at normal atmosphere. A white solid was obtained (0.33 g). The solid was ground to a size of 250 μm. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3430 (OH), 2900 (CH), 1558 (CH<sub>2</sub> def), 1462 (CH<sub>3</sub> def), 1380-1265 (C-N), 1110-1090 (C-O pyranosyl). Raman  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 634, 562 (C-Br).

**General procedure for the N-methylation of immobilized DMC on modified silica (polymer/silica ratio 1:1)**

A suspension containing immobilized DMC (0.30 g), sodium carbonate (0.90 g) in a mixture of methanol/water (8 mL, 1:9 v/v) and iodomethane (3 mL). In the MarsXpress™ close-vessels, the suspension was heated by microwave at 100°C during 5 min and the temperature was maintained at 100°C during 15 min using a maximum power of 1600 W. The solution was allowed to reach rt. The solid was then filtered and dried under normal atmosphere. The yield is quantitative. Degree of quaternization (DQ) of TMC in the protonated form was obtained by comparing the integrals of N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (3.3 ppm), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(3.0 ppm) and CH<sub>3</sub>CO (2.1 ppm) from the <sup>1</sup>H NMR spectrum in D<sub>2</sub>O. DQ of TMC was 47.6%.

$$DQ = \frac{N(\text{CH}_3)_3^+ / 9}{(N(\text{CH}_3)_3^+ / 9) + (N(\text{CH}_3)_2 / 6) + (\text{CH}_3\text{CO} / 3)} \times 100\%$$

A suspension containing TMC (0.30 g), sodium carbonate (0.90 g) and SiliaBond® propyl bromide (0.32 g) in a mixture of methanol/water (8 mL, 1:9 v/v). In the MarsXpress™ close-vessels, the suspension was heated by microwave at 100°C during 5 min and the temperature was maintained at 100°C during 15 min using a maximum power of 1600 W. The solution was allowed to reach rt. The solid was then filtered and dried under normal atmosphere. The solid was ground to a size of 250 μm.

### **Procedure for formation of Ag<sub>2</sub>S nanoparticles**

The synthesis method of Ag<sub>2</sub>S nanoparticle was adapted from Xiang *et al.* (2008) and Brelle *et al.* (1999). Silver nitrate (68 μmol, 11.5 mg) was added to a stirred solution of L-cysteine (68 μmol, 8.2 mg) in 10 mL ethanol. After 15 min, the solution was transferred into a 15 mL Teflon tube. The tube was placed in 120 mL high pressure reactor from Parr instrument. The reactor was heated at 180°C during 10 h after that it was allowed to reach rt. The resulting precipitate was centrifuged at 3000 rpm during 10 min and washed using nanopure water and absolute ethanol several times. The dark precipitate was dried at 60°C during 6 h. The black, dried precipitate was then put into a tube with ethanol and placed in a bath sonicator for 5 min. The solution was decanted for 1 h. The suspension was recovered and evaporated. The Ag<sub>2</sub>S NP mean size of 77.1 ± 56.8 nm was determined by TEM.

### **General procedure of sequestration of silver nanoparticles**

Ag NP solution was prepared by dilution (factor 33x) of the commercial stock solution. In a Falcon tube (15 mL), Ag NP solution (10 mL) and immobilized DMC on silica (0.100 g)

was stirred with a magnetic bar during 4 h. The sequestrations were carried out in duplicate. The suspension was then centrifuged at 1000 x g for 5 min. The supernatant was first collected and the residual solid was filtered (Whatman cellulose filter papers grade 2) and dried under normal atmosphere. The samples were placed in the dark at 4°C until the further analysis steps. IR of immobilized DMC after sequestration  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3430 (OH), 2900 (CH), 1651 (C=O in COOH), 1557 (CH<sub>2</sub> def), 1110-1090 (C-O pyranosyl).

### **Sample preparation prior to ICP-MS and MP-AES analyses**

Dried support (0.100 g), concentrated nitric acid (6 mL) and hydrogen peroxide (1 mL) were mixed in open flasks until the complete gas evolution for at least 2 h. The flasks were closed and heated to 70°C in a hot bath for an additional 2 h. The supernatant (2 mL) was digested in the same way that the support except of the volume of nitric acid which was 4 mL instead of 6 mL. The samples were stored in dark at 4°C until ICP-MS or MP-AES analyses. All analyses were performed with the ICP-MS except the analyses with TMC immobilized, Ag<sub>2</sub>S, Ag NP at 2 and 40°C, NaSH with SDS and SLS that have been made by MP-AES. The detection of <sup>107</sup>Ag was used to measure the total silver in ICP-MS.

## **Results and discussion**

### **Formation of immobilized *N,N*-dimethylchitosan (DMC) on modified silica**

The immobilization of DMC on the modified silica is summarized in Figure 7. The alkyl halide of modified silica reacts with tertiary amine of DMC in a one-step process using microwave. Some tertiary amine groups are converted into quaternary ammonium allowing to chemically bound DMC onto silica propyl bromide. The reaction between DMC and modified silica lead to an insoluble product even in the protonated form whereas the free protonated DMC is soluble under acidic condition. The immobilized DMC was washed with acetic acid solution to remove unbounded DMC. The supported DMC was then characterized by IR and Raman spectroscopy.

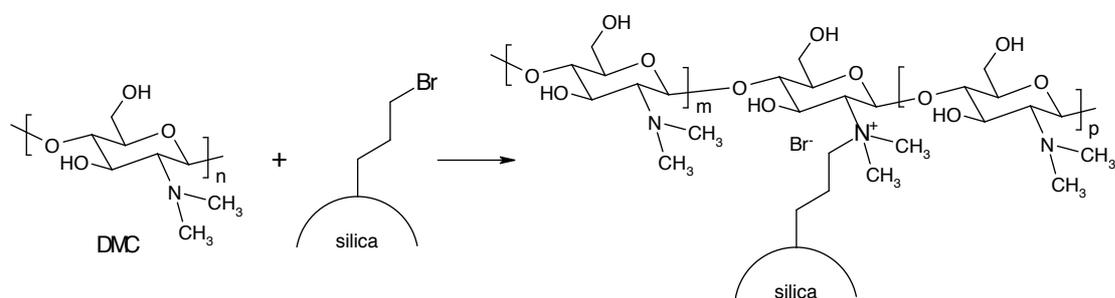


Figure 7. Immobilization of DMC on modified silica

In Figure 8, the IR spectrum of silica propyl bromide shows a broad Si-O stretching at  $1086\text{ cm}^{-1}$ . The IR spectrum of DMC shows bands at  $3423$ ,  $2869$ ,  $1586$ ,  $1455$ ,  $1364$  and  $1019\text{ cm}^{-1}$  representing OH stretching, CH vibrations,  $\text{CH}_2$  deformation,  $\text{CH}_3$  deformations, C-N stretching and C-O stretching, respectively (see supporting information). The IR spectra of immobilized DMC after washing and those of free DMC are similar but the relative intensity of bands is different. The intensity of OH, C-O, C-N stretching are higher for immobilized DMC whereas the  $\text{CH}_2$  deformation band of immobilized polymer is lower. Despite the support was washed to remove unbounded DMC, these bands indicate that DMC was fixed on the modified silica. These differences in infrared spectroscopy indicate that the polymer is immobilized on silica and its surface is covered by DMC.

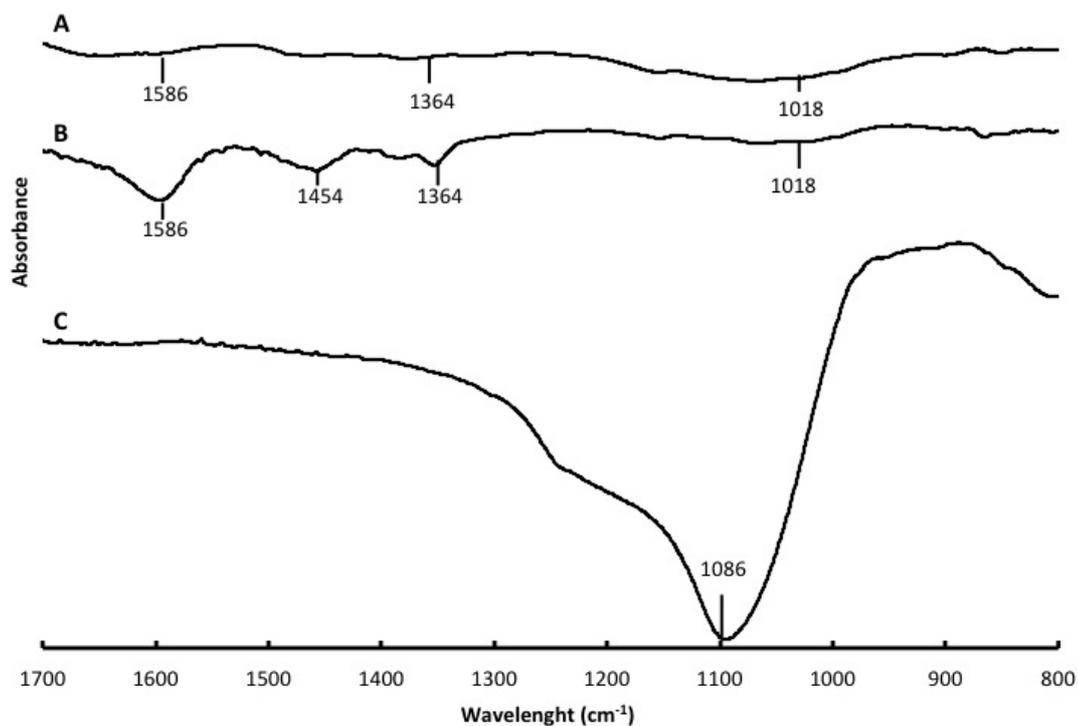


Figure 8. Infrared spectra in the 800-1700  $\text{cm}^{-1}$  region of A) immobilized DMC after wash; B) DMC; C) silica propyl bromide

According to the literature (Socrates, 2011), the C-Br stretching of bromoalkane compounds absorb in Raman at 645-635  $\text{cm}^{-1}$  and 565-555  $\text{cm}^{-1}$  (general stretching zone). In Figure 9, the Raman spectrum of the silica propyl bromide shows C-Br stretching at 634 and 562  $\text{cm}^{-1}$ . These vibrational bands disappeared after the immobilization of DMC. This absence of bands in immobilized DMC spectrum indicates that there was bonding between silica and free DMC. The comparison of Raman spectra of immobilized DMC, free DMC and modified silica shows a new vibrational band at 853  $\text{cm}^{-1}$  for immobilized DMC.

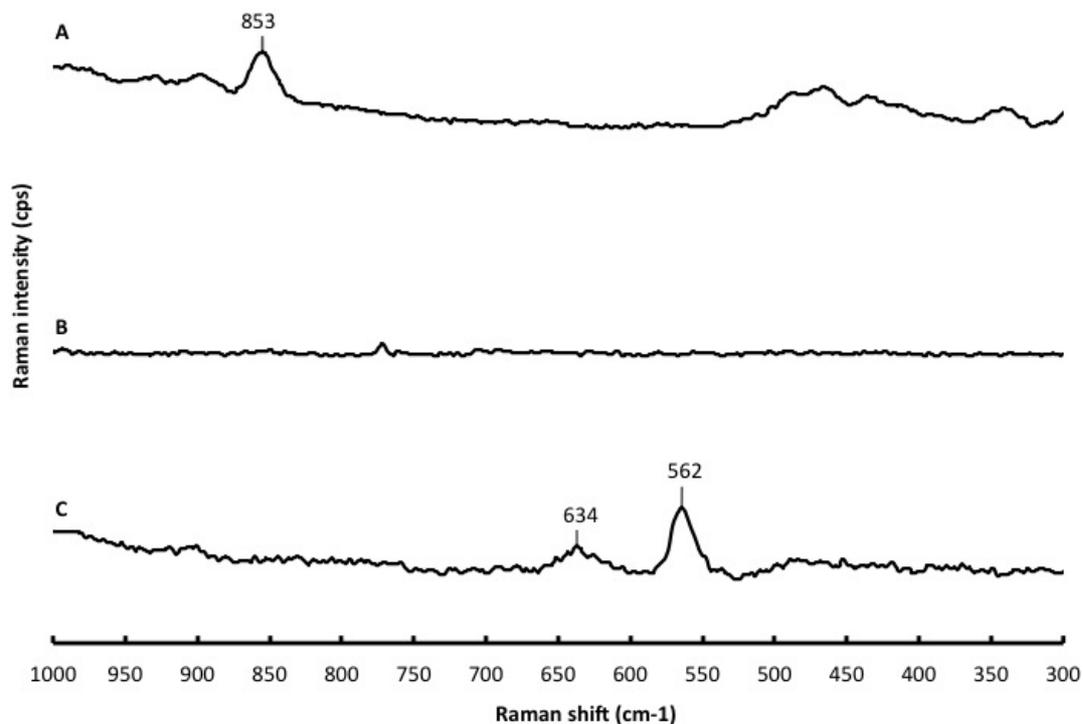


Figure 9. Raman spectra of A) immobilized DMC; B) DMC; C) SiliaBond propyl bromide

With the polymer/silica ratio, the nitrogen/carbon ratio of supports was quite constant inside a variation of 5 %, a small decrease is observed for polymer/silica ratio 2 to 5 (Supporting information). The nitrogen percentage increases until a DMC/silica ratio of 1 and after is relatively constant as well demonstrating that immobilization of DMC on silica is saturated.

### Sequestration of silver nanoparticles

It is possible to qualitatively verify the sequestration of a solution of Ag NP ( $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) by comparing UV-visible spectra before and after sequestration (Figure S4 Supporting

information). The intensity of the absorption band of citrate Ag NP at 400 nm decreases after sequestration and this was explained by the reduction of concentration of Ag NP.

The ICP-MS analysis of the supernatant and immobilized DMC allowed a mass balance of silver content. Different sequestration parameters were evaluated whose influence of sequestration such as time, temperature and different forms of silver that can be found in the waters. These results are shown in Table 3. Table 3 (lines 1-3) shows the percentage of sequestration after 0.5 h, 2 h and 4 h of Ag NP in nanopure water. During the first 30 min, the support sequestered a large proportion (59.9 %) of Ag NP. After that the percentage of sequestration increased with time, but more slightly between 2 h and 4 h to reach around 80 %. For the lower concentration of ionic silver ( $1.34 \text{ mg.L}^{-1}$ ; line 6), the immobilized DMC recovered totally the metal. At higher concentration ( $4.25 \text{ mg.L}^{-1}$ ; line 7), the immobilized DMC sequestered a lower proportion of ionic silver (84.2%) since there must be probable saturation of the immobilized DMC. The maximum sorption capacity of the immobilized DMC at those concentrations was  $10.1 \mu\text{g.g}^{-1}$  for Ag NP and  $0.36 \text{ mg/g}$  for the  $\text{Ag}^+$ . The unbounded electron of nitrogen atoms would be available for the coordination of the ionic silver ( $\text{Ag}^+$ ). Thus, the immobilized DMC sequesters silver despite its form. Ag NP and ionic silver ( $\text{AgNO}_3$ ) are mostly recovered. A support composed of positively charged quaternary trimethylated amines (TMC) was used to verify if it would be more selective for Ag NP. The ionic silver in presence of immobilized TMC (DQ of 47.6%) was sequestered at 28.0% (line 8) and 23.0% of Ag NP for immobilized TMC (line 9). The decrease of sequestration would be explained by the steric hindrance around the cationic charge of the polymer.

In an environment with high concentrations of sulfur, Ag NP can also be transformed into  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Liu et al., 2011). The  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanoparticles of size of  $77.1 \pm 56.8 \text{ nm}$  were synthesized from L-cysteine and silver nitrate. The immobilized DMC sequestered 24.1% of silver sulfide NP (line 10). The sorption capacity of Ag NP was  $0.39 \text{ mg.g}^{-1}$  for nanoparticles of silver sulfide. The zeta potential was used to quantify the nanoparticle charge and provide information on electrostatic interactions (Table 4). The zeta potential of the Ag NP was -7.4

mV (line 11) while the zeta potential of Ag<sub>2</sub>S NP was -6.1 mV. With zeta potential being less negative, the Ag<sub>2</sub>S NP would be more difficultly adsorbed on the immobilized DMC (line 8).

Table 3: Percentage of sequestration of Ag NP, Ag<sup>+</sup> and Ag<sub>2</sub>S by immobilized DMC at different conditions<sup>a)</sup>

Line	Time of sequestration (h)	Parameters	Percentage of sequestration (%)
1	0.5	25°C	59.9 ± 4.1
2	2	25°C	77.7 ± 3.9
3	4	25°C	84.2 ± 5.8
4	4	2°C	3.5 ± 0.2
5	4	40°C	26.9 ± 0.5
6	4	1.34 mg.L <sup>-1</sup> of Ag <sup>+</sup>	100.0 ± 0.0
7	4	4.25 mg.L <sup>-1</sup> of Ag <sup>+</sup>	84.2 ± 4.8
8	4	4.25 mg.L <sup>-1</sup> of Ag <sup>+</sup> ; with immobilized TMC	28.0 ± 8.4
9	4	with immobilized TMC	23.0 ± 1.4
10	4	+ 16.0 mg.L <sup>-1</sup> of Ag <sub>2</sub> S	24.1 ± 9.1

a) Ag NP (120 μg.L<sup>-1</sup>) were added by default excepted in cases where the source of silver is mentioned. Ag<sup>+</sup> was added as silver nitrate.

Table 4. Zeta potential of Ag NP ( $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) by addition of electrolytes

Line	Parameters	Zeta potential of Ag NP (mV)
11	nanopure water	$-7.4 \pm 1.2$
12	$20 \text{ mg.L}^{-1}$ NaSH	$-49.3 \pm 0.8$
13	$35.2 \text{ mg.L}^{-1}$ SDS	$-9.0 \pm 1.3$
14	$20 \text{ mg.L}^{-1}$ NaSH; $8.8 \text{ mg.L}^{-1}$ SDS	$-58.2 \pm 3.1$

Table 5 shows the percentage of sequestration, by the immobilized DMC, increases with presence of hydrosulfide. Utilized hydrosulfide concentrations correspond to the minimum amounts of sulfur found in wastewater according to Hurse and Abeydeera (2002). Hydrosulfide can strongly coordinate silver because it deforms the electronic environment which makes polarizable metal and creates strong covalent bonds (Smith *et al.*, 2002). By coordinating the surface of the Ag NP, the particle becomes strongly negative. Indeed, the zeta potential of the Ag NP was  $-7.4 \text{ mV}$  (line 11) while the potential zeta of Ag NP with hydrosulfide was  $-49.3 \text{ mV}$  (line 12). This strong negative charge promotes electrostatic interactions with the cationic polymer.

Table 5. Percentage of sequestration of Ag NP ( $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) with addition of NaSH

Line	NaSH concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Molar ratio NaSH/Ag NP	Percentage of sequestration (%)
15	0	0	$84.2 \pm 4.8$
16	20	0.2	$99.5 \pm 0.2$
17	100	1.0	$100.0 \pm 0.0$
18	200	2.0	$99.6 \pm 0.6$

Sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyl alcohol are surfactants commonly used in consumer products, which are found in municipal wastewater (Eriksson *et al.*, 2002). SDS concentrations utilized in experiments were maximum and minimum values found in wastewater influent in the USA according to Knepper *et al.* (2003). The solubility of cetyl alcohol limits the concentration. In the presence of SDS, an anionic surfactant (Table 6, lines 19-21), the percentage of sequestration of Ag NP decreases to around 20%. In the presence of sodium *N*-lauroylsarcosinate (SLS), another anionic surfactant (line 22), the percentage of sequestration decreases to 2.7%. The zeta potential of the Ag NP was -7.4 mV (line 11) while the potential zeta with addition of SDS was -9.0 mV (line 13). The charge on the surface does not change within precision. Surfactants, due to their partial charge (SLS -1/2 and SDS -1/3 per oxygen atom), would replace the citrate ion and would increase the hydrophobicity of Ag NP. The partial charge of SLS being greater than SDS would coordinate more Ag NP and replace more the citrate ion, hence the lower sequestration by addition of SLS. Highly hydrophobic species could reduce sequestration. In the presence of cetyl alcohol, a non-ionic surfactant (lines 25-26), the percentage of sequestration became at around 2.4% and 5.9%. The same phenomenon of change in hydrophobicity would occur with cetyl alcohol. Ag NP behavior in wastewater would be

changed. In the presence of both SDS and sulfide NaSH, the DMC sequestered 6% of Ag NP (line 23). In this case, the zeta potential was -58.2 mV (line 14). The particle would be strongly negative as well as being very hydrophobic what would prevent sequestration by DMC.

Table 6: Percentage of sequestration of Ag NP by immobilized DMC at different conditions<sup>a)</sup> after 4 h

Line	Parameters	Percentage of sequestration (%)
19	3.6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ SDS	27.0 $\pm$ 1.4
20	8.8 $\text{mg.L}^{-1}$ SDS	21.6 $\pm$ 7.9
21	35.2 $\text{mg.L}^{-1}$ SDS	23.5 $\pm$ 3.3
22	11.8 $\text{mg.L}^{-1}$ SLS	2.7 $\pm$ 0.6
23	8.8 $\text{mg.L}^{-1}$ SDS; 20 $\text{mg.L}^{-1}$ NaSH	6.0 $\pm$ 0.8
24	20 $\text{mg.L}^{-1}$ NaSH; 8.8 $\text{mg.L}^{-1}$ SDS	6.4 $\pm$ 0.6
25	0.335 $\mu\text{g.L}^{-1}$ cetyl alcohol	2.4 $\pm$ 0.5
26	1.34 $\mu\text{g.L}^{-1}$ cetyl alcohol	5.9 $\pm$ 0,1

a) Ag NP concentration was 120  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

The sequestration percentage reached very high values around 99-100% (Table 5, lines 16-18) for solution containing sodium hydrosulfide and decreased to 90.7% (line 27) by addition of 10% wastewater. Wastewater contains compounds like sulfur and organic matter leading to a decrease of sequestration (Table 7, lines 27-29). A solution composed of

50% wastewater gave a sequestration of 84.6% (line 28) while a solution of 97% wastewater had a percentage of sequestration of 51.7% by immobilized DMC (line 29). In the absence of suspended matter, wastewater previously filtered through GF/F 0.7  $\mu\text{m}$ , the percentage of sequestration was 27.4% (line 30). The organic matter is known to form complexes with silver (Smith *et al.*, 2002). The presence of humic substances stabilizes Ag NP by covering them that reduced agglomeration or sedimentation (Cumberland and Lead, 2009). The lower electrostatic charge will decrease interaction with polymer as observed in the presence of organic matter. Yang *et al.* (2013) indicated that Ag NP associate with biosolids. The suspended matter agglomerates a part of Ag NP (Chinnapongse *et al.*, 2011) and this matter is recovered by the immobilized DMC.

Table 7. Percentage of sequestration of Ag NP ( $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) by immobilized DMC in wastewater after 4 h

Line	Composition of aqueous solutions	Percentage of sequestration (%)
27	10% wastewater	$90.7 \pm 0.2$
28	50% wastewater	$84.6 \pm 7.6$
29	97% wastewater	$51.7 \pm 6.7$
30	97% wastewater filtered GF/F 0.7 $\mu\text{m}$	$27.4 \pm 5.8$

### Characterization of immobilized DMC after sequestration of Ag NP

Figure 10 shows the infrared spectra of immobilized DMC before and after sequestration of citrate coated Ag NP. Figure 10A (after sequestration) shows a band at  $1558 \text{ cm}^{-1}$  associated to carboxylate asymmetric elongation of citrate carbonyl on Ag NP (Wulandari

*et al.*, 2014) while figure 10B (before sequestration) does not have any band in this region. The presence of C=O stretching in Figure 10A (after sequestration) indicates that Ag NP were sequestered by the immobilized DMC.

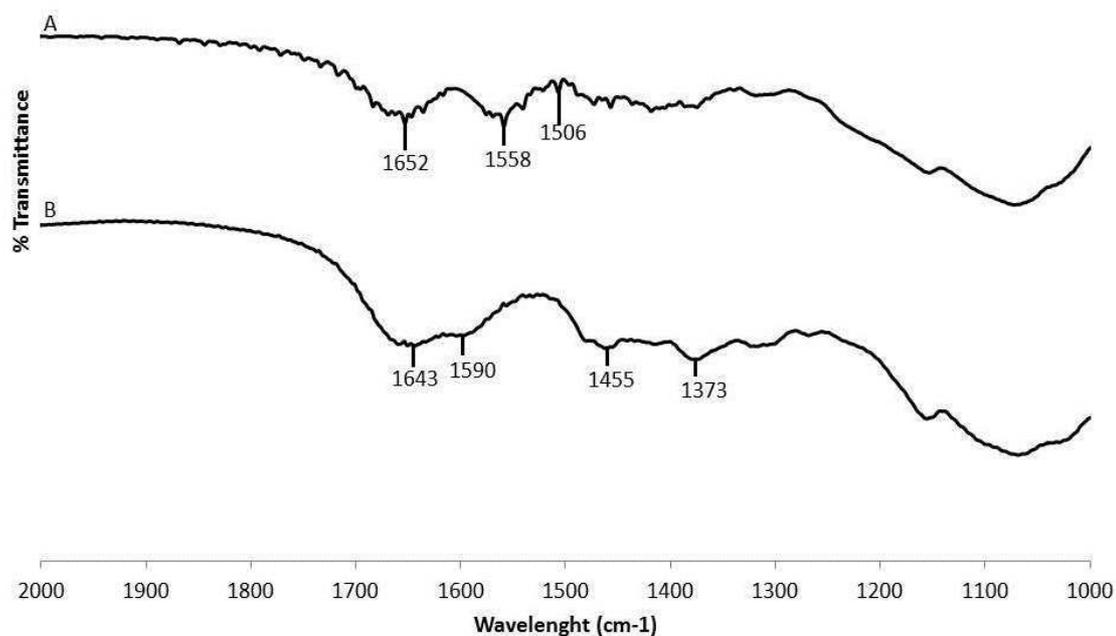


Figure 10. Infrared spectra of A) immobilized DMC after sequestration; B) immobilized DMC

SEM and TEM allow visualizing certain structures like the size and morphology. Figure 11 shows SEM images (Fig. 11A) of the immobilized DMC after sequestration in water. There are no observable structural differences in SEM between the silica (not shown) and immobilized DMC. Thus, the silica would have a homogeneous covering of DMC, which is coherent with the IR spectrum (Fig. 8). SEM images show that the immobilized DMC is porous. In Figure 11B, the black dots represent Ag NP of 20 nm size while the light gray shape without distinct outline would be organic matter (DMC or citrate).

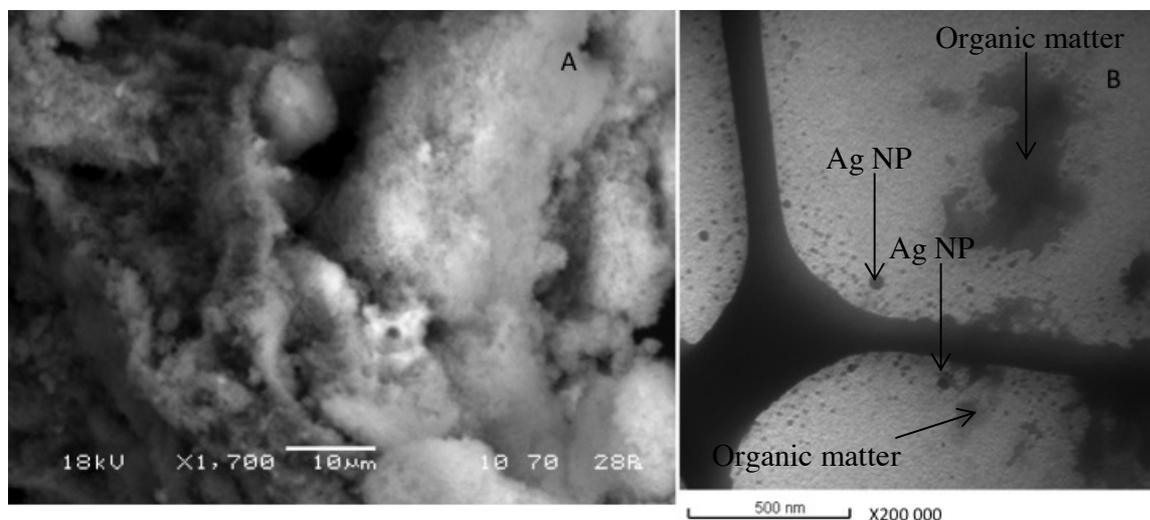


Figure 11. A) Scanning electron microscope (SEM) images, B) Transmission electron microscope (TEM) images of immobilized DMC after sequestration with Ag NP

The average diameter of Ag NP and their size distribution can be determined with TEM. In the stock solution, citrate coated Ag NP does not agglomerate (Fig. 12A), Ag NP are monodisperse with an average diameter of 22.1 nm (Fig. 13A). Adding NaSH, a part of Ag NP agglomerates while the other part remains in monomeric form (Fig. 12C and D). These forms of Ag NP were monodispersed with an average diameter of 20.4 nm (Fig. 13C). After sequestration in nanopure water (Fig. 11C) or NaSH solution (Fig. 12B), the Ag NP appeared with defined size without agglomeration. However they are polydispersed with size ranges of 15 nm, 22-29 nm, 44 nm and 59-88 nm, resulting in an average diameter of 39.8 nm (Fig. 13B). After sequestration in NaSH solution, the range was between 42 and 44 nm and another at 20-24 nm, with an average diameter of 35.9 nm (Fig. 13D). During sequestration, citrate binds the DMC. The DMC counter ion (acetate ion) could take the place of the citrate. Thus, Ag NP would be less stable and will agglomerate

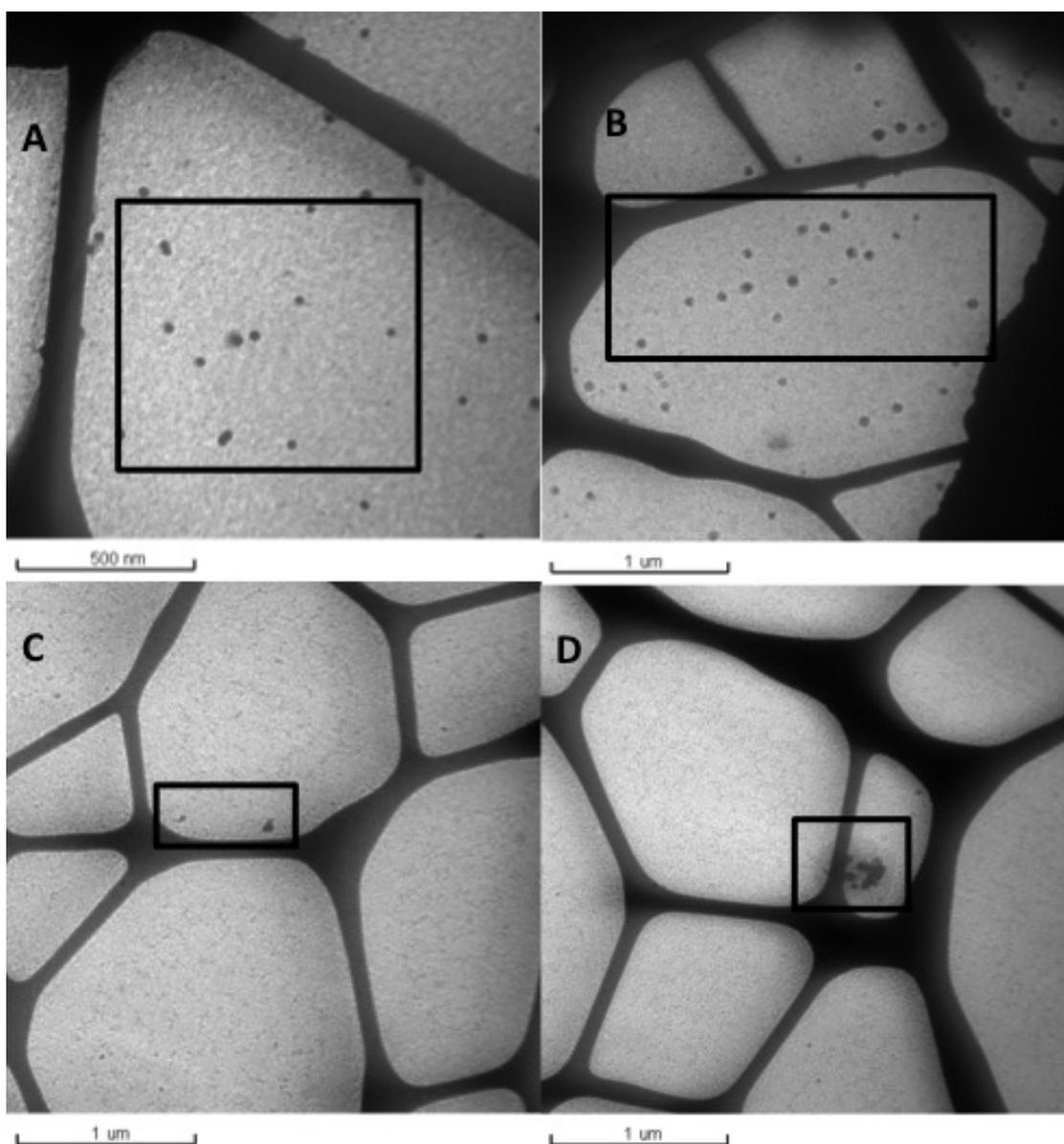
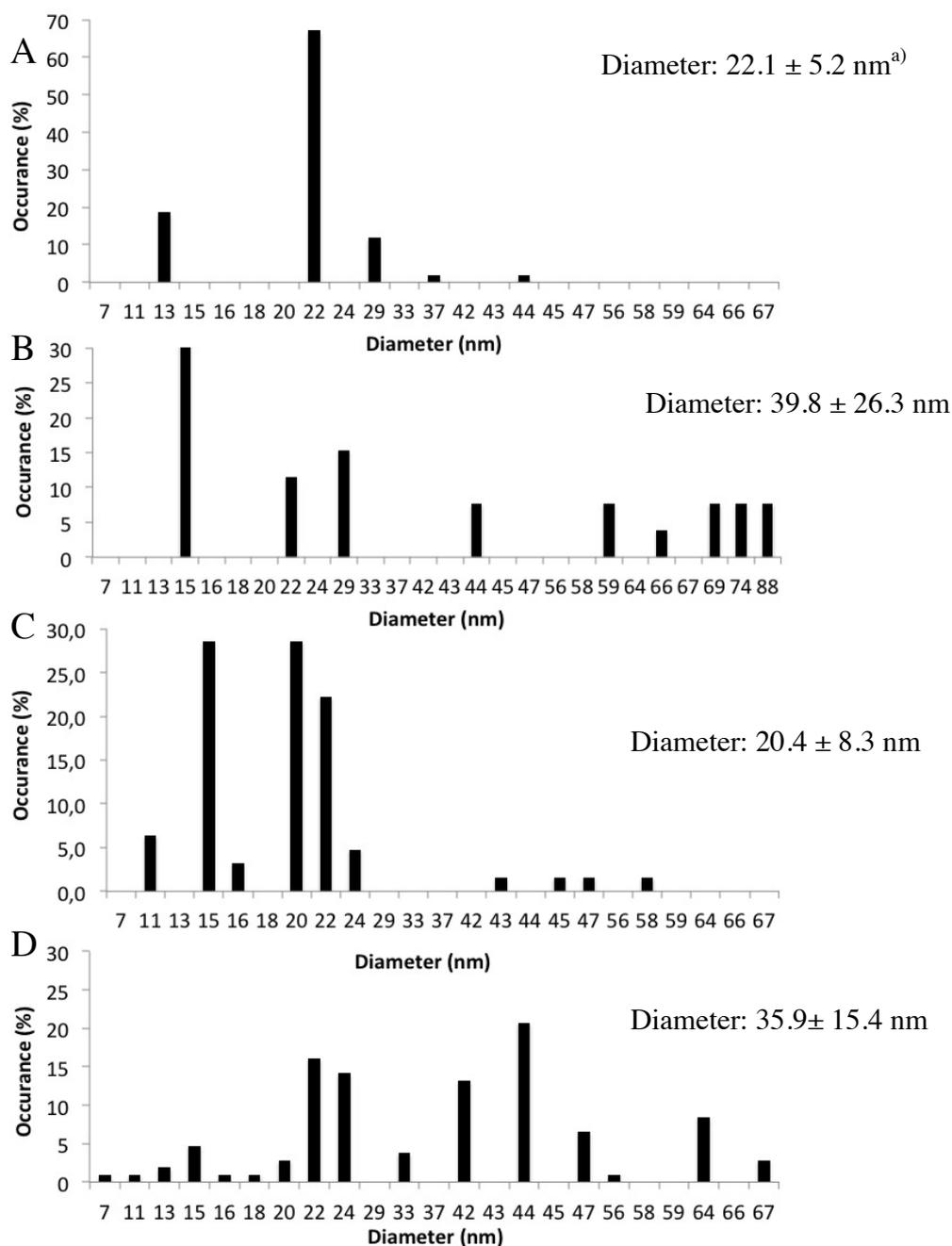


Figure 12. TEM images of A) Ag NP citrate; B) Ag NP citrate with NaSH in molar ratio NaSH/Ag NP 0.2:1 immobilized; C) and D) Ag NP citrate with NaSH in molar ratio NaSH/Ag NP 0.2:1



a) average  $\pm$  standard deviation

Figure 13. Particle size distribution (n=100) from TEM image of A) Ag NP before sequestration; B) Ag NP after sequestration; C) Ag NP with NaSH before sequestration; D) Ag NP with NaSH after sequestration

## Energy

By varying the temperature during sequestration, it was possible to determine the activation energy from the Arrhenius relationship. A plot of  $1/T$  according to the natural logarithm of the first order rate constant is performed. The slope of the line corresponds to the activation energy divided by the gas constant ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). The activation energy was  $803 \text{ J.mol}^{-1}$ . The immobilized DMC sequesters 3.5% at 275 K, 84.2% at 298 K and 26.9% at 313 K (Table 3, lines 3-5). Sequestration was largely affected by temperature where the best sequestration was obtained at 25°C. At 2°C, the activation energy is not completely attained and a low amount of Ag NP is sequestered by the immobilized DMC. This energy is achieved at room temperature. Thus, environmental samples could be handled on site. At 40°C, the activation energy is reached and environmental temperature increases the molecular motion.

The increase of temperature in the reaction medium would result in competitive reactions which explain the low percentage of sequestration. When modifying the order of addition between NaSH and SDS, the percentage of sequestration of Ag NP is similar, 6.0% when SDS (Table 6, line 23) is added first compared to 6.4% when NaSH (line 24) is first. This phenomenon indicates that the process is reversible and that there is competition between anions.

## Conclusion

The synthesis of immobilized DMC on silica meets some principles of green chemistry (Galuszkaa et al., 2013 and Anastas and Warner, 2000), for example, by using renewable products and microwave techniques. Ag NP are retained in the immobilized DMC by electrostatic interactions. When Ag NP are highly negatively charged, for example by

addition of NaSH, interactions are higher and thus the sorption efficiency increases. Sequestrations are also strongly dependent of hydrophobicity of Ag NP coming from surfactants or organic matter that would decrease the electrostatic interactions with Ag NP and lower the sorption efficiency as well. In a more complex environment, many factors probably influence the interactions between Ag NP and immobilized DMC resulting in lower sorption capacity.

Immobilized polysaccharides as chitosan derivatives could serve as a promising approach for retrieving or removing such emerging pollutant and heavy metals due to the chelation of the nitrogen atom. The immobilized DMC can be used on large volume samples for low metallic pollutant concentrations. Sequestration optimizations should be carried out to increase selectivity and sensitivity of the method for potential number of uses.

## **CHAPITRE 2**

### **IMPACT DES COAGULANTS**

#### **2.1 Résumé**

Dans les systèmes de traitement des eaux usées, des coagulants-floculants sont utilisés dans le but de précipiter les colloïdes. Ces composés réduisent la charge électrique à la surface des colloïdes. Cette réduction de charge favorise l'agglomération des particules et leur récupération. Le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, les ions métalliques sont de charges positives, récupèrent respectivement, 73,2 et 91,5% des NP Ag citrate en absence de DMC immobilisé. La neutralisation de la charge des NP Ag permet l'agglomération des particules entre-elles. En présence de DMC immobilisé, les taux de séquestrations sont similaires.

Les résultats de séquestration des NP Ag en présence de sulfate d'aluminium et de chlorure ferrique ne se retrouvent pas dans le précédent article puisqu'ils ne sont pas utilisés dans tous les types de traitements des eaux usées, par exemple les eaux usées industrielles. Leur utilisation dépendra de la concentration en particules en suspension et leur surface ainsi que de la concentration en phosphates. Des études sont faites afin de trouver des alternatives aux sels métalliques dans le traitement des eaux usées résidentielles.

## **2.2 Impact du sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique dans la séquestration de NP Ag par du DMC immobilisé**

### **2.2.1 Introduction**

Dans le traitement des eaux usées, des coagulants-floculants sont utilisés afin de retirer les colloïdes. Ce sont des particules mesurant entre 1 et 0,001 mm (Luoma, 2008) qui possèdent généralement une charge négative et ne s'agglomèrent pas (Correia *et al.*, 2005 et Sigg *et al.*, 2006). La répulsion électrostatique et l'attraction de Van der Waals entraînent la stabilité de la particule en suspension (Correia *et al.*, 2005). L'utilisation de coagulants (réactifs chimiques) permet la déstabilisation de la suspension et son agglomération. Les réactifs chimiques s'adsorbent à la surface et réduisent la charge électrique (Correia *et al.*, 2005 et Sigg *et al.*, 2006). La concentration de ces réactifs dépendra de la quantité de particules en suspension et de leur surface. Ces sels peuvent également être utilisés dans l'élimination des phosphates (Sigg *et al.*, 2006). Les sels métalliques (fer(III) et aluminium(III)) sont couramment utilisés comme agents de coagulation. Ajoutés à l'eau à pH entre 7 et 9, les sels s'hydrolysent et forment des hydroxydes métalliques de charges positives qui seront adsorbés et changeront la charge électrique à la surface des particules en suspension (Sigg *et al.*, 2006).

### **2.2.2 Partie expérimentale**

La synthèse du support, la séquestration et l'analyse en ICP-MS et MP-AES sont identiques à la section 1.2.2. Dans le cas des tests effectués en absence de DMC immobilisé, l'échantillon a subi une décantation et non une centrifugation. Le surnageant a été récupéré en majorité et la partie restante, avec la matière en suspension, n'a pas été filtrée. Le sulfate d'aluminium octadécahydraté ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) et le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) sont de grade ACS.

### 2.2.3 Résultats et discussion

Dans le précédent chapitre, les tests de séquestration ont montré que le support récupère 84,2% des NP Ag dans un milieu simple et que lorsque la nanoparticule devient fortement négative, le DMC immobilisé récupère l'intégralité des NP Ag. Dans ce chapitre, des tests de séquestration de NP Ag avec le support et des sels métalliques, sulfate d'aluminium et chlorure ferrique, ont été effectués. Les résultats de séquestration avec le DMC immobilisé dans une solution composée de sulfate d'aluminium et de NP Ag donnent des pourcentages de récupération entre 72 et 82% (tableau 8, lignes 1 et 2). Les résultats de séquestration avec la solution de chlorure ferrique et de NP Ag montrent un pourcentage de récupération entre 85 et 93% (tableau 8, lignes 4 et 5). Afin de visualiser l'influence réelle des coagulants, des tests de séquestration ont été réalisés en utilisant des solutions composées de sels métalliques et de NP Ag dans de l'eau usée non filtrée. Dans ce cas, le DMC immobilisé n'a pas été utilisé. Les résultats montrent que le sulfate d'aluminium récupère 73,2% des NP Ag (tableau 8, ligne 3) et que le chlorure ferrique récupère 91,5% des NP Ag (tableau 8, ligne 6). Sun *et al.* (2013) explique que les produits d'hydrolyse de l'aluminium et du fer cationiques s'adsorbent à la surface des NP Ag et déstabilisent cette dernière. La neutralisation de la charge contribue, en partie, à la récupération des NP Ag dans la solution tandis que l'augmentation de la charge négative (chapitre 1, page 36) contribue à accroître le pourcentage de séquestration. Ses résultats montrent que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique éliminent les NP Ag. L'utilisation de DMC immobilisé en présence de cations métalliques n'aiderait pas la récupération des NP Ag dans les eaux usées.

Tableau 8 : Pourcentage de séquestration des NP Ag par le DMC immobilisé après 4 heures dans différentes conditions<sup>a)</sup>

Ligne	Paramètres	Pourcentage de séquestration (%)
1	206,4 mg/L sulfate d'aluminium	72,4 ± 1,1
2	516 mg/L sulfate d'aluminium	81,9 ± 9,7
3	206,4 mg/L sulfate d'aluminium ; 97% eau usée; sans DMC immobilisé	73,2 ± 0,9
4	206,4 mg/L FeCl <sub>3</sub>	92,9 ± 1,7
5	516 mg/L FeCl <sub>3</sub>	85,2 ± 1,0
6	206,4 mg/L FeCl <sub>3</sub> ; 97% eau usée; sans DMC immobilisé	91,5 ± 2,4

a) La concentration des NP Ag était de 120 µg/L.

#### 2.2.4 Conclusion

Les tests de séquestration des NP Ag avec du sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique en présence et en absence du DMC immobilisé montrent que ces composés viennent neutraliser la charge des surfaces des NP Ag. Cette neutralisation permet au NP Ag de s'agglomérer et de sédimenter. Les NP Ag citrate sont éliminés en grande partie des eaux usées par les traitements conventionnels de par la neutralisation de leur charge de surface. Les cations métalliques n'ont aucune influence sur la séquestration des NP Ag par le DMC immobilisé de par leur mécanisme d'action. Le support est une alternative à l'enlèvement des NP Ag dans les systèmes de traitements voulant réduire l'utilisation de

sels métalliques. De plus, il peut être utilisé dans les traitements des eaux industrielles qui ont peu de phosphates ou colloïdes.



## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'utilisation croissante des NP Ag dans les différents produits de consommation, dans l'industrie alimentaire, le domaine biomédical et les biosenseurs impliquent le développement de techniques permettant la récupération de ce polluant. Ces techniques limiteront l'apport de NP Ag dans le milieu aquatique et leur exposition aux organismes.

L'étude avait pour but de développer un support, composé de silice fonctionnalisée et de dérivés de chitosane, capable de concentrer les NP Ag dans un milieu aqueux complexe riche en soufre et en matière organique. Le premier objectif spécifique était de développer un support ayant une plus grande attractivité pour la forme nanoparticulaire de l'argent comparativement à la forme dissoute ou colloïdale. Les techniques de synthèse utilisées dans un tel cas, se font en plus de trois étapes et nécessitent plusieurs jours de synthèse et l'utilisation de nombreux produits (Kuchеров *et al.*, 2003, Li *et al.*, 2007 et Shi *et al.*, 2003). Dans cette étude, la synthèse du support a été réalisée dans un four à micro-onde. En une étape, le groupement azoté, présent sur le dérivé de chitosane, s'est lié sur la chaîne alkyle de la silice fonctionnalisée par substitution avec le brome. Le lavage à l'eau acidifiée permet de protoner le polymère et ainsi de le rendre soluble dans un milieu aqueux neutre.

Les spectres IR et Raman ont permis de vérifier la synthèse du polymère immobilisé après lavages à l'eau acidifiée. Les bandes IR spécifiques des groupements fonctionnels montrent que le dérivé de chitosane recouvre la silice fonctionnalisée. La spectroscopie IR indique que le support est fait d'un noyau de silice et d'un recouvrement de polymère. La disparition des bandes Raman, sur le polymère immobilisé, associées à la liaison carbone-brome révèle qu'il y a eu liaison entre le groupement azoté et la chaîne alkyle.

La séquestration a été démontrée, au niveau qualitatif, par spectroscopies UV-vis et IR. De plus, la spectroscopie IR du support après séquestration dévoile la présence d'une bande caractéristique pour l'élongation carbone-oxygène ( $1558\text{ cm}^{-1}$ ) présente dans le

citrate (Wulandari *et al.*, 2015). La microscopie MET du support, après séquestration, montre la présence de NP Ag et de matière organique. La microscopie MEB, quant à elle, indique que le support est poreux. Les analyses quantitatives en ICP-MS déterminent qu'une séquestration de 4 h, dans l'eau nanopure et à température ambiante, récupèrent 84,2 % d'une solution de NP Ag. L'hypothèse de cet objectif était que le support développé présenterait une sélectivité pour les NP Ag. Les NP Ag sont retenues par attraction électrostatique. Les résultats révèlent que le support récupère les NP Ag à 84 % ainsi que les l'argent ionique en totalité à faible concentration. Le support est donc en mesure de récupérer l'argent sans différenciation de forme. Il y aurait d'autres mécanismes responsables dans la liaison de l'argent avec le polymère.

Le second objectif spécifique était de déterminer l'influence des sulfures et de la matière organique, présente dans les eaux usées sous formes dissoutes et en suspension, sur la séquestration des NP Ag par les supports. Les résultats indiquent qu'une solution aqueuse additionnée uniquement de NaSH favorise la séquestration en rendant les NP Ag fortement négatives. La séquestration passe de 84,2 % en absence de NaSH à 100 % en présence de NaSH. Le potentiel zéta, la charge à la surface de la NP Ag, est de -49,3 mV en présence de NaSH alors qu'en l'absence de NaSH elle est de -7,4 mV. Tel qu'indiqué par Smith *et al.* (2002), l'hydrosulfide ( $\text{SH}^-$ ) coordonne fortement l'argent puisqu'il y a déformation de l'environnement électronique. La coordination à la surface des NP Ag rendrait la particule fortement négative tel que démontré par la mesure du potentiel zéta. L'imagerie MET montre une faible agglomération ou un faible changement de tailles des NP Ag en présence de NaSH. La charge négative à la surface de la NP Ag serait responsable de sa liaison sur le polymère via les interactions électrostatiques et non le changement de structures par le changement de milieu. De plus, les images MET du support après séquestration souligne la présence d'un grand nombre de NP Ag séquestrées.

Lorsque le milieu est composé d'eau usée contenant des matières organiques et du soufre, le pourcentage de séquestration diminue. Un milieu composé à 10% d'eau usée a un pourcentage de séquestration de 90,7 % alors qu'une solution à 97 % d'eau usée obtient une séquestration 51,7 % des NP Ag. En présence d'une solution composée à 97 % d'eau

usée filtrée à 0,7  $\mu\text{m}$ , le support récupère 27,4 % de NP Ag. La matière organique dissoute (substances humiques) stabilise les NP Ag et réduit l'agglomération ou la sédimentation (Cumberland et Lead, 2009). Un recouvrement de matière organique sur les NP Ag diminue la charge électrostatique et la séquestration des NP Ag par le support. La matière en suspension affecte la séquestration puisque les NP Ag se lient sur la matière (Chinnapong et al., 2011), laquelle est récupérée par le support. Le mélange de matière dissoute et en suspension donne un pourcentage supérieur de séquestration comparativement à celui d'une solution contenant uniquement de la matière dissoute. L'hypothèse était qu'un milieu contenant du soufre et de la matière organique diminuerait la séquestration des NP Ag par le support et les résultats obtenus montrent une telle diminution.

Le dernier objectif spécifique était de déterminer l'influence des surfactants et des coagulants-floculants – réactifs utilisés dans le traitement des eaux usées - sur la séquestration des NP Ag par le polymère immobilisé. Les résultats de séquestration avec les surfactants ioniques et neutre montrent une diminution de la séquestration des NP Ag. La séquestration passe de 84,2%, en absence de surfactant, à des valeurs en dessous de 20% selon le surfactant étudié. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de l'hydrophobicité des NP Ag. Une augmentation d'hydrophobicité diminue la séquestration des NP Ag par le polymère immobilisé. Les surfactants remplacent le citrate présent sur les NP Ag. Le nouveau recouvrement des NP Ag rend la particule plus hydrophobe. Dans le cas des coagulants-floculants, les tests de séquestration montrent que les NP Ag citrate seraient récupérées par les cations métalliques. Les cations métalliques neutraliseraient la charge à la surface des NP Ag. Ainsi, les coagulants-floculants n'ont aucune influence sur le support de par leur mécanisme d'action. Ils éliminent les NP Ag puisqu'ils permettaient l'agglomération de la particule et modifient la structure de celle-ci.

Le support développé offre de nombreux avantages. La méthode de synthèse du support, utilisation du micro-onde, est réalisée en tenant compte des principes de la chimie verte, soit l'utilisation d'un nombre plus faible de produits, l'utilisation de ressources renouvelables, la faible génération de déchets ou d'auxiliaire réactionnel et la réduction

d'énergie requise (Galuskaa *et al.*, 2013 et Anastas et Warner, 2000). Le chauffage par micro-ondes est une méthode de chauffage verte utilisé industriellement dans la fabrication de matériaux (Gabriel *et al.*, 1998). La synthèse chimique assistée par les micro-ondes de composés organiques et inorganiques présente de nombreux avantages dont la capacité à atteindre une température plus élevée, une accélération des réactions chimiques, un temps de réaction plus court ainsi qu'un meilleur rendement de réaction (Fukaya *et al.*, 2011 et Gabriel *et al.*, 1998). Le support permet de récupérer des NP Ag à de faibles concentrations, et ce, en utilisant de faibles quantités de support. Ainsi, la technique peut être utilisée sur de grands volumes d'échantillon. De par les résultats de séquestration avec l'argent ionique et les NP Ag, le support peut être utilisé dans le traitement des eaux contenant de l'argent, peu importe ces deux formes.

Des travaux d'optimisation devront, toutefois, être effectués au niveau de la sélectivité du support pour les NP Ag et de son efficacité à de faibles concentrations afin d'augmenter le nombre d'usages potentiels. Puisque les métaux cationiques se lient au doublet électronique libre du groupement amine du chitosane, il serait prometteur de réaliser des études de séquestration du support avec d'autres métaux polluants.

## ANNEXES

Supporting Information :

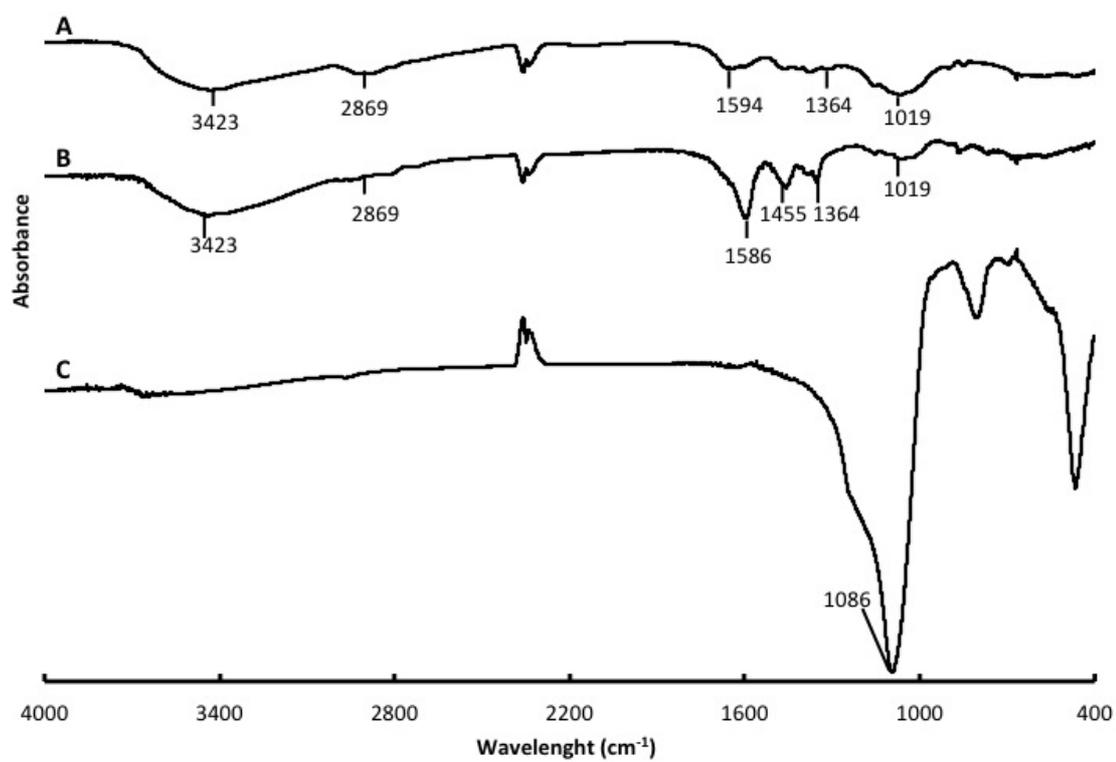


Figure S1. Infrared spectra of immobilized DMC after wash (A); *N,N*-dimethylchitosan (B); SiliaBond® Propyl Bromide (C).

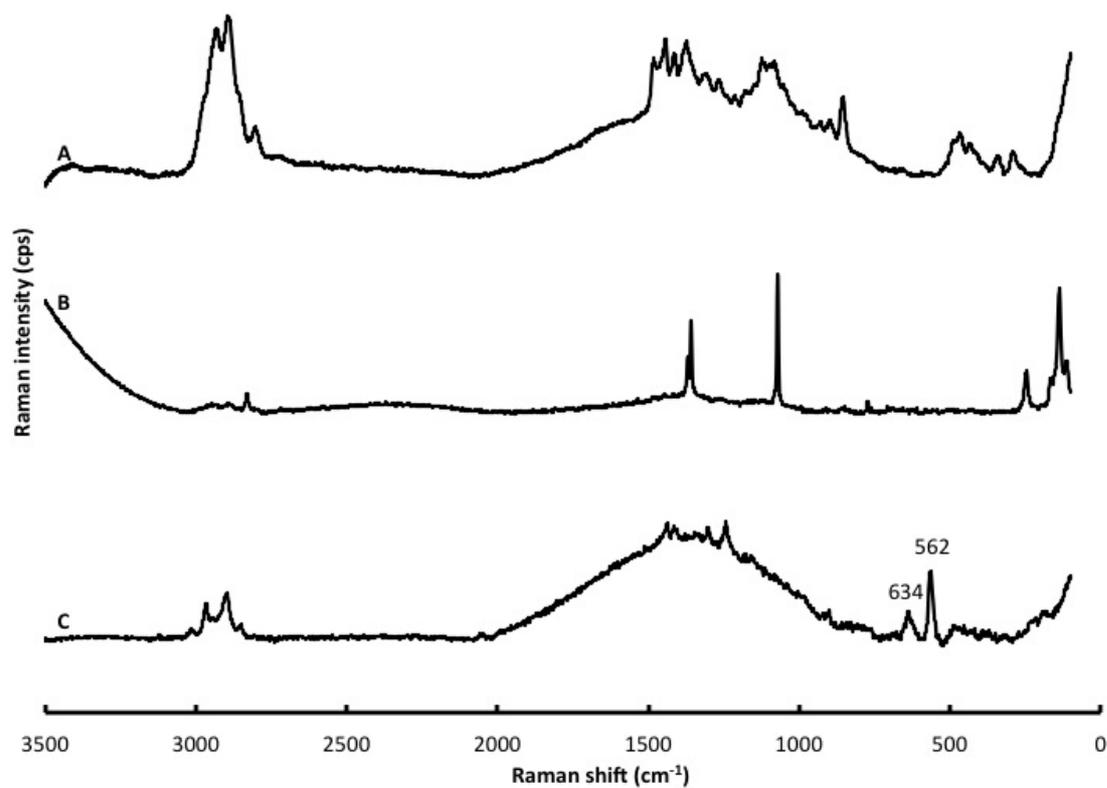


Figure S2. Raman spectra of immobilized DMC (A); *N,N*-dimethylchitosan (B); SiliaBond® propyl bromide (C).

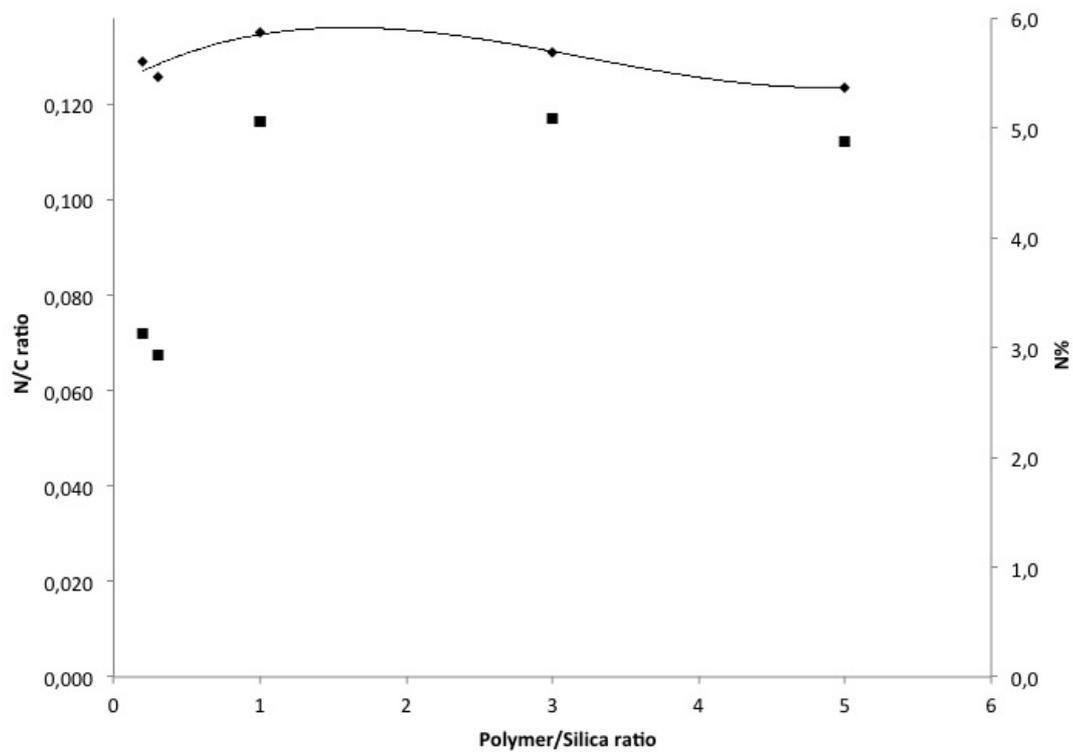


Figure S3. Nitrogen/carbon ratio (◆) and nitrogen percentage (■) of immobilized DMC on modified silica with the variation of the polymer/silica ratio

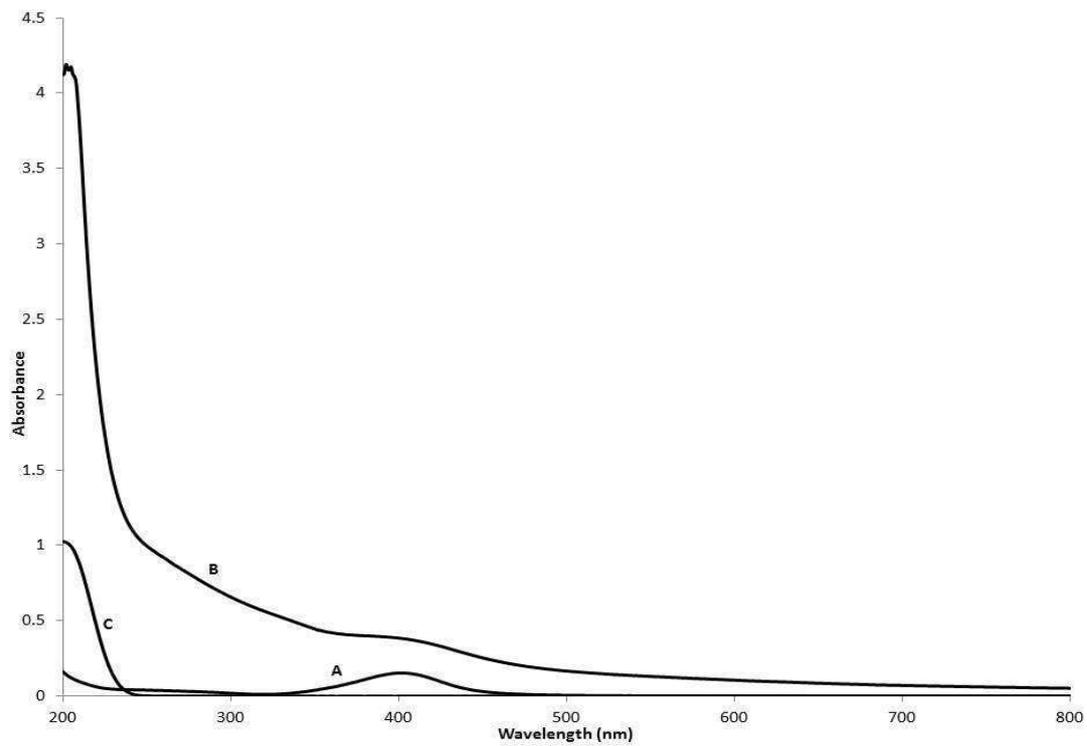


Figure S4. Ultraviolet-visible spectra of a solution of A) citrate Ag NP; B) supernatant after sequestration; C) acetic acid.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abou, El-Nour, K.M.M., A. Eftaiha, A. Al-Warthan et R.A.A Ammar, 2010. Synthesis and applications of silver nanoparticles, Arab. J. Chem., 3: 135-140.
- Ahamed, M., M.S. AlShalhi et M.J.K. Siddiqui, 2010. Silver nanoparticle applications and human health, Clin. Chim. Acta, 411: 1841-1848.
- Al-Sid-Cheikh, M., C. Rouleau et E. Pelletier, 2013. Tissue distribution and kinetics of dissolved and nanoparticulate silver in Iceland scallop (*Chlamys islandica*), Mar. Environ. Res., 86: 21-28.
- Anastas, P. et J.C. Warner, 2000. Green chemistry: theory and practice, Oxford University press, New York, 135 p.
- Benn, T.M. et P. Westerhoff, 2008. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics, Environ. Sci. Technol., 42: 4133-4139.
- Blaser, S.A, M. Scheringer, M. MacLeod et K. Hungerbühler, 2008. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles, Sci. Total Environ., 390: 396-409.
- Brelle, M.C., J.Z. Zhang, L. Nguyen et R.K. Mehra, 1999. Synthesis and ultrafast study of cysteine-and glutathione-capped Ag<sub>2</sub>S semiconductor colloidal nanoparticles, J. Phys. Chem. A, 103: 10194-10201.
- Buchmeiser, M.R., 2003. Polymeric materials in organic synthesis and catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 585 p.
- Buffet, P.-E., A. Zalouk-Vergnoux, A. Châtel, B. Berthet, I. Métais, H. Perrein-Ettajani, L. Poirier, A. Kuna-Acosta, H. Thomas-Guyon, C. Risso-de Faverney, M. Guibbolini, D. Gilliland, E. Valsami-Jones et C. Mouneyrac, 2014. A marine mesocosm study on the environmental fate of silver nanoparticles and toxicity effects on two endobenthic species: The ragworm *Hediste diversicolor* and the bivalve mollusc *Scrobicularia plana*, Sci. Total Environ., 470-471: 1151-1159.
- Chao, J., J. Liu, S. Yu, Y. Feng, Z. Tan, R. Liu et Y. Yin, 2011. Speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation, Anal. Chem., 83: 6875-6882.

- Chinnapongse, S.L., R.I. MacCupsie et V.A. Hackley, 2011. Persistence of singly dispersed silver nanoparticles in natural freshwaters, synthetic seawater, and simulated estuarine waters, *Sci. Total. Environ.*, 409: 2443-2450.
- Chou, K.-S. et C.-Y. Ren, 2000. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method, *Mater. Chem. Phys.*, 64: 241-246.
- Chou, K.-S. et Y.-S. Lai, 2004. Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids, *Mater. Chem. Phys.*, 83: 82-88.
- Cioffi, N., N. Ditaranto, L. Torsi, R.A. Picca, E. De Giglio, L. Sabbatini, L. Novello, G. Tantillo, T. Bleve-Zacheo et P.G. Zambonin, 2005. Synthesis, analytical characterization and bioactivity of Ag and Cu nanoparticles embedded in polyvinyl-methyl-ketone films, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382: 1912-1918.
- Conseil des académies canadiennes, 2008. Petit et différent : Perspective scientifique sur les défis réglementaires du monde nanométrique, Le comité d'experts sur les nanotechnologies, Ottawa : Conseil des académies canadiennes, 139 p.
- Correia, A., T. Chambino, L. Gonçalves, A. Franco, R. Gonçalves, A. Gonçalves, V. Limpo, F. Delmas, C. Nogueira et F. Bartolomeu, 2005. Municipal wastewater treatment with anodizing solid waste, *Desalination*, 185: 341-350.
- Cumberland, S. et J.R. Lead, 2009. Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions, *J. Chromatogr. A*, 1216: 9099-9105.
- De Jong, K.P., 1999. Synthesis of supported catalysts, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 4: 55-62.
- Ehlert, N., P.P Müller, M. Stieve et P. Behrens, 2010. Immobilization of alkaline phosphate on modified silica coatings, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 131: 51-57.
- Eriksson, E., K. Auffarth, M. Henze et A. Ledin, 2002. Characteristics of grey wastewater, *Urban Water*, 4: 85-104.
- Farkas, J., H. Peter, P. Christian, J.A. Gallego-Urrea, M. Hassellöv, J. Tuoriniemi, S. Gustafsson, E. Olsson, K. Hylland et K.V. Thomas, 2011. Characterization of the effluent from a nanosilver producing washing machine, *Environ. Int.*, 37: 1057-1062.

- Fukaya, N., H. Yamashita, H. Haga, T. Tsuchimoto, S. Onozawa, T. Sakakura et H. Yasuda, 2011. Microwave-assisted organic functionalization of silica surfaces: Effect of selectively heating silylating agents, *J. Organomet Chem.*, 696: 825-828.
- Gabriel, C., S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead et M.P. Mingos, 1998. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chem. Soc. Rev.*, 27: 213-224.
- Galuszkaa, A., Z. Migaszewshi et J. Namies'nik, 2013. The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices, *Trend. Anal. Chem.*, 50: 78-84.
- Gicheva, G et G. Yordanov, 2013. Removal of citrate-coated silver nanoparticles from aqueous dispersions by using activated carbon, *Colloid. Surface A.*, 431:51-59.
- Guibal, E., 2005. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Prog. Polym. Sci.*, 30: 71-109.
- He, B., J.J. Tan, K.Y. Liew et H. Liu, 2004. Synthesis of size controlled Ag nanoparticles, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 221: 121-126.
- Hurse, T.J. et W.P.P. Abeydeera, 2002. Quantification of sulfur and sulfur-containing compounds in wastewaters by means of combination of liquid chromatographic methods, *J. Chromatogr. A*, 942: 201-210.
- Kaegi, R., A. Voegelin, B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Hagendorfer, M. Burkhardt et H. Siegrist, 2011. Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3902-3908.
- Kaegi, R., B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Hagendorfer, E. Mueller, R. Vonbank, M. Boller et M. Burkhardt, 2010. Release of silver nanoparticles from outdoor facades, *Environ. Pollut.*, 158: 2900-2905.
- Kibeche, K., A. Dionne, R. Brion-Roby, C. Gagnon et J. Gagnon, 2015. Simple and green technique for sequestration and concentration of silver nanoparticles by polysaccharides immobilized on glass beads in aqueous media, *Chem. Cent. J.*, 9:34.
- Kim, B., C.-S. Park, M. Murayama M.F. et Hochella Jr, 2010. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7509-7514.

- Kim, J.H., B.R. Min, J. Won et Y.S. Kang, 2006. Effect of the polymer matrix on the formation of silver nanoparticles in polymer-silver salt complex membranes, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 44: 1168-1178.
- Knepper, T.P., D. Barcelo et P. De voogt, 2003. Volume XL: Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment, Elsevier Science, Amsterdam Boston, 966 p.
- Kucherov, A.V., N.V. Kramareva, E.D. Finashina, A.E. Koklin et L.M. Kustov, 2003. Heterogenez redox catalyst on the basis of the chitosan matrix 1. Copper complexes, *J. Mol. Cata. A. Chem.*, 198: 377-389.
- Levard, C., E. M. Hotze, G. V. Lowry et G. E. Brown Jr, 2012. Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity, *Environ. Sci. Technol.*, 46 : 6900-6914.
- Li, F., P. Du, W. Chen et S. Zhang, 2007. Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic-inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting, *Anal. Chim. Acta*, 585: 211-218.
- Liu, J. et R.H. Hurt, 2010. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 2169-2175.
- Liu, J.L., K.G. Pennel et R.H. Hurt, 2011. Kinetics and mechanisms of nanosilver oxysulfidation, *Environ. Sci. Technol.*, 45: 7345-7353.
- Liu, X.D., S. Tokura, M. Haruki, N. Nishi et N. Sakairi, 2002. Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions, *Carbohydr. Polym.*, 49: 103-108.
- Liu, X.D., S. Tokura, N. Nishi et N. Sakairi, 2003. A novel method for immobilization of chitosan onto nonporous glass beads through a 1,3-thiazolidine linker, *Polym.*, 44: 1021-1026.
- Luoma, S.N, 2008. Silver nanotechnologies and the environment: olds problems or new challenges?, Project of Emerging Nanotechnologies, Wilson Center and The Pew Charitable Trust, Washington DC USA, Septembre 2008, 72 p.
- Mitrano, D.M., E.K. Leshner, A. Bednar, J. Monserud, C.P. Higgins et J.G. Ranville, 2012. Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem.*, 31: 115-121.

- Mourya, V.K. et N.N. Inamdar, 2008. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive & Functional Polymers*, 68: 1013-1051.
- Mueller, N.C, et B. Nowack, 2008. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4447-4453.
- Pelletier, E., P.G.C Campbell et F. Denizeau, 2004. *Écotoxicologie moléculaire Principes fondamentaux et perspectives de développement*, Presses de l'Université du Québec, Sainte-Foy, 462 p.
- Piccino, F., F. Gottschalk, S. Seeger et B. Nowack, 2012. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world, *J. Nanopart. Res.*, 14: 1109-1120.
- Raveendran, P., J. Fu et S.L. Wallen, 2003. Completely «green» synthesis and stabilization of metal nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 13940-13941.
- Rejeski, D., 2009. Nanotechnology and consumer products CPSC Hearing, *Témoignage*, 12 p.
- Renault, F., B. Sancey, J. Charles, N. Morin-Crini, P.M. Badot, P. Winterton et G. Crini, 2009. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater, *Chem. Eng. J.*, 155: 775-783.
- Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 31: 603-632.
- Savage, N. et M.S. Diallo, 2005. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges, *J. Nanopart. Res.*, 7: 331-342.
- Shen, C., Y. Wang, J. Xu et G. Luo, 2013. Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery, *Chem. Eng. J.*, 229: 217-224.
- Shi, Q.H., Y. Tian, X.Y Dong, S. Bai et Y. Sun, 2003. Chitosan-coated silica beads as immobilized metal affinity support for protein adsorption, *Biochem. Eng. J.*, 16: 317-322.
- Sigg, L. P. Behra et W. Stumm, 2006. *Chimie des milieu aquatiques: Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, 4<sup>e</sup> ed., Dunod, Paris, 564p.
- Silva, S.G., P.V. Oliveira, J.A Nóbrega et F.R.P Rocha, 2009. Cloud point extraction to avoid interferences by structured background on nickel determination in plant materials by FAAS, *Anal. Methods*, 1: 68-70.

- Siripattanakul-Ratpukdi, S. et M. Fürhacker, 2014. Review: Issues of silver nanoparticles in engineered environmental treatment systems, *Water Air Soil Pollut.*, 225: 1-18.
- Smith, D.S., R.A. Bell et J.R. Kramer, 2002. Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur group as strong metal binding sites, *Comp. Biochem. Physiol. C*, 133: 65-74
- Smith, M.B et J. March, 2001. March's advanced organic chemistry Reactions, mechanisms, and structure, 5th ed., Wiley, New York, 2083 p.
- Socrates, G., 2011. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3e ed., Wiley, England, 347 p.
- Sun, Q., Y. Li, T. Tiang, Z. Yuan et C.-P. Yu, 2013. Removal of silver nanoparticles by coagulation processes, *J. Hazard. Mater.*, 261: 414-420.
- Templeton, D.M., F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H.P. Van Leeuwen et R. Lobinski, 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, *Pure. Appl. Chem.*, 72: 1453-1470.
- The Project on Emerging Nanotechnologies. 2015. «Consumer products inventories» dans la section Inventories de *Project on Emerging Nanotechnologies*. En ligne. < <http://www.nanotechproject.org/cpi/>>. Consulté le 21 janvier 2015.
- Verheul, R.J., M. Amidi, S. Van der Wal, E Van Riey, W. Jiskoot et W. E. Hennink, 2008. Synthesis, characterization and in vitro biological properties of *O*-methyl free *N,N,N*-trimethylated chitosan, *Biomaterials*, 29: 3642-3649.
- Wautelet, M. et coll., 2004. Les nanotechnologies, 3<sup>e</sup> ed., Dunod, Paris, 300 p.
- Westerhoff, P.K., M.A. Kiser et K. Hristovski, 2013. Nanomaterial removal and transformation during biological wastewater treatment, *Environ. Eng. Sci.*, 30: 109-117.
- Wijnhoven, S.W.P., W.J.G.M. Peijnenburg, C.A. Herberts, W.I. Haggens, A.G. Oomen, E.H.W. Heugens, B. Roszek, J. Bisschops, I. Gosens, D Van De Meent, S. Dekkers, W.H. De Jong, M. Van Zijverden, A.J.A. Sips et R.E. Geertsma, 2009. Nano-silver – A review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment, *Nanotoxicology*, 3: 109-138.

- Wulandari, P.,T. Nagahiro, N. Fukada, Y. Kimura, M. Niwano et K. Tamada, 2015. Characterization of citrates on gold and silver nanoparticles, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 438: 244-248.
- Xiang, J. H. Cao, Q. Wu, S. Zhang, X. Zhang et A.A.R. Watt, 2008. L-cysteine-assisted synthesis and optical properties of Ag<sub>2</sub>S nanospheres, *J. Phys. Chem. C*, 112: 3580-3584.
- Yang, Y., C. Zhang et Z. Hu, 2013. Impact of metallic and metal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion, *Environ. Sci. Proc. Impact*, 15: 39-48.
- Yin, R., R.M. Otterbrite et J.A. Siddiqui, 1997. Grafting of poly(acrylic acid) onto nonporous glass bead surfaces, *Polym. Advan. Technol.*, 8: 761-766.
- Zuykov, M., E. Pelletier et S. Demers, 2011. Colloidal complexed silver and silver nanoparticles in extrapallialfluid of *Mytilus edulis*, *Mar. Environ. Res.*, 71 : 17-21.