

L'Ecole doctorale : Interfaces : matériaux, systèmes, usages

et le Laboratoire de recherche NIMBE - Nanosciences et Innovation pour les
Matériaux, la Biomédecine et l'Energie - DRF/IRAMIS

présentent

l'AVIS DE SOUTENANCE de Madame Najoua BOUZAKHER GHOMRASNI

Autorisée à présenter ses travaux en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université Paris-Saclay, préparé à
l'Université Paris-Saclay GS Sciences de l'ingénierie et des systèmes en :

chimie

**« Identification et caractérisation métrologique des nanoparticules en
matrices complexes »**

le JEUDI 30 SEPTEMBRE 2021 à 14h00

à

Amphi III

CentraleSupélec, Rue Joliot Curie, 91190 Gif-sur-Yvette

Membres du jury :

Mme FABIENNE TESTARD, Directrice de recherche, CEA Saclay, DRF/IRAMIS/NIMBE/LIONS, FRANCE -
Directeur de these

Mme Carine CHIVAS-JOLY, Chargée de recherche, LNE - Université Paris Saclay, FRANCE - CoDirecteur de
these

M. Doru CONSTANTIN, Directeur de recherche, Institut Charles Sadron CNRS - Université de Strasbourg,
FRANCE - Examineur

M. Yves DUMONT, Professeur des universités, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, FRANCE -
Examineur

Mme Nathalie AZEMA, Professeure des universités, Institut Mines-Télécom Mines Alès, FRANCE -
Rapporteur

Mme Marie-Hélène ROPERS, Chargée de recherche, INRAE - Université de Nantes, FRANCE -
Rapporteur

M. Jean-François HOCHEPIED, Directeur de recherche, Centre des Matériaux PM FOURT - MINES
ParisTech, FRANCE - Examineur

« Identification et caractérisation métrologique des nanoparticules en matrices complexes »

présenté par Madame Najoua BOUZAKHER GHOMRASNI

Résumé :

Depuis les années 2000, les nanomatériaux (NMs) font partie de notre vie quotidienne et sont de plus en plus présents sur le marché mondial. Ces NMs sont utilisés dans divers secteurs d'activité tels que le bâtiment, l'alimentation, la santé, l'automobile et bien d'autres. Des définitions normatives et des réglementations ont été mises en place pour encadrer la traçabilité des NMs le long de leur cycle de vie. Ainsi en Europe, des exigences réglementaires (obligation d'étiquetage si ingrédient nano dans produits alimentaires, cosmétiques ou biocides) imposent aujourd'hui aux utilisateurs d'additifs de savoir si la substance qu'ils utilisent doit être considérée comme « nano » ou pas. Une métrologie fiable permettant l'identification et la caractérisation des nano-objets est donc nécessaire. Cependant, cette caractérisation métrologique des NMs reste un défi compte-tenu du nombre de paramètres à prendre en compte pour les décrire complètement (taille, distribution en taille, état d'agglomération/agrégation, forme, surface spécifique, composition chimique, chimie de surface et charge en surface), listés dans la norme ISO/TC 229 (PDTR 13014). Le sujet de thèse se place dans ce cadre de caractérisation des NMs et plus particulièrement de la caractérisation dimensionnelle à l'échelle nanométrique. L'étude concerne essentiellement les (nano) objets de dioxyde de titane (TiO₂) qui sont classées parmi les 5 substances sous forme de nanoparticules les plus produites (en tonnage) dans le monde et utilisées dans de nombreuses applications. L'objectif est d'évaluer et de comparer les mesurandes de plusieurs techniques de caractérisation dimensionnelle de nanoparticules pour accéder à la taille des particules constitutives. Ainsi, des techniques d'ensemble et intégrales comme le SAXS (diffusion des rayons-X aux petits angles), la DLS (diffusion dynamique de la lumière) et la BET (Brunauer–Emmett–Teller) ont été comparées à la technique de mesure directe par MEB (microscopie électronique à balayage). L'accent est mis sur l'évaluation de l'influence de plusieurs facteurs, à savoir, la taille, la forme ainsi que la cristallinité des particules et la matrice complexe (ensemble d'éléments en coexistence avec les particules d'intérêt), sur les mesures réalisées. Le choix d'une large famille de composés (de références, de synthèse, matière première ou produits finis) permet d'identifier les difficultés de caractérisation des NMs en fonction de leur provenance. Après une revue de la littérature sur l'état de l'art pour positionner le sujet dans son contexte une première partie est consacrée à l'élaboration d'un protocole de préparation d'échantillon pour le MEB. L'objectif est de faciliter l'étape de traitement d'images dans le but de répondre à la réglementation et caractériser les particules isolées et/ou constitutives des agglomérats. Par le contrôle de la taille des agglomérats par DLS, l'impact de l'étape de sonication sur la dispersion et la dissociation des (nano) objets agglomérés présents en suspension a été mis en évidence. Dans une deuxième partie, une approche multi-technique est mise en œuvre pour comparer deux mesurandes issues de différents instruments (un diamètre équivalent à une surface projetée pour le MEB et une surface spécifique pour le SAXS et la BET), afin d'accéder aux dimensions des (nano)-objets étudiées. L'influence de différents paramètres tels que la distribution en taille (ou polydispersité) la pureté des échantillons (et donc l'étape d'extraction des NMs de leur matrice), l'interaction entre les particules et l'anisotropie des particules sont discutées. Ces dernières ont un impact important sur les mesures de surface spécifique, ou des diamètres équivalents issus du SAXS. Les résultats obtenus illustrent les difficultés de la caractérisation des (nano)-objets mais confirment que les techniques utilisées dans cette étude (le MEB, le SAXS et la BET) sont complémentaires.

Abstract :

Since the 2000s, nanomaterials (NMs) have become part of our daily routine and are increasingly present on the worldwide market. These NMs are used in various sectors of activity such as construction, food, health, automotive and

many others. Normative definitions and regulations have been established to control the NMs traceability throughout their life cycle. In Europe, regulatory requirements (labelling obligation if nano ingredients are used as additives for food, cosmetics or biocides) impose to the additives users to know if the substances should be considered as "nano" or not. A reliable metrology is therefore necessary for the nano-objects identification and characterization. However, this metrological characterization remains a challenge due to the numerous parameters to be considered in order to fully describe these nano-objects (size, size distribution, agglomeration/aggregation state, shape, specific surface area, chemical composition, surface chemistry and surface charge), which are listed in the ISO/TC 229 (PDTR 13014) standard. The thesis general context is the NMs characterization and more specifically dimensional characterization at the nanometric scale. The study focus on the Titanium dioxide (TiO₂) (nano) particles which are ranked among the 5 most produced nanoparticulate substances (based on tonnage) in the world and used in many applications. The objective is to evaluate and compare measurands of several dimensional characterization techniques for nanoparticles and thus determine their constituent particle size. In this way, ensemble and integral techniques such as SAXS (small angle X-ray scattering), DLS (dynamic light scattering) and BET (Brunauer-Emmett-Teller) have been compared to the direct measurement technique, SEM (scanning electron microscopy). Emphasis is placed on the influence evaluation of several factors, namely, the size, the shape as well as the particles crystallinity and the complex matrix (set of elements in coexistence with the particles of interest), on the realized measurements. The selection of a large materials variety (reference, synthetic, raw material or finished products) enables the NMs characterization difficulties identification according to their sources. After a literature review to place the thesis in its context, a first part is devoted to the elaboration of a sample preparation protocol for SEM in order to improve the image processing step to comply with the regulations and to determine isolated particles size and/or constituents particles from agglomerates. Following the size of particles/agglomerates by DLS, the sonication step impact on the dispersion and dissociation of agglomerated (nano) objects present in suspension was highlighted. In a second part, a multi-technique approach is implemented to compare two measurands from different instruments (an equivalent diameter to a projected surface area for SEM and a specific surface area for SAXS and BET), in order to access the dimensions of the studied (nano)-objects. The influence of different parameters such as the size distribution (or polydispersity), the purity of the samples (and thus the NMs extraction step from their matrix), the interaction between the particles and the particles anisotropy, are discussed. Interaction between particles and shape anisotropy are the most influential factors on specific surface area measurements, or SAXS/BET equivalent diameters. The achieved results illustrate the (nano)-objects characterization difficulties but they confirm the complementarity of the techniques used in this study (SEM, SAXS and BET).