

UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE POUR LA DÉTERMINATION DE
L'ENTHALPIE D'ADSORPTION DE POLLUANTS ATMOSPHÉRIQUES À LA
SURFACE DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

par

Maxime Clément

thèse présentée au Département de Chimie en vue de l'obtention
du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juin 2010



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-62825-6
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-62825-6

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Le 8 juillet 2010

*le jury a accepté la thèse de Monsieur Maxime Clément
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Hugues Ménard
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Paul Rowntree
Codirecteur de recherche
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte
Membre
Département de chimie

Monsieur Claude Ostiguy
Membre externe
Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

Professeure Gessie Brisard
Présidente rapporteuse
Département de chimie

« L'homme et sa sécurité doivent constituer la première
préoccupation de toute aventure technologique. »

Albert Einstein

« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme. »

François Rabelais

SOMMAIRE

Les recherches en nanotechnologies connaissent depuis quelques années un essor fulgurant. Cet intérêt pour les nanoparticules vient du fait que les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique diffèrent grandement de celles observées à des échelles plus grandes. Jusqu'à ce jour, plusieurs applications ont tiré profit de ces nouvelles propriétés et les produits commerciaux qui contiennent des nanoparticules sont de plus en plus nombreux à faire leur apparition sur les tablettes. En plus des nanoparticules produites de façon contrôlée en laboratoire, des nanoparticules peuvent également être produites accidentellement par certains procédés et peuvent être libérées dans l'air. Toutes ces nanoparticules qui se retrouvent dans l'environnement et dans certains produits de consommation représentent un risque potentiel pour la santé des personnes exposées. En fait, les connaissances actuelles concernant les effets des nanoparticules sur le corps humain sont très limitées. Jusqu'à maintenant, étant donné l'absence de données pertinentes concernant les risques d'une exposition aux nanoparticules, le principe de précaution est mis de l'avant pour protéger la santé des sujets exposés. C'est pourquoi des recherches doivent être effectuées afin d'étudier le potentiel de risque associé à la présence de nanoparticules dans divers milieux de vie et de travail.

Parmi les types de risques qui doivent faire l'objet d'études approfondies, il y a entre autre l'effet synergique des nanoparticules en présence de polluants atmosphériques reconnus pour leur potentiel cancérigène. Ces polluants risquent de s'adsorber à la surface des particules en suspension dans l'air et ainsi être transportés conjointement dans le corps humain suite à l'inhalation de ces particules. Un tel effet a été observé pour des fibres d'amiante en présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). C'est dans cette optique que nous avons entrepris le développement d'une nouvelle méthode analytique permettant la mesure du

pouvoir d'adsorption des nanoparticules métalliques. En s'inspirant d'études d'adsorption réalisée antérieurement, nous avons entrepris d'utiliser la chromatographie liquide et gazeuse afin de mesurer les isothermes d'adsorption de polluants atmosphériques sur des nanoparticules métalliques. Afin de manipuler de façon sécuritaire les nanoparticules et de mesurer des isothermes d'adsorption, nous devons choisir une technique nous permettant de générer les nanoparticules voulues sur un support de silice micrométrique. La méthode de dépôt métallique par évaporation sous vide fut retenue à cet effet. Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET) a permis de confirmer la présence du métal sous forme de nanoparticules à la surface de la poudre de silice. Une analyse par spectrométrie infrarouge a également démontré que la surface des nanoparticules d'or peut être modifiée par le greffage d'alcanethiols.

Les isothermes d'adsorption de quelques molécules d'intérêt ont ensuite été mesurées par chromatographie liquide et par chromatographie gazeuse sur ces nanoparticules métalliques supportées. Les résultats découlant de ces mesures ainsi que les détails concernant la préparation et la caractérisation des nanoparticules métalliques ont été présentés lors d'une conférence donnée au premier congrès international sur l'ingénierie des risques industriels en 2007 et ont par la suite été publiés dans un article paru dans le Journal International sur l'Ingénierie des Risques Industriels (*J. Int. Ing. Risques Ind.* 2008, 1, 86.). Cet article détaillait les différents effets qui influencent l'adsorption de molécules organiques à la surface des nanoparticules. La conclusion principale de cet article fut que la présence de nanoparticules métalliques greffées à la surface de la silice influence l'adsorption du phénol d'une manière significative et que cette adsorption s'intensifie lorsque la quantité de nanoparticules déposées augmente. Il a aussi été démontré dans cet article que l'ajout d'une monocouche auto-assemblée d'alcanethiols à la surface de l'or change son pouvoir adsorbant.

Dans le but de faciliter l'interprétation des résultats de ces mesures d'adsorption, nous avons cherché à déterminer la surface spécifique des nanoparticules d'or greffées à la surface de la silice. Comme les méthodes courantes, telle que l'analyse BET, servant à mesurer la surface spécifique des matériaux ne donnent qu'une mesure de la surface totale, nous avons entrepris de développer une nouvelle technique qui nous permettrait de ne mesurer que la surface métallique en faisant abstraction de la surface de silice adjacente. Afin de mesurer la surface des nanoparticules d'or greffées sur la silice, il suffit d'abord de plonger ces particules dans une solution contenant un excès de thiols dont la concentration est connue. On laisse les thiols réagir, puis on retire les particules. On détermine ensuite l'excès de thiols présent dans la solution à l'aide d'une analyse quantitative par GC-MS afin de déterminer le nombre de molécules de thiol ayant réagi. À l'aide de cette donnée et de la densité théorique des thiols greffés sur une surface d'or, il est ensuite possible de déterminer la surface d'or totale disponible pour l'adsorption. Le développement de cette technique fait l'objet de notre deuxième article paru dans le journal *Langmuir* (*Langmuir* 2008, 24, 8045.).

Après avoir caractérisé la surface des nanoparticules d'or et compris les différents paramètres influençant l'adsorption, nous avons tenu à étudier l'adsorption d'un polluant atmosphérique reconnu pour son pouvoir cancérogène, le benzène. Nous avons également procédé à une série de mesures d'isothermes d'adsorption de cette molécule sur des nanoparticules d'or afin de déterminer si la présence et la nature de la surface de silice influençaient le processus d'adsorption. Les résultats de ces mesures d'adsorption ont été présentés dans notre troisième article paru également dans le journal *Langmuir* (*Langmuir* 2010, 26, 8309.). Les résultats présentés dans cet article démontrent que la présence et la nature du support de silice n'a aucun effet sur l'enthalpie d'adsorption du benzène mesurée sur les nanoparticules d'or greffées sur la silice.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier sincèrement mes codirecteurs de thèse, les professeurs Hugues Ménard et Paul Rowntree. Ils m'ont accordé une immense confiance et m'ont donné l'opportunité de présenter plusieurs conférences lors de congrès nationaux et internationaux, ce qui m'a permis de me faire connaître et de faire connaître mes travaux à la communauté scientifique. Je les remercie également pour leurs précieux conseils et leurs encouragements tout au long de mes études graduées.

Je voudrais également remercier tout spécialement le professeur Patrick Ayotte pour les discussions occasionnelles et pour ses conseils. Je tiens aussi à souligner le précieux travail de tout le personnel de soutien du département de chimie et en particulier celui de M. Denis Poulin et M. Charles Bertrand. Je ne pourrais passer sous silence la présence de mes nombreux collègues de laboratoire avec qui j'ai eu le bonheur de travailler pendant toutes ces années.

Finalement, je remercie ma famille et en particulier ma mère, Jacinthe, qui m'a toujours soutenu et encouragé au fil des années. Merci à Gisèle, ma « deuxième mère », à qui je dois un peu de cette discipline qui m'a permis d'arriver jusqu'ici. Un merci affectueux à ma conjointe Julie pour sa présence, sa patience, son écoute et ses encouragements tout au long de ma thèse.

Ce projet de recherche a été possible grâce à l'appui financier du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Je remercie également l'Université de Sherbrooke pour le soutien financier qui me fut octroyé lors de ma maîtrise et de mon doctorat.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	iii
REMERCIEMENTS	vi
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 - ASPECTS THÉORIQUES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1 Généralités sur les nanoparticules	5
1.1.1 Modes de production	6
1.1.1.1 Modes de production des nanoparticules d'or.....	7
1.1.1.1.1 Méthode de Turkevich.....	7
1.1.1.1.2 Méthode de Brust	8
1.1.1.1.3 Méthode de Perrault.....	8
1.1.1.1.4 Sonolyse	8
1.1.1.1.5 Ablation laser.....	8
1.1.1.1.6 Dépôt par évaporation sous vide	9
1.1.2 Utilisations des nanoparticules.....	9
1.1.3 Les nanoparticules dans l'environnement	10
1.1.4 Les effets sur la santé.....	12
1.1.5 Caractérisation des nanoparticules	12

1.1.5.1	Microscopie électronique à balayage	12
1.1.5.2	Microscopie électronique à transmission	13
1.2	Adsorption	15
1.2.1	Isothermes d'adsorption	15
1.2.1.1	Isotherme de Langmuir (Type I)	16
1.2.1.2	Isotherme BET (Type II)	17
1.2.1.2.1	Analyse BET	18
1.2.1.3	Isothermes de type III, IV et V	18
1.2.1.4	Isotherme de Henry	19
1.2.1.5	La chromatographie comme outil de mesure	19
1.2.1.5.1	Notions de chromatographie.....	20
1.2.1.5.2	Théorie relative aux mesures d'isothermes d'adsorption par chromatographie	21
1.2.2	Théorie de Van't Hoff	23
1.2.3	Enthalpie d'adsorption.....	24
1.2.4	Physisorption vs chimisorption	24
 CHAPITRE 2 - PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES		26
2.1	Dépôt métallique par évaporation sous vide.....	26
2.2	Silanisation de la silice	29
2.3	Greffage d'alcanethiols sur l'or	31
2.4	Remplissage de colonnes chromatographiques	32
2.4.1	Colonnes pour chromatographie liquide à haute pression (HPLC).....	33
2.4.2	Colonnes pour chromatographie gazeuse (GC).....	35
2.5	Reproductibilité des mesures d'isothermes d'adsorption.....	35

CHAPITRE 3 - NOUVELLE MÉTHODOLOGIE POUR L'ÉVALUATION DU POUVOIR D'ADSORPTION DES POUSSIÈRES MÉTALLIQUES NANOMÉTRIQUES	38
3.1 Nouvelle méthodologie pour l'évaluation du pouvoir d'adsorption des poussières métalliques nanométriques	39
CHAPITRE 4 - ADSORPTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES À LA SURFACE DE NANOPARTICULES D'OR MODIFIÉES PAR LE GREFFAGE D'ALCANETHIOLS	65
4.1 Différences dans les propriétés adsorbantes des chaînes C ₁₈ sur l'or et sur la silice.	65
4.1.1 Hypothèse #1 : Différences entre les surfaces spécifiques des matériaux.	67
4.1.2 Hypothèse #2 : Différences entre les densités des chaînes C ₁₈ présentes sur la silice et celles greffées sur l'or.	68
4.1.3 Vérification de l'hypothèse #2.	70
4.1.3.1 Test #1 : Isothermes d'adsorption du phénol sur différentes longueurs de chaînes.	70
4.1.3.2 Test #2 : Greffage d'alcanethiols avec un mélange de chaînes de différentes longueurs.	72
4.2 Conclusion.....	75
CHAPITRE 5 - DÉTERMINATION PAR ADSORPTION DE THIOL ET GC-MS DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE DU Pd ET DES NANOAGRÉGATS D'Au SUPPORTÉS SUR UN SUPPORT SOLIDE MICROMÉTRIQUE.....	77
5.1 Determination of the surface area of Pd and nanometric Au aggregates supported on a micrometric solid support by thiol adsorption and GC-MS	78

CHAPITRE 6 - DÉTERMINATION DE L'ENTHALPIE D'ADSORPTION SUR DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES SUPPORTÉES SUR SILICE	95
6.1 Adsorption enthalpy determination on silica supported metallic nanoparticles.....	96
CHAPITRE 7 - DISCUSSION GÉNÉRALE.....	112
CONCLUSION	120
BIBLIOGRAPHIE	122

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

1. Données sur les particules fines et ultrafines en suspension dans l'air dans différents secteurs d'activité11

CHAPITRE 2

2. Pression de vapeur de l'or en fonction de la température.28
3. Tests de reproductibilité : Données statistiques sur les constantes de Henry pour l'adsorption du phénol sur la silice C_136

CHAPITRE 5

1. Experimental and theoretical values of metallic surface areas.....88

CHAPITRE 6

1. Benzene adsorption enthalpies on silica samples with different structural characteristics. 105
2. Benzene adsorption enthalpies on gold.108

CHAPITRE 7

4. Données démontrant l'importance du transport actif du benzène et de l'acétaldéhyde par des nanoparticules d'or en suspension dans l'air 118

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

1. Schéma représentant la différence apparente du recouvrement observé par MET en fonction de l'angle de la coupe par rapport à la surface de la particule. 14
2. Cinq types d'isothermes d'adsorption. 16
3. Schéma représentant un isotherme de type IV 18
4. Exemple de profil d'élution obtenu par HPLC pour 5 injections de différentes concentrations 22
5. Courbe de potentiel représentant le processus d'adsorption. 24
6. Courbes de potentiel représentant la chimisorption et la physisorption. 25

CHAPITRE 2

7. Schéma de l'évaporateur utilisé pour la préparation des nanoparticules métalliques 26
8. Schéma des constituants de la cloche sous vide 27
9. Schématisation de la réaction de silanisation de la silice. 30
10. Schéma de la réaction de greffage d'alcanethiols à la surface de l'or 31
11. Schéma de l'appareil servant au remplissage par voie humide des colonnes chromatographiques. 34
12. Tests de reproductibilité : Isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur deux colonnes remplies de silice C₁. 36

CHAPITRE 3

1. Exemple de profil d'élution obtenu par HPLC.....	45
2. Dispositif rotatif permettant le brassage de la poudre de silice à l'intérieur du système d'évaporation.....	47
3. Micrographie des particules de silice de 5 μm	48
4. Micrographies de particules de silice après un dépôt d'or.	49
5. Micrographie à haute résolution de particules de silice après 5 dépôts d'or.....	50
6. Observation détaillée de particules de silice ayant subi 5 dépôts d'or.....	51
7. Image d'un groupe de particules de silice ayant subi 5 dépôts d'or (A) et cartographie de l'or sur ce groupe de particules (B).	52
8. Spectres IR d'une poudre de silice mise en contact avec une solution d'octadécane-thiol (rose) et d'une poudre de silice couverte d'or avec une surface greffée d'octadécane-thiol (bleu).....	53
9. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1	55
10. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 (gris) et sur colonne de silice C_1 couverte d'un dépôt d'or (noir).	56
11. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt (noir), 3 dépôts (gris*) et 5 dépôts d'or (ligne brisée*).....	58
12. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt d'or (gris) et sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt d'or greffé.....	59
13. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 couverte d'un dépôt d'or à 45 $^{\circ}\text{C}$ (ligne pleine) et à 25 $^{\circ}\text{C}$ (ligne brisée).	60

CHAPITRE 4

13. Isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur des nanoparticules d'or, sur des nanoparticules d'or modifiées par le greffage de chaînes C ₁₈ et sur de la silice C ₁₈	66
14. Schéma représentant la pénétration du phénol entre les chaînes C ₁₈ (faible densité) à la surface de la silice.	68
15. Schéma représentant l'adsorption du phénol au sommet des chaînes C ₁₈ (haute densité) greffées sur une surface d'or.	69
16. Isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur des nanoparticules d'or modifiées par le greffage d'alcanethiols possédant différentes longueurs de chaînes.	71
17. Schéma représentant l'adsorption du phénol sur une surface d'or modifiée par le greffage d'un mélange 1 : 1 de chaînes d'hexanethiol (C ₆ SH) et d'octadécane-thiol (C ₁₈ SH).	72
18. Isothermes d'adsorption du phénol montrant l'effet de la création de trous dans la monocouche d'alcanethiols sur le pouvoir adsorbant de la surface.	73
19. Schéma illustrant le phénomène de ségrégation où des domaines de compositions différentes apparaissent à la surface du matériau.	74

CHAPITRE 5

1. Rotating drum used as a mixing device inside the PVD system.	83
2. TEM micrographs of gold covered silica particles.....	84
3. SEM micrograph of palladium powder.	86
4. SEM micrograph of gold powder.	86
5. GC-MS calibration curve of 1-octanethiol.	87

6. Demonstration that the total metallic surface area is independent of the size of the hemispheric aggregates.	90
7. Schematic representation of the effect of the particle proximity and steric hindrance on the chain orientation and density.	92

CHAPITRE 6

1. Example of the elution profile obtained by HPLC.	99
2. Benzene adsorption isotherms on IMPAQ silica gel (SiO_2).....	102
3. Benzene adsorption isotherms on gold covered silica ($\text{SiO}_2 + \text{Au}$).....	103
4. Benzene adsorption isotherms on C_1 modified silica ($\text{SiO}_2 - \text{C}_1$)	103
5. Benzene adsorption isotherms on gold covered C_1 modified silica ($\text{SiO}_2 - \text{C}_1 + \text{Au}$)	104
6. Van't Hoff graph for the benzene adsorption on gold nanoparticles with two kinds of support.	107

INTRODUCTION

Les nanoparticules sont omniprésentes dans notre environnement (1). Avant même que les techniques permettant de les observer existent, elles étaient produites accidentellement par plusieurs procédés, qu'ils soient d'origines naturels ou humains (2-3). Depuis quelques années, avec l'avancement des techniques permettant d'observer et de contrôler la matière à des échelles toujours plus petites, les nanotechnologies ont connu un essor fulgurant. Ceci a permis aux nanoparticules de faire leur apparition dans de nombreux produits vendus au détail. Ces produits vont des cosmétiques aux peintures en passant par des nouveaux types de plastiques.

Tous ces nouveaux produits combinés à la présence des nanoparticules d'origine accidentelle font que l'exposition de la population aux nanoparticules est très importante (1). Certaines de ces nanoparticules se retrouvent en suspension dans l'eau ou dans l'air. Ce sont ces dernières sur lesquelles notre étude s'attarde.

Étant donné que le développement des nanotechnologies est relativement nouveau et qu'il s'est fait à une vitesse assez rapide, les connaissances sur les risques pour la santé associés à une exposition plus ou moins prolongée aux nanoparticules sont très peu nombreuses. Plusieurs organismes de surveillance en santé publique et en santé et sécurité au travail ont souligné le besoin d'obtenir une meilleure connaissance des effets toxiques reliés à l'inhalation de nanoparticules (4-8). Au Québec, l'institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) publiait en 2006 un rapport intitulé « Les effets à la santé reliés aux nanoparticules » (5) dans lequel il faisait état du manque de connaissances dans ce

domaine. Dans le but de combler cette lacune, le Réseau de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (RRSSTQ) a d'ailleurs créé en 2006 une communauté dédiée à la recherche en nanotoxicologie qui regroupe maintenant près d'une cinquantaine de chercheurs dans divers domaines reliés à la nanotoxicologie.

Aux États-Unis, le *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), consacre une partie importante de ses activités de recherche aux effets sur la santé reliés à une exposition aux nanoparticules. En 2004, ils ont créé le *Nanotechnology Research Center* (NTRC) afin de mener les activités de recherche et procurer les outils pour protéger les travailleurs impliqués dans la fabrication ou la manipulation de nanoparticules. En novembre 2009, ils ont publié un plan stratégique exhaustif dans lequel ils évaluent que d'ici 2015, le marché global pour les produits de nanotechnologie devrait atteindre un billion (10^{12}) de dollars américains et employer un million d'ouvriers aux États-Unis seulement (6).

En Europe, l'Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail (EU-OSHA) mentionnait dans son rapport Outlook de 2009 intitulé « Risques nouveaux et émergents liés à la sécurité et à la santé au travail » que « les nanotechnologies constituent actuellement l'une des priorités de la recherche sur la sécurité et la santé au travail » et que « les risques pour la santé des travailleurs concernés, dus aux nouvelles propriétés des matériaux et produits, n'ont pas encore été entièrement évalués. » (7)

En France, en 2006, suite à une demande des ministres de la santé, du travail et de l'environnement, l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) a rédigé un avis dans lequel elle émet plusieurs recommandations face aux nanoparticules. L'AFSSET recommande entre autres d'effectuer une surveillance des

nanomatériaux et de mener « un programme de recherche fondamentale et appliquée (métrologie, détection, toxicité et épidémiologie) sur les méthodes de cette surveillance ». Dans ce document, l'AFSSET affirme également que « considérant que la diversité, la quantité (...) et l'utilisation des nanomatériaux disponibles sont déjà importantes (...) et augmenteront au fur et à mesure que de nouvelles applications seront développées, il semble important de décrire et d'analyser des déterminants communs pouvant prédire, en quelque sorte, de potentiels effets toxicologiques des nanoparticules manufacturées. » (8)

Pour répondre à cette demande des grandes organisations gouvernementales en santé et en sécurité au travail, de plus en plus de chercheurs décident de se consacrer à la recherche dans ce domaine. Certains d'entre eux se regroupent afin de former des équipes internationales multidisciplinaires. Parmi ces groupes de recherche, on retrouve entre autres *The International Team in NanosafeTy* (TITNT) qui regroupe des chercheurs du Canada, de la France, des États-Unis, du Japon et de l'Allemagne qui se consacrent à l'étude de différents volets du comportement des nanoparticules.

Toutefois, l'aspect de l'adsorption des polluants à la surface des nanoparticules n'a pas encore été étudié. Cet aspect est très important, car comme la présence des nanoparticules dans notre environnement est quasi inévitable, il faut donc comprendre leurs interactions avec les différents polluants atmosphériques afin de savoir si elles peuvent promouvoir le transport de ces polluants atmosphériques dans le corps humain comme le fait l'amiante en présence de molécules de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ce comportement de l'amiante a été démontré il y a plusieurs années par une étude de Hammond (9). Dans le but de comprendre le comportement des nanoparticules métalliques dans un environnement qui contient des polluants atmosphériques cancérigènes, nous avons donc

entrepris de développer une technique qui nous permettrait de mesurer les isothermes d'adsorption de ces différents polluants sur la surface des nanoparticules.

Cette thèse démontrera donc que des nanoparticules métalliques peuvent être fabriquées par évaporation sous vide et déposées sur un support de silice micrométrique. Il sera mis en évidence que les isothermes d'adsorption de différentes molécules organiques peuvent ensuite être mesurées par chromatographie liquide (HPLC) et par chromatographie gazeuse (GC) sur ces nanoparticules métalliques. Nous verrons que l'adsorption dépend de la quantité de nanoparticules métalliques présentes à la surface de la silice et qu'une modification chimique de la surface des nanoparticules peut augmenter ou diminuer le pouvoir d'adsorption de celles-ci. De plus, il sera démontré que l'adsorption n'est pas influencée par la nature de la surface du support micrométrique.

Il sera aussi démontré dans cette thèse que la surface spécifique des nanoparticules d'or et de palladium qui est une donnée très importante pour l'interprétation des phénomènes d'adsorption (10) peut être mesurée par une technique faisant appel au greffage d'alcanethiols et à des analyses quantitatives par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS).

CHAPITRE 1

ASPECTS THÉORIQUES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Généralités sur les nanoparticules

Les nanoparticules sont des particules dont au moins une dimension est de l'ordre de 1 à 100 nm. Elles sont créées par l'assemblage de quelques centaines, voire quelques milliers d'atomes. Elles n'ont pu être observées qu'après l'invention de la microscopie à effet tunnel par Binnig et Rohrer dans les années 1980 (11). Dû à leur petite taille, les nanoparticules possèdent toujours une très grande surface spécifique. Pour des quantités équivalentes de matière, elles sont donc en général plus réactives que des particules de plus grande dimension.

Il a également été démontré qu'un matériau sous forme de nanoparticules possède généralement des propriétés physiques différentes du matériau équivalent à une échelle plus grande (12). Par exemple, la température de fusion et de solidification d'une substance pure qui est habituellement la même à l'échelle macroscopique présente une hystérésis lorsque la substance en question est à l'échelle nanométrique (13). De plus, cette hystérésis dépend de la taille de la particule nanométrique. La dureté d'un matériau change également en fonction que le matériau est présent sous forme nanométrique ou non tel que le démontre l'exemple du cuivre qui est habituellement un matériau malléable et ductile à l'échelle macroscopique et qui devient un matériau très dur lorsqu'il se présente sous forme de nanoparticules d'un diamètre inférieur à 50 nm. Certaines de ces propriétés uniques aux nanoparticules représentent un atout

important pour certaines applications technologiques et sont maintenant mises à profit dans plusieurs produits maintenant distribués dans le commerce.

Étant donné l'immense variété de nanoparticules qu'il est possible de retrouver, il existe plusieurs façons de les classer (14). On peut d'abord les classer selon leur source qui peut être d'origine naturelle ou humaine. Les nanoparticules d'origine naturelle sont souvent désignées par l'appellation « particules ultrafines ». Il est également possible de classer les nanoparticules selon le mode de production utilisé pour leur fabrication. Celui-ci peut privilégier une approche ascendante ou descendante selon que les particules sont formées à partir d'un assemblage d'atomes ou par le fractionnement de particules plus grandes.

1.1.1 Modes de production

Les modes de production qui utilisent une approche ascendante, c'est-à-dire qui procèdent par un assemblage d'atomes, sont les plus répandus dans le domaine de la recherche en nanotechnologie parce qu'ils permettent un meilleur contrôle de la composition et de la taille des nanoparticules. Parmi l'ensemble de ces modes de production, on distingue deux catégories principales : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. La catégorie des méthodes physiques comprend notamment la préparation par évaporation sous vide et la préparation par pyrolyse laser. Les méthodes chimiques, quant à elles, incluent certaines réactions en phase vapeur, liquide ou solide, des techniques sol-gel ainsi que des réactions par co-précipitation chimique (15).

En contrepartie, les modes de production qui utilisent une approche descendante, c'est-à-dire qui fractionnent des particules de plus grande taille pour arriver à des particules de taille

nanométrique, possèdent l'avantage de pouvoir fabriquer de plus grandes quantités de particules à la fois. Parmi ces modes de productions, on compte principalement des méthodes mécaniques telles que les procédés de broyage à haute énergie, la gravure à l'eau forte et la lithographie (15).

1.1.1.1 Modes de production des nanoparticules d'or

Dans cette thèse, la presque totalité des isothermes d'adsorption présentées ont été mesurées sur des nanoparticules d'or. L'or a été utilisé afin de nous servir de modèle pour comprendre les processus d'adsorption de molécules organiques sur des nanoparticules métalliques. Différentes méthodes de production sont couramment utilisées afin de fabriquer des nanoparticules d'or. Plusieurs méthodes de fabrication en milieu liquide appartenant à la famille des méthodes ascendantes font appel à la réduction de l'acide chloraurique (HAuCl_4). L'ablation laser et le dépôt par évaporation sous vide peuvent également être utilisées afin de fabriquer des nanoparticules d'or.

1.1.1.1.1 Méthode de Turkevich

Connue comme étant la méthode la plus simple pour fabriquer des nanoparticules d'or, cette méthode développée par Turkevich, Stevenson et Hillier (16) consiste à réduire l'acide chloraurique à l'aide du citrate de sodium en solution aqueuse. Par la suite, les ions citrate s'adsorbent à la surface des nanoparticules d'or, leur procurant une surface chargée négativement et les empêchant de former des agrégats. Cette technique permet généralement l'obtention de nanoparticules sphériques d'un diamètre allant de 10 à 20 nm.

1.1.1.1.2 Méthode de Brust

La méthode développée par Brust *et al.* (17) au début des années 1990 est utilisée pour fabriquer des nanoparticules ayant un diamètre d'environ 5-6 nm dans un solvant organique habituellement non miscible avec l'eau. Cette méthode consiste à réduire l'acide chloraurique par le borohydrure de sodium (NaBH_4).

1.1.1.1.3 Méthode de Perrault

Développée par Perrault et Chan (18) en 2009, cette méthode fait appel à l'hydroquinone pour réduire l'acide chloraurique en milieu aqueux. Cette méthode permet la fabrication de nanoparticules de plus grande taille. En effet, le diamètre des particules obtenues est typiquement de 30 à 250 nm.

1.1.1.1.4 Sonolyse

Dans ce procédé, on utilise des ultrasons afin de faire réagir une solution d'acide chloraurique et de glucose (19). Ici, ce sont des radicaux hydroxyles ainsi que des radicaux de pyrolyse qui agissent comme agents réducteurs. Cette méthode permet l'obtention de rubans nanométriques d'une largeur de 30 à 50 nm et d'une longueur de plusieurs micromètres.

1.1.1.1.5 Ablation laser

L'ablation laser (20) fait partie de la famille des méthodes descendantes dans laquelle on envoie une impulsion laser sur une cible métallique afin d'en détacher des fragments de taille

nanométrique. Cette technique permet de bien contrôler les caractéristiques des nanoparticules produites en modifiant les différents paramètres de l'impulsion laser (durée et flux) qui peuvent être contrôlés très précisément.

1.1.1.1.6 Dépôt par évaporation sous vide

Dans la technique de dépôt par évaporation sous vide, on chauffe d'abord sous vide le métal avec lequel on désire produire les nanoparticules afin de l'évaporer (21-23). La vapeur métallique est très rapidement recondensée sur le substrat voulu. On obtient alors des nanoparticules greffées sur ce substrat. Le substrat peut prendre pratiquement n'importe quelle forme (e.g. plaque, feuille, poudre, etc.). C'est cette méthode que nous avons choisi d'utiliser dans notre projet de recherche. Les détails expérimentaux de cette technique seront présentés au chapitre 2.

1.1.2 Utilisations des nanoparticules

En 2007, on comptait déjà plus de 500 produits commercialisés dans le monde qui contenaient des nanoparticules, ce qui correspondait à un marché mondial de 88 milliards de dollars. Selon les prédictions, ce marché devrait excéder les 1000 milliards de dollars entre 2012 et 2015 (6, 24-27). À titre informatif, voici quelques exemples d'utilisations actuelles des nanoparticules dans le commerce et l'industrie. Premièrement, l'industrie cosmétique est l'un des domaines qui a introduit le plus rapidement les nanoparticules dans la fabrication de leurs produits. Par exemple, des nanoparticules d'oxydes de zinc et de titane (ZnO et TiO_2) sont maintenant utilisées dans la composition des lotions solaires qui tirent profit du fait que ces nanoparticules possèdent un coefficient d'absorption élevé pour les rayons ultraviolets du soleil bien qu'elles

soient invisibles à l'œil nu (28). Des nanoparticules sont aussi introduites dans la formulation de certaines peintures afin de les rendre anti-bactériennes, ce qui pourrait être d'une grande utilité dans le domaine médical (29). De plus, la formulation de certains plastiques inclut maintenant des nanoparticules afin de les rendre plus solides, plus légers et plus durables. Ces nouveaux types de plastiques sont maintenant utilisés dans la fabrication de bâtons de baseball et de raquettes de tennis et, dans un avenir rapproché, nous pourrions tout aussi bien voir leur apparition dans la fabrication de vestes pare-balles ou dans la composition de nouveaux véhicules légers à faible consommation.

Il existe aussi des exemples d'applications actuelles ou éventuelles où les nanoparticules sont utilisées directement et ne sont donc pas incluses dans la formulation d'un autre type de produit comme dans les exemples mentionnés précédemment (30). Parmi ce type d'applications où l'on fait une utilisation directe des nanoparticules, il y a l'utilisation comme marqueur optique ou comme agent de traitement contre le cancer. Il est important de noter que grâce aux modifications de surface des nanoparticules qu'on peut varier presque indéfiniment, leur avenir dans le domaine pharmaceutique comme agent de traitement ou vecteur de médicament est très prometteur.

1.1.3 Les nanoparticules dans l'environnement

Dans l'environnement, plusieurs types de nanoparticules peuvent être détectés. Ces nanoparticules sont souvent appelées particules ultrafines. Elles proviennent de diverses sources et leur concentration de même que leur taille varient en fonction du secteur d'activité où on les retrouve. Le tableau 1 présente les concentrations mesurées de particules fines et ultrafines en suspension dans l'air dans différents secteurs d'activité. On y retrouve également

la taille qui correspond au maximum de la concentration des particules, c'est-à-dire la taille de la majorité des particules dans ce secteur d'activité.

Tableau 1. Données sur les particules fines et ultrafines en suspension dans l'air dans différents secteurs d'activité (1)

Secteur d'activité	Concentration pour le domaine de taille de 14 – 673 nm (particules • cm-3)	Maximum de la concentration en nombre (nm)
Extérieur, bureau	Jusqu'à 10 000	nd
Fonte de silicium	100 000	280 – 520
Broyage de métal	Jusqu'à 130 000	17 – 170
Soudage	Jusqu'à 400 000	36 – 64
Coupe au plasma	Jusqu'à 500 000	120 – 180
Boulangerie	Jusqu'à 640 000	32 – 109
Aéroport (Tarmac)	Jusqu'à 700 000	< 45
Soudage (Brasage)	De 100 000 à 40 000 000	40 – 600

Ce tableau montre bien que des nanoparticules peuvent être détectées dans toute une variété d'environnements. On constate que les nanoparticules se trouvent dans des endroits parfois insoupçonnés tels que la boulangerie. Ces données nous permettent également de constater que la concentration des nanoparticules peut atteindre des valeurs très importantes allant de quelques dizaines de milliers de nanoparticules par cm³ d'air jusqu'à plusieurs millions de nanoparticules par cm³ d'air.

1.1.4 Les effets sur la santé

Les risques associés à une exposition aux particules fines (taille micrométrique) en suspension dans l'air sont bien documentés (31-34). Toutefois, les connaissances concernant les effets sur la santé associés à une exposition aux nanoparticules sont très lacunaires. En 2006, un rapport de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) faisait état de cette situation (5). Il était mentionné dans ce rapport que contrairement aux particules de plus grande taille qui tendent à s'accumuler principalement au niveau des poumons, certains types de nanoparticules peuvent se rendre directement au cerveau en empruntant le chemin du nerf olfactif. Une étude de Katz et al. (35) a d'ailleurs démontré ce mode de transport neuronal pour des microsphères de 20 à 200 nm. Le manganisme est également relié à une accumulation de manganèse au cerveau, bien que le processus de transport exact n'ait pas été clairement démontré dans ce cas (36-37).

1.1.5 Caractérisation des nanoparticules

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser les nanoparticules. Parmi celles-ci, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont très utilisées, car il s'agit des seules techniques permettant d'observer les nanoparticules afin d'en déterminer la morphologie et la taille exacte.

1.1.5.1 Microscopie électronique à balayage

Commercialisé pour la première fois en 1965, le microscope électronique à balayage (38-41) est aujourd'hui un appareil de caractérisation très répandu. Son fonctionnement repose sur

l'interaction entre le faisceau d'électrons émis par l'appareil et l'échantillon à observer. Le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon et il le balaye à une vitesse relativement élevée. L'échantillon émet alors différents types de rayonnement qui sont détectés par l'appareil et qui permettent de recréer une image tridimensionnelle de l'échantillon. La détection de chaque type de rayonnement nécessite l'utilisation du détecteur approprié. Parmi ces types de rayonnement, on retrouve les électrons secondaires qui donnent une information sur la topographie de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés qui sont sensibles au numéro atomique des éléments observés et qui permettent de mesurer l'homogénéité chimique de l'échantillon, les électrons Auger qui sont caractéristiques de l'atome qui les a émis et les rayons X qui permettent également d'obtenir de l'information sur la nature chimique de l'échantillon. De nos jours, la résolution typique d'un MEB se situe entre 0,4 et 20 nm, ce qui en fait un instrument de choix pour l'observation des nanoparticules.

1.1.5.2 Microscopie électronique à transmission

Fabriqués à partir de 1939 par la compagnie Siemens, les microscopes électroniques à transmission (42-44) permettent eux aussi d'observer des échantillons grâce à l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. La différence entre cette technique et la technique de microscopie électronique à balayage est que celle-ci ne peut être utilisée que pour des échantillons assez minces pour laisser passer le faisceau d'électrons puisque les différents détecteurs sont positionnés derrière l'échantillon. La détection et la reproduction des images est basée sur le fait que les éléments plus lourds de l'échantillon laisseront passer moins d'électrons que les éléments plus légers et apparaîtront donc plus foncés que ceux-ci. Contrairement à la microscopie électronique à balayage qui permet d'obtenir des images tridimensionnelles, la microscopie électronique à transmission ne produit que des images

bidimensionnelles. Toutefois, il est maintenant possible de reconstituer les images tridimensionnelles d'un échantillon grâce à la tomographie qui consiste à faire une série d'images de l'échantillon sous différents angles (de -70° à $+70^\circ$) et de traiter ces images à l'aide d'algorithmes de reconstruction similaires à ceux utilisés en imagerie par rayons X.

Afin de pouvoir utiliser la microscopie électronique à transmission dans notre projet de recherche, nous avons d'abord dû procéder à la coupe de nos particules en faisant appel à la microtomie. Pour ce faire, les particules devaient préalablement être mises en suspension dans une résine phénolique. Les tranches réalisées pour l'observation avaient une épaisseur de 50 nm et étaient réalisées avec une lame au diamant. On doit toutefois interpréter les images obtenues de ce type d'analyse avec beaucoup de prudence, car l'observation de tranches peut mener à une mauvaise perception de la morphologie de l'échantillon.

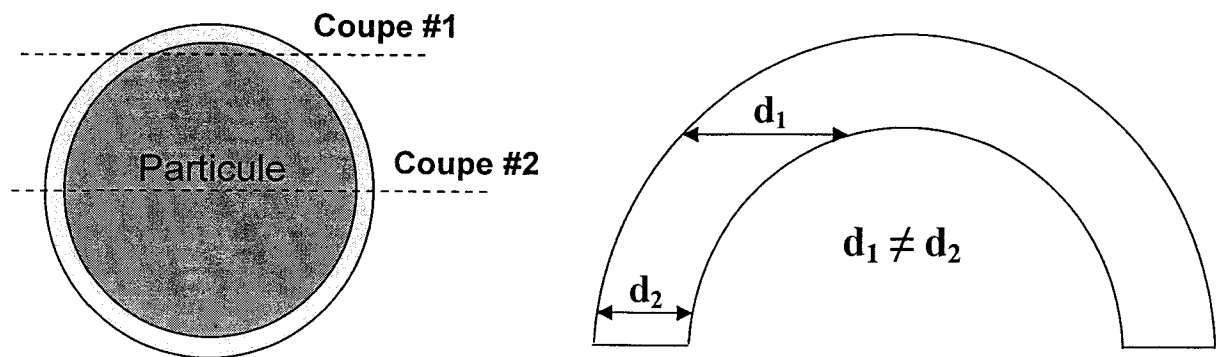


Figure 1. Schéma représentant la différence apparente du recouvrement observé par MET en fonction de l'angle de la coupe par rapport à la surface de la particule.

En effet, si on observe un recouvrement présent sur la paroi d'une particule qui a été tranchée à un angle autre que 90° , le recouvrement semblera plus épais qu'il ne l'est en réalité (Figure 1). Dans le cas qui nous intéresse, nous avons fait l'observation de nanoparticules greffées sur

des particules de silice de taille micrométrique. L'observation de ces particules à un angle différent de 90° peut aussi laisser croire à un empilement des nanoparticules à la surface de la silice alors qu'il s'agit en fait de nanoparticules juxtaposées sur la surface de la silice.

1.2 Adsorption

Il est connu depuis plusieurs années que l'inhalation de certaines particules fines (taille supérieure à 100 nm) peut engendrer différents types de maladies pulmonaires. Parmi ces maladies, certaines sont reliées à l'effet synergique que ces particules peuvent avoir avec certains polluants atmosphériques reconnus pour leur toxicité. Un tel effet synergique a d'ailleurs déjà été observé dans le cas des fibres d'amiante chrysotile en présence de molécules de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (45). Une étude de Hammond (9) a démontré que les travailleurs exposés à des fibres d'amiante en suspension dans l'air en combinaison avec consommation de tabac dont la fumée contient des HAP présentent un taux de mortalité 4,9 fois plus élevé que celui des fumeurs non exposés aux fibres d'amiante et 10,3 fois plus élevé que celui des non-fumeurs exposés aux fibres d'amiante. Ces données démontrent l'importance de l'effet synergique qui existe entre les particules en suspension dans l'air et les polluants atmosphériques, ce qui démontre l'importance de mener une telle étude d'adsorption sur les nanoparticules métalliques afin de vérifier si ce comportement est également observable pour ce type de particules.

1.2.1 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe expérimentale qui, à température fixe, donne le taux d'adsorption d'une molécule à la surface d'un adsorbant en équilibre avec la phase

gazeuse ou liquide. Les isothermes d'adsorption sont classées en cinq types (46) tels que présentés à la figure 2.

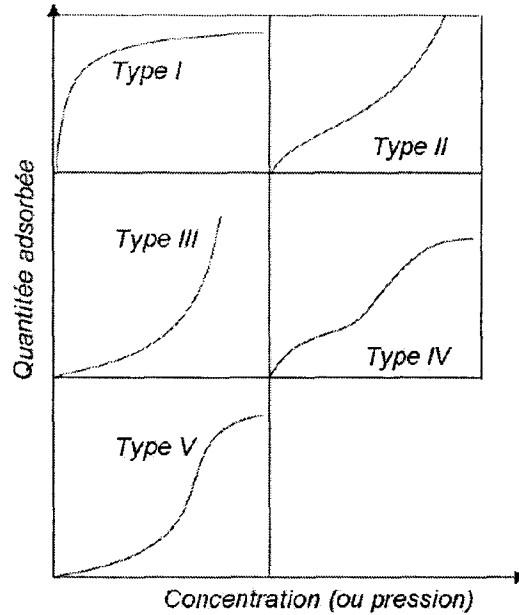


Figure 2. Cinq types d'isothermes d'adsorption (46).

1.2.1.1 Isotherme de Langmuir (Type I)

L'isotherme de type I est appelée isotherme de Langmuir (équation 1.1) (47).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K C_e} \quad \text{ou} \quad Q_e = \frac{Q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad [1.1]$$

où Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre, C_e est la concentration d'adsorbat dans la phase mobile à l'équilibre, Q_{\max} est la quantité adsorbée à saturation et K est le coefficient d'adsorption.

On peut la reconnaître sous sa forme graphique par l'augmentation rapide de la quantité adsorbée suivie d'une saturation de la surface représentée par un plateau.

L'isotherme de Langmuir s'appuie sur les approximations suivantes:

- La surface est homogène.
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules d'adsorbat.
- Chaque site est équivalent et ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- Les molécules s'adsorbent sur des sites précis de la surface et ces sites sont complètement occupés à saturation.

1.2.1.2 Isotherme BET (Type II)

L'isotherme de type II (équation 1.2) a été décrite pour la première fois en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller, d'où le nom d'isotherme BET (48). Il s'agit d'une extension de la théorie de Langmuir. En effet, dans l'isotherme de Langmuir, l'adsorption se limite à une monocouche, tandis que l'isotherme BET est caractérisée par une adsorption multicouche.

$$Q_e = \frac{Q_{mono} c C_e}{(1 - C_e) \{1 - (1 - c) C_e\}} \quad [1.2]$$

où Q_{mono} représente la quantité d'adsorbat nécessaire pour compléter une monocouche et c (équation 1.3) est une constante qui dépend de l'énergie de désorption d'une monocouche, $\Delta H_{dés}$, et de l'énergie de vaporisation de la molécule, ΔH_{vap} .

$$c = e^{\left(\frac{\Delta H_{dés} - \Delta H_{vap}}{RT}\right)} \quad [1.3]$$

1.2.1.2.1 Analyse BET

L'isotherme BET est à l'origine de la technique d'analyse du même nom. Cette technique de caractérisation est souvent utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux. Dans cette technique, un gaz (souvent de l'azote) est adsorbé à la surface de l'échantillon dont on veut mesurer la surface spécifique. On détermine ensuite le volume de gaz présent dans une monocouche et on peut ainsi calculer la surface totale de l'échantillon en connaissant la surface occupée par une molécule de gaz à la surface de l'échantillon. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne donne qu'une mesure de la surface totale du matériau et ne permet pas de faire une distinction entre les surfaces de différentes natures d'un matériau composé de plusieurs éléments.

1.2.1.3 Isothermes de type III, IV et V

Dans l'isotherme de type III, l'adsorption est amplifiée par la présence des molécules déjà adsorbées à la surface, d'où l'augmentation exponentielle de l'adsorption qu'on observe sur le graphique. Ce type d'isotherme correspond au phénomène de condensation.

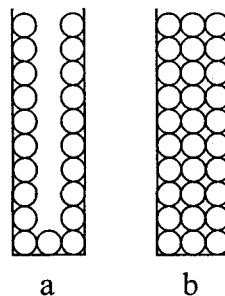


Figure 3. Schéma représentant un isotherme de type IV : a) Formation de la monocouche, b) Remplissage total du pore.

Quant aux isothermes IV et V, ils correspondent à des cas particuliers des isothermes II et III où la présence de micropores et le phénomène de capillarité sont mis en évidence. L'adsorption suit le comportement décrit par les isothermes de type II et III jusqu'à ce que le vide présent dans les micropores soit rempli tel que schématisé à la figure 3.

1.2.1.4 Isotherme de Henry

À faible concentration ou à faible pression, les isothermes d'adsorption ont un comportement linéaire. Dans cette zone précise, l'isotherme d'adsorption est appelée isotherme de Henry (49) et est décrite par l'équation 1.4.

$$Q_e = k_H C_e \quad [1.4]$$

où k_H représente la constante de Henry ou le taux d'adsorption du système. Une valeur de k_H élevée signifie que l'adsorption est forte.

1.2.1.5 La chromatographie comme outil de mesure

Expérimentalement, les isothermes d'adsorption dynamiques peuvent être mesurées par chromatographie liquide ou gazeuse. Des études de Wilson (50) ont d'ailleurs permis d'établir une relation quantitative entre l'isotherme de distribution des phases stationnaire et mobile et le chromatogramme obtenu. À partir des données extraites du chromatogramme, il est possible de reproduire graphiquement l'isotherme d'adsorption d'une molécule sur une surface donnée et de calculer le taux d'adsorption de cette molécule.

1.2.1.5.1 Notions de chromatographie

La chromatographie (51-55) se définit comme une technique analytique qualitative et quantitative où les constituants d'un mélange sont séparés en étant entraînés par une phase mobile le long d'une phase stationnaire. La séparation dépend de l'affinité relative des constituants du mélange pour chacune des deux phases. On peut classer les différents types de chromatographie selon la nature de la phase mobile (phase gazeuse, phase liquide ou phase supercritique) ou encore selon le type d'interactions qui existent entre les constituants du mélange analysé et la phase stationnaire. Dans ce dernier type de classification, on retrouve la chromatographie d'adsorption, de partage, chirale, d'exclusion de taille et à échange d'ions. Les mesures d'isothermes d'adsorption réalisées dans le cadre de cette thèse sont inspirées de la chromatographie d'adsorption. Dans ce type de chromatographie, les molécules analysées sont retenues sur la phase stationnaire par des forces de Van der Waals qui sont des forces de faible intensité. Parmi ces forces, on retrouve les forces de dispersion (ou forces de London), les forces de Keesom et les forces de Debye. Il est possible de faire éluer les molécules du mélange injecté plus ou moins rapidement en faisant varier la composition de la phase mobile.

Prenons l'exemple de l'injection d'une molécule polaire accompagné d'une molécule non-polaire sur une colonne chromatographique garnie d'une phase stationnaire polaire. La molécule non-polaire ne sera pas retenue sur la phase stationnaire et élue très rapidement à travers la colonne. Par contre, la molécule polaire aura une grande affinité pour la surface de la phase stationnaire et y sera retenue. Si la phase mobile ou l'éluant est constitué d'un solvant non-polaire, la molécule polaire restera d'autant plus longtemps sur la phase stationnaire que si l'éluant est constitué d'un solvant polaire. Pour qu'il y ait une bonne rétention des molécules sur la phase stationnaire, il faut donc que la phase mobile et la phase stationnaire

soient de polarités différentes. En chromatographie liquide, on parle de chromatographie en phase normale lorsque la phase stationnaire est polaire et que la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants non-polaires tandis qu'on parle de chromatographie en phase inverse (ou à polarités de phase inversées) lorsque la phase stationnaire est non-polaire et que la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants polaires.

1.2.1.5.2 Théorie relative aux mesures d'isothermes d'adsorption par chromatographie

Toutes les isothermes présentées dans cette thèse ont été mesurées avec des concentrations faibles afin d'obtenir une isotherme de type I dans le domaine linéaire, aussi défini comme étant l'isotherme de Henry. Comme nous venons de le voir, cette isotherme peut être représentée par l'équation suivante (49, 56-58) :

$$Q_e = k_H C_e \quad [1.4]$$

où Q_e (mmol/g ou $\mu\text{mol/g}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_e (mmol/L) est la concentration d'analyte dans la phase mobile à l'équilibre et k_H représente la constante de Henry ou le taux d'adsorption du système. À partir du profil d'élution extrait du chromatogramme, Q_e et C_e correspondent à:

$$Q_e = \frac{n_i I_1}{m I_2} \quad [1.5]$$

$$C_e = \frac{n_i h}{\omega I_2} \quad [1.6]$$

où n_i est la quantité (mol) d'analyte injecté dans la colonne chromatographique, m est la masse (g) d'adsorbant contenu dans la colonne, h est la hauteur du pic (unités d'absorbance) et ω est le débit de l'éluant (L/min). Les paramètres I_1 et I_2 sont déterminés à partir du profil d'éluion des chromatogrammes tel que montré à la figure 4.

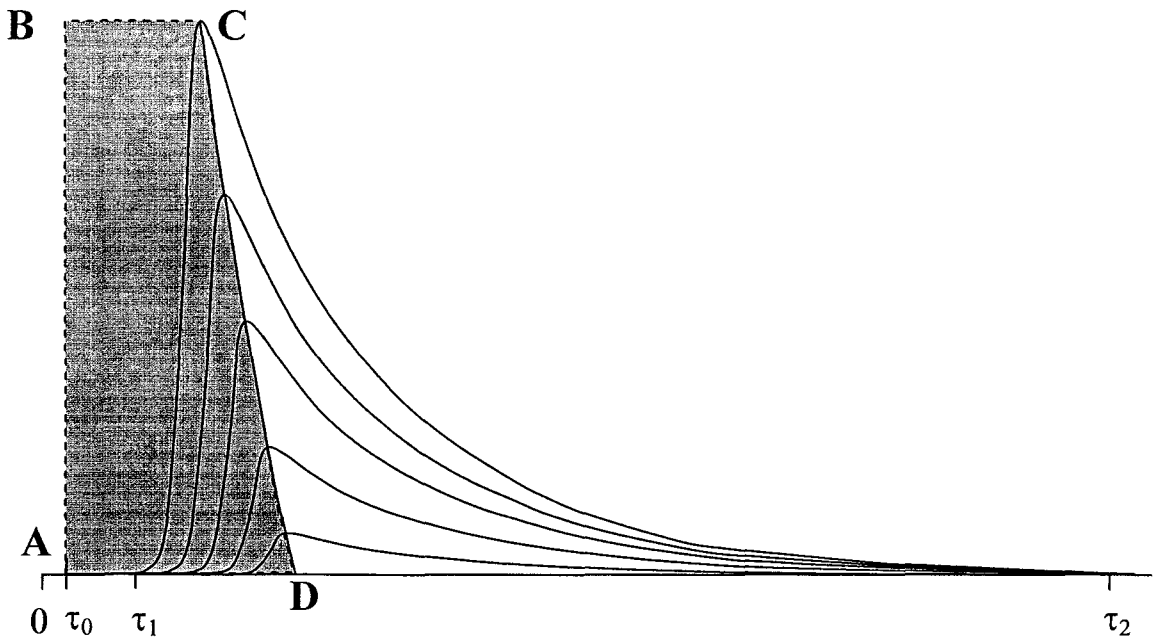


Figure 4. Exemple de profils d'éluion obtenus par HPLC pour 5 injections de différentes concentrations.

L'intégrale I_1 est donnée par l'aire du polygone ABCD. La ligne CD relie les maxima des pics.

I_1 est exprimé par :

$$I_1 = \int_0^h (\tau_r(h) - \tau_0) dh \quad [1.7]$$

où τ_r et τ_0 représentent respectivement le temps de rétention de l'analyte et le temps de rétention nul de la colonne (min). Ce dernier paramètre correspond au temps d'apparition d'un composé non retenu sur la colonne. I_2 représente la quantité de composé injecté dans la colonne et est proportionnel à l'aire sous le pic dans le profil d'élution. I_2 est donné par :

$$I_2 = \int_{\tau_2}^{\tau_1} h(\tau) d\tau \quad [1.8]$$

où τ_1 et τ_2 représentent les temps qui délimitent le début et la fin du pic chromatographique. De l'injection de différentes quantités d'analyte dans la colonne, il est possible de déterminer le facteur de distribution de cet analyte entre l'état adsorbé (Q_e) et la phase mobile (C_e), ce qui permet la détermination du k_H .

1.2.2 Théorie de Van't Hoff

Lorsque la valeur de k_H est déterminée à plusieurs températures différentes, la loi de Van't Hoff (54) peut être utilisée pour calculer la valeur de l'enthalpie d'adsorption (ΔH) du système étudié. En effet, puisque

$$\ln(k_H) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad [1.9]$$

on peut alors obtenir la valeur de l'enthalpie d'adsorption en portant en graphique la valeur de $\ln(k_H)$ en fonction de $1/T$, ce qui nous donne une droite ayant une pente égale à $-\Delta H/R$ où R est la constante des gaz parfaits dont la valeur est bien connue. Nous pouvons ainsi obtenir la valeur de ΔH .

1.2.3 Enthalpie d'adsorption

Étant donné que l'adsorption est un processus exothermique, l'enthalpie d'adsorption, ΔH_{ads} , est une valeur négative. Une fois adsorbée, la molécule se retrouve dans un puits de potentiel tel qu'illustré à la figure 5. Pour désorber la molécule, il faut donc lui fournir de l'énergie. C'est pourquoi une hausse de température du système favorise le processus de désorption.

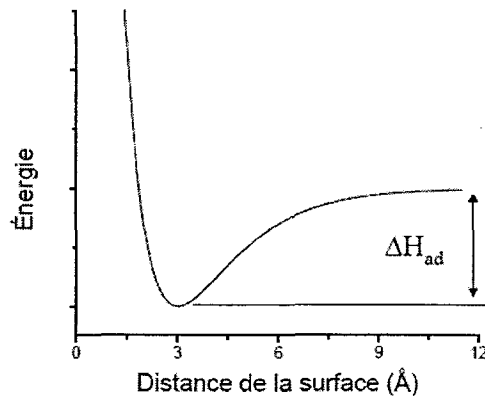


Figure 5. Courbe de potentiel représentant le processus d'adsorption.

1.2.4 Physisorption vs chimisorption

L'adsorption peut être classée dans deux catégories. Ces deux catégories sont la physisorption et la chimisorption (Figure 6). La première catégorie correspond à une adsorption de plus faible énergie et la seconde correspond à une adsorption de plus forte énergie. En général, les enthalpies d'adsorption sont de l'ordre de 10 à 100 meV pour la physisorption et de 1 à 10 eV pour la chimisorption. Dans le cas de la physisorption, les forces impliquées sont en général des forces de Coulomb et des forces de Van der Waals qui permettent des interactions à longue distance entre la molécule et la surface.

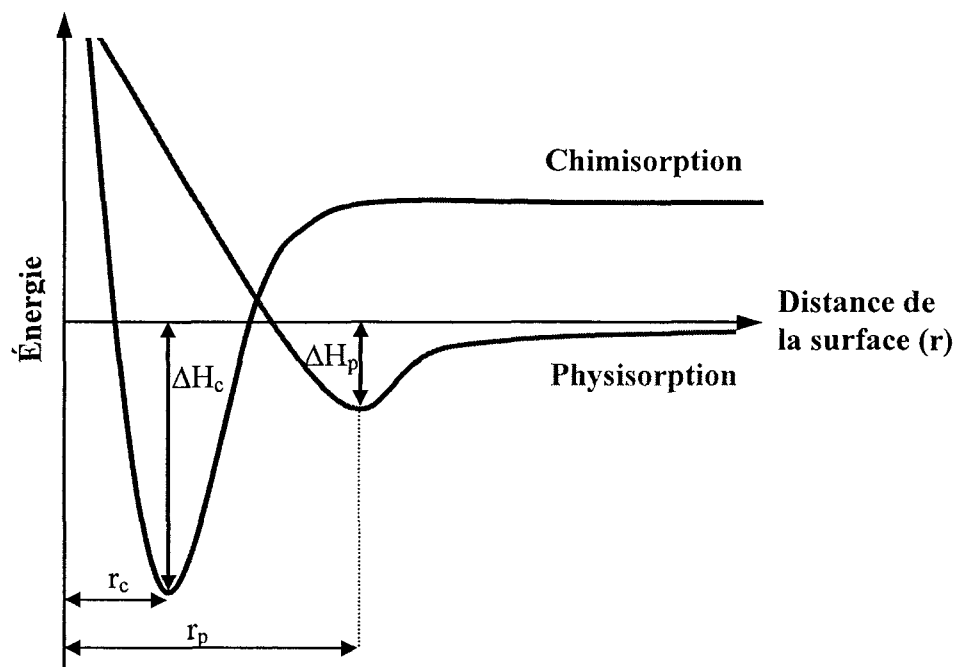


Figure 6. Courbes de potentiel représentant la chimisorption et la physisorption.

Dans le cas de la chimisorption, il se crée une liaison chimique entre la molécule et la surface. Il peut s'agir de liaisons covalentes, métalliques ou ioniques. Les interactions entre la molécule et la surface se font donc à courte distance. Cette différence entre les distances d'interactions est montrée sur la figure 6 par les paramètres r_c et r_p qui représentent respectivement les distances d'équilibre dans le cas de la chimisorption et dans le cas de la physisorption.

CHAPITRE 2

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

2.1 Dépôt métallique par évaporation sous vide

L'appareil que nous avons utilisé pour la préparation des nanoparticules métalliques par évaporation sous vide est présenté schématiquement à la figure 7 et les constituants principaux du système y sont identifiés (60).

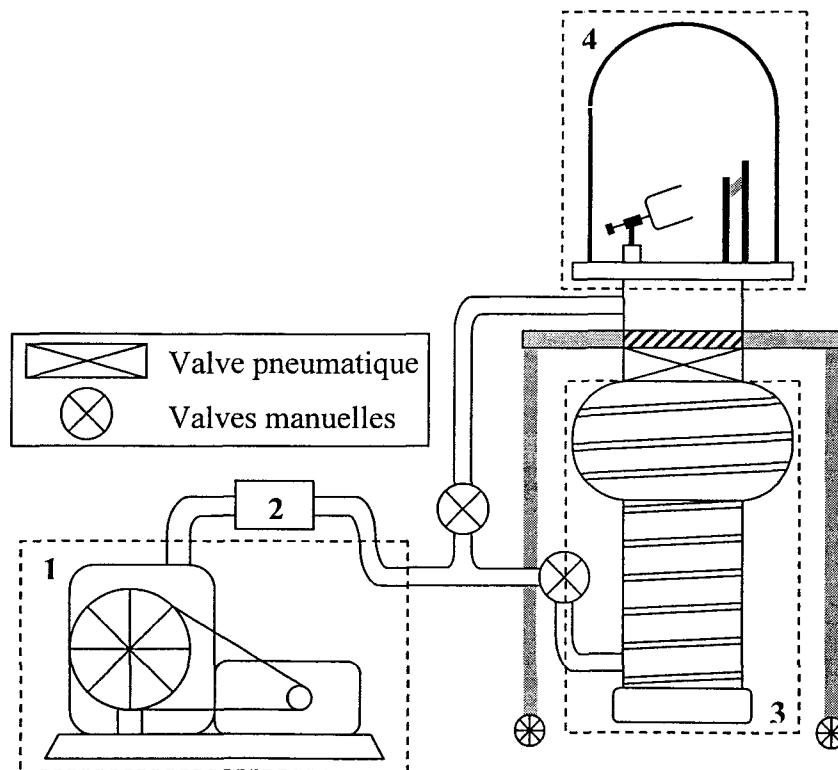


Figure 7. Schéma de l'évaporateur utilisé pour la préparation des nanoparticules métalliques :

1) Pompe mécanique, 2) Filtre, 3) Pompe à diffusion, 4) Cloche sous vide.

La partie de l'appareil où s'effectue le dépôt métallique est la cloche sous vide. Un schéma plus détaillé de cette section de l'appareil est présenté à la figure 8. À l'intérieur de la cloche sous vide se trouvent deux dispositifs principaux.

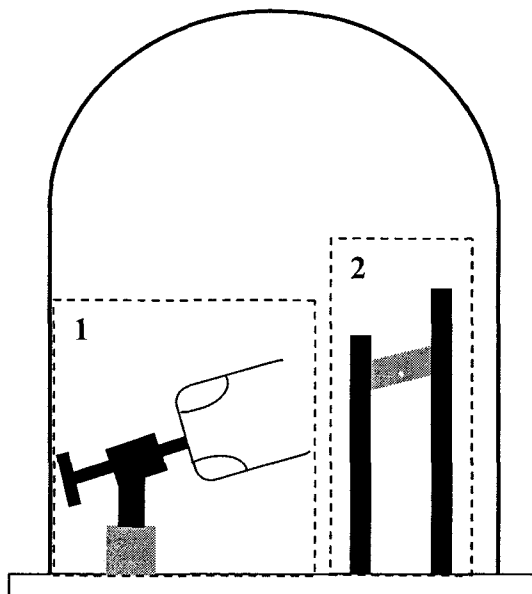


Figure 8. Schéma des constituants de la cloche sous vide : 1) Système de brassage rotatif, 2) Système de chauffage et source d'évaporation.

Le premier dispositif est un système de brassage rotatif qui permet d'effectuer un dépôt métallique relativement uniforme sur un substrat poudreux. Le réceptacle qui accueille la poudre est fixé sur un socle rotatif. Ce réceptacle est un bécot dans lequel ont été soudées des ailettes de verre sur le pourtour. Ceci permet d'obtenir un effet de brassage qui imite le mouvement d'une sècheuse à linge. Le fait que cette méthode permette de greffer les nanoparticules sur un substrat poudreux représente pour nous un avantage important, car ceci permettra la mesure des isothermes d'adsorption par chromatographie liquide et gazeuse. Le substrat choisi est une poudre de silice broyée (IMPAQ, gel de silice ultra pur, Silicycle).

Le deuxième dispositif se trouvant à l'intérieur de la cloche sous vide est la source d'évaporation. Cette source est constituée de deux électrodes entre lesquelles on vient fixer un bateau de tungstène (R.D. Mathis Company, ME 23-.005 W) qui contient le métal à évaporer. Ce bateau est muni d'un couvercle ainsi que d'un trou situé en dessous, ce qui permet de diriger l'évaporation dans la direction souhaitée. Les deux électrodes sont fixées de telle sorte que leur extrémité passe à travers la base étanche de la cloche sous vide, ce qui permet de les brancher à une source de courant. Lorsque le vide nécessaire est atteint dans la cloche, la source de courant est allumée afin de chauffer le bateau de tungstène par effet Joule (chauffage résistif). Le métal utilisé pour la mise au point de la technique est l'or (Alfa Aesar, fil d'or, diamètre : 0,5 mm, grade Premion®, 99,9985%) puisque sa surface est stable chimiquement. Il s'agit donc du métal idéal pour la conception d'un modèle qui nous permettra de comprendre les processus d'adsorption.

Tableau 2. Pression de vapeur de l'or en fonction de la température (61).

Température (°C)	Pression de vapeur de l'or (Torr)
1132	10^{-4}
947	10^{-6}
807	10^{-8}

La chambre d'évaporation atteint généralement une pression de près de 10^{-7} Torr. Le bateau de tungstène est donc chauffé à une température de plusieurs centaines de degrés Celsius (Tableau 2), ce qui permet au métal contenu à l'intérieur de s'évaporer, tandis que la température près du substrat poudreux ne dépasse pas 150°C tel que l'indique un thermocouple placé à une dizaine de centimètres du bateau de tungstène. Cette grande

différence de température s'explique par l'absence de transfert de chaleur par convection dû au grand vide qui règne dans la chambre d'évaporation. La vapeur métallique qui s'échappe du bateau de tungstène traverse donc un différentiel de température important. En traversant ce différentiel de température, la vapeur métallique se condense en nanogouttelettes qui se solidifient au contact des surfaces qu'elles rencontrent dont la surface de la poudre de silice et du réceptacle qui la contient. Il est donc important de bien brasser la poudre de silice afin d'obtenir des nanoparticules bien définies. Si des nanogouttelettes entraient en contact avec des nanoparticules déjà présentes à la surface de la silice, il y aurait coalescence des gouttelettes encore malléables et formation d'un recouvrement métallique uniforme. Il est donc important d'évaporer le métal graduellement en contrôlant le courant qui passe dans le bateau de tungstène et en l'augmentant de façon progressive afin de permettre à la poudre de silice de se brasser et de toujours présenter une surface exempte de particules métalliques à la source d'évaporation.

Avec la configuration de la source d'évaporation telle qu'utilisée dans notre projet, un courant de 300 A est nécessaire afin d'atteindre une température suffisante pour évaporer l'or. La source de courant utilisée (Lambda EMI, ESS Power Supply) nous permet de travailler à courant contrôlé. Le voltage de la source variait donc entre 3 et 4 V afin d'assurer ce courant constant. Une puissance de 900 à 1200 W est ainsi nécessaire à l'évaporation de l'or dans ces conditions.

2.2 Silanisation de la silice

Une partie de la poudre de silice utilisée dans ce projet a été silanisée avant d'être utilisée dans le procédé d'évaporation sous vide. Ce traitement lui confère une meilleure fluidité et facilite

son brassage, ce qui est essentiel à l'obtention de nanoparticules bien définies et bien réparties sur sa surface. La silanisation consiste à faire réagir les groupements silanols (Si-OH) présents à la surface de la silice avec un chlorosilane possédant une chaîne alkyle de la longueur voulue (Figure 9).

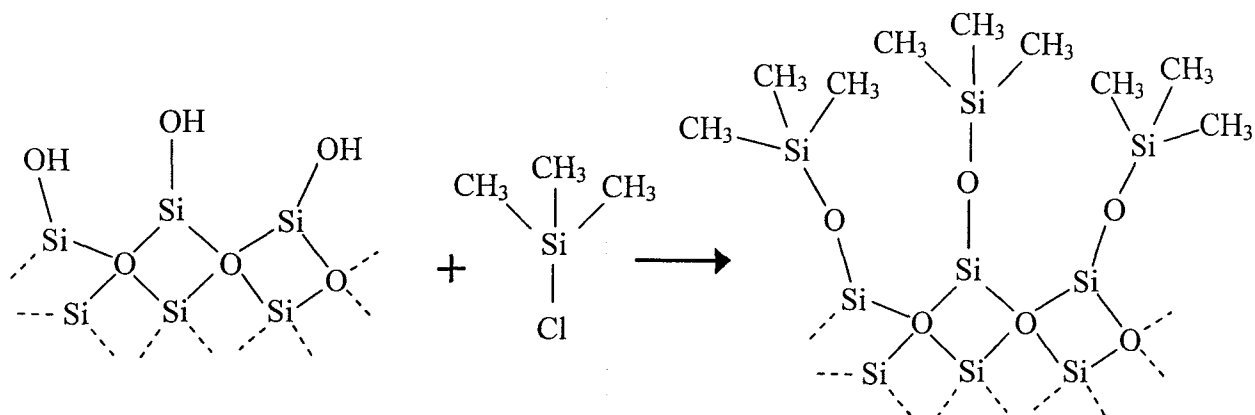


Figure 9. Schématisation de la réaction de silanisation de la silice.

Dans notre projet de recherche, nous devons rendre hydrophobe la surface de la silice normalement hydrophile par le greffage de groupements méthyles afin de faciliter le brassage lors du dépôt de l'or. Le chlorotriméthylsilane ((CH₃)₃SiCl, Sigma-Aldrich, purum, ≥98,0%) fut donc utilisé comme réactif afin d'obtenir la silice C₁. Si nous avons voulu greffer de longues chaînes alkyles à la surface de la silice, nous aurions dû utiliser un chlorosilane ayant la chaîne voulue comme substituant.

Expérimentalement, la silanisation est effectuée en mettant en suspension de 5 à 8 g de silice IMPAQ (Silicycle) préalablement séchée à 120°C pendant 24 h dans une solution de 10% V/V de chlorotriméthylsilane dans le toluène (C₆H₅CH₃, Produits chimiques ACP, qualité réactif A.C.S.). Le mélange est agité pendant 3 h, puis filtré sur un filtre Millipore de 0,22 µm et lavé avec quatre portions de 50 mL de toluène et quatre portions de 50 mL de méthanol (CH₃OH,

Fisher Scientific, qualité HPLC). La poudre recueillie est ensuite séchée à l'étuve à 50°C pendant 24 h.

2.3 Greffage d'alcanethiols sur l'or

Le greffage d'alcanethiols (62-65) consiste à faire réagir avec la surface métallique de l'or des alcanes linéaires contenant un groupement thiol (SH) en fin de chaîne (Figure 10).

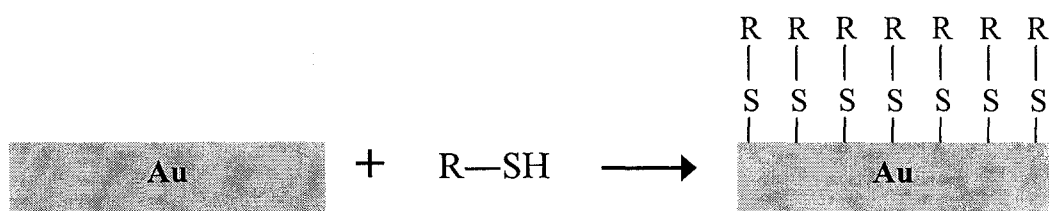


Figure 10. Schéma de la réaction de greffage d'alcanethiols à la surface de l'or.

Le groupement thiolate a la capacité de former un lien covalent très fort (~ 200 kJ/mol) avec les atomes à la surface de l'or (66). Lorsqu'une surface d'or métallique est mise en contact avec une solution d'alcanethiols, une monocouche auto-assemblée d'alcanethiolates se forme à la surface de l'or. La molécule utilisée peut avoir une chaîne de n'importe quelle longueur et pourrait également posséder un groupement fonctionnel en fin de chaîne afin de conférer à la surface résultante certaines propriétés chimiques particulières. Un mélange d'alcanethiols comportant des chaînes de différentes longueurs ou ayant différents groupements fonctionnels peut également être utilisé pour le greffage. On y parvient simplement en préparant une solution contenant les alcanethiols sélectionnés dans le toluène. Le ratio des concentrations molaires des différents alcanethiols sera identique au ratio des chaînes greffées à la surface de l'or. Toutefois, les différences entre les molécules choisies ne doivent pas être trop importantes, car une ségrégation des molécules pourrait avoir lieu. En effet, l'organisation des

chaînes à la surface de l'or est expliquée par les forces intermoléculaires qui permettent aux chaînes de s'attirer entre elles pour former une monocouche dense et sans trou. Donc, si les propriétés des chaînes sont trop différentes, il y aura apparition de domaines à la surface du métal, les chaînes de chaque type attirant leurs semblables, mais ne s'attirant pas mutuellement.

Expérimentalement, le greffage d'alcanethiols s'effectue en préparant une solution de l'alcanethiol voulu dans le toluène et en immergeant la surface d'or dans cette solution pendant 24 h. La concentration utilisée doit être suffisante pour fournir le nombre nécessaire de molécules pour former la monocouche. Toutefois, la concentration maximale pouvant être préparée est limitée par la solubilité des alcanethiols qui est relativement faible pour les molécules à longue chaîne. Par exemple, pour greffer des alcanethiols comprenant une chaîne de 18 carbones, 3,3 g d'octadécane-thiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ ou C_{18}SH , Sigma-Aldrich, 98%) est dissout dans 80 mL de toluène et 1,6 g de silice couverte de nanoparticules d'or est mise en suspension dans ce mélange. Après que ce mélange ait été agité pendant 24 h, il est filtré sur un filtre Millipore de 0,22 μm et lavé avec quatre portions de toluène et quatre portions de méthanol. La poudre recueillie est ensuite séchée à l'étuve à 50°C pendant 24h et est ensuite prête à être utilisée pour la caractérisation ou les mesures d'isothermes d'adsorption par chromatographie.

2.4 Remplissage de colonnes chromatographiques

Le remplissage des colonnes chromatographiques peut s'effectuer par voie sèche ou par voie humide. Le remplissage par voie humide est plus approprié pour le remplissage de colonnes pour l'utilisation en chromatographie liquide à haute pression (HPLC) tandis que le

remplissage de colonnes par voie sèche se prête mieux à l'utilisation en chromatographie gazeuse (GC).

2.4.1 Colonnes pour chromatographie liquide à haute pression (HPLC)

Le remplissage des colonnes utilisées en HPLC s'effectue par voie humide en préparant d'abord une suspension des particules à introduire dans la colonne. On doit utiliser une quantité de poudre supérieure à ce que la colonne peut contenir, car afin de connaître la masse de la poudre présente dans la colonne, on doit peser précisément les particules mises en suspension et les particules restantes une fois le remplissage terminé. On procède ensuite par différence de masse pour connaître la masse exacte de particules que la colonne contient. La suspension des particules doit s'effectuer dans un solvant qui favorise la dispersion des particules et dans lequel la sédimentation est lente. Dans notre projet de recherche, le solvant utilisé est constitué d'un mélange de 90 mL de méthanol, 10 mL d'eau et 50 mg d'acétate de sodium (CH_3COONa , Sigma-Aldrich, anhydre). Un bain à ultrasons est utilisé afin d'aider la mise en suspension des particules et défaire les agrégats qui auraient pu être présents dans la poudre. La suspension est ensuite rapidement versée dans la colonne chromatographique fixée à une pré-colonne et à une buse de remplissage. La colonne chromatographique est munie d'un embout contenant un fritté de 0,5 μm qui empêche la suspension de s'échapper. Cet assemblage (Figure 11 : 4, 5 et 6) est ensuite fixé à l'appareil servant au remplissage des colonnes par voie humide (Figure 11) qui est muni d'une pompe pneumatique (Figure 11 : 1) et d'un réservoir de solvant (Figure 11 : 2). La pompe pousse ensuite le solvant du réservoir à l'intérieur de la colonne avec une pression d'environ 7000 psi, ce qui a pour effet d'entasser les particules dans la colonne chromatographique.

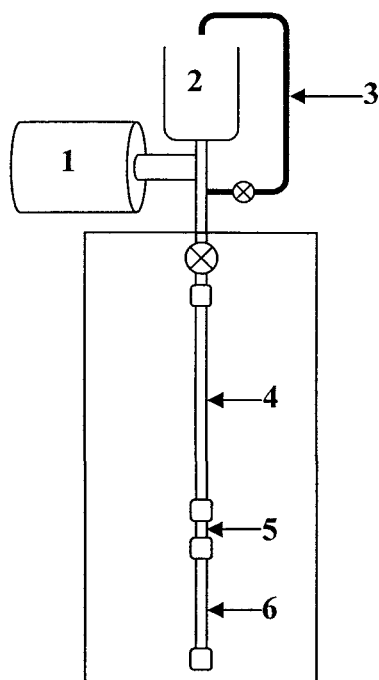


Figure 11. Schéma de l'appareil servant au remplissage par voie humide des colonnes chromatographiques : 1) Pompe pneumatique, 2) Réservoir, 3) Dispositif de retour et d'évacuation des bulles d'air, 4) Buse, 5) Pré-colonne, 6) Colonne.

Le solvant utilisé pour pousser les particules doit avoir une viscosité et une composition semblable à celle du solvant utilisé pour la mise en suspension des particules. Dans le cas présent, de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Les alcools de commerce, 95 %) est utilisé comme solvant de poussée. Une fois qu'environ 250 mL de solvant a été poussé dans la colonne, celle-ci est retirée en prenant soin de conserver la pré-colonne et l'assemblage de la colonne avec la pré-colonne est ensuite conditionné au HPLC avec un faible débit de solvant pendant environ 2 h. Durant ce conditionnement, on fait passer un solvant similaire à celui qui sera utilisé comme phase mobile pour les mesures d'isothermes d'adsorption. Après ce conditionnement, la pré-colonne est retirée et remplacée par un embout contenant aussi un fritté de $0,5 \mu\text{m}$. Elle est ainsi prête à être utilisée sur le chromatographe.

2.4.2 Colonnes pour chromatographie gazeuse (GC)

Le remplissage des colonnes utilisées en GC se fait par voie sèche. Il s'agit d'une technique de remplissage beaucoup plus simple et concise que la technique de remplissage par voie humide. On doit d'abord boucher l'extrémité d'une colonne chromatographique vide à l'aide d'un morceau de laine de verre et on y fixe un embout de colonne. On fixe ensuite la colonne à la verticale sur un plan de travail avec le bout ouvert de la colonne orienté vers le haut. Puis, à l'aide d'un petit entonnoir, on y verse la poudre dont on veut la remplir. La poudre doit être versée lentement tout en tapant les parois de la colonne, ce qui fait vibrer la colonne et favorise un remplissage plus dense. Lorsque la colonne est remplie presque complètement, on y insère un autre morceau de laine de verre et on bouche la colonne à l'aide d'un embout à colonne chromatographique. La colonne est ensuite prête à être utilisée sur un chromatographe en phase gazeuse.

2.5 Reproductibilité des mesures d'isothermes d'adsorption

La reproductibilité des mesures d'isothermes d'adsorption n'a pas été testée pour chaque colonne préparée, car ceci aurait été très fastidieux et aurait sans doute nécessité le travail d'une deuxième personne. De plus, les quelques tests de reproductibilité qui ont été effectués démontrent toujours une très bonne précision, ce qui laisse croire que l'on peut s'attendre à un comportement similaire pour toutes les colonnes chromatographiques préparées. Par exemple, les isothermes d'adsorption du phénol ont été mesurées sur deux colonnes remplies de silice C_1 avec quatre différentes compositions d'éluant. Ces isothermes sont présentées à la figure 12.

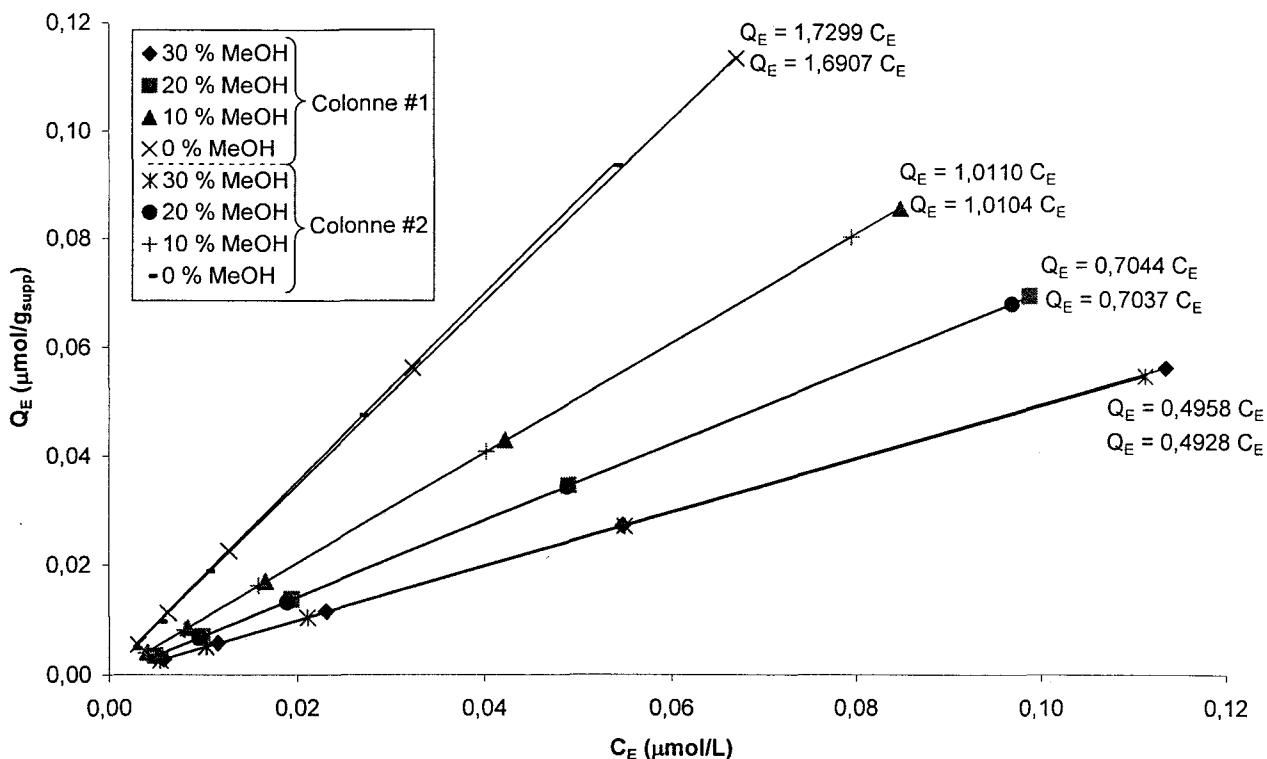


Figure 12. Tests de reproductibilité : Isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur deux colonnes remplies de silice C₁.

Les constantes de Henry de chacune de ces isothermes accompagnées de données statistiques sont présentées au tableau 3.

Tableau 3. Tests de reproductibilité : Données statistiques sur les constantes de Henry pour l'adsorption du phénol sur la silice C₁.

Éluant	0 % MeOH	10 % MeOH	20 % MeOH	30 % MeOH
k_H (Essai #1)	1,7299	1,0110	0,7044	0,4958
k_H (Essai #2)	1,6907	1,0104	0,7037	0,4928
Moyenne	1,710	1,0107	0,7041	0,4943
Écart-type	0,028	0,0004	0,0005	0,0021
Erreur relative	1,6 %	0,04 %	0,07 %	0,4 %

Les erreurs relatives sur les constantes de Henry moyennes étant toutes inférieures à 2 %, ces données montrent bien la bonne reproductibilité des mesures. La superposition des droites représentant chaque isotherme est aussi très évidente sur la figure 12 et illustre également très bien la bonne reproductibilité des mesures.

CHAPITRE 3

NOUVELLE MÉTHODOLOGIE POUR L'ÉVALUATION DU POUVOIR D'ADSORPTION DES POUSSIÈRES MÉTALLIQUES NANOMÉTRIQUES

Dans ce premier article, nous décrivons le processus de dépôt métallique par évaporation sous vide que nous avons utilisé pour la préparation des nanoparticules étudiées. Nous présentons la caractérisation par microscopie électronique qui fut effectuée afin de prouver la présence et la taille des particules métalliques greffées à la surface des particules de silice. Nous discutons également de la possibilité de modifier la surface des nanoparticules d'or par l'ajout d'une monocouche auto-assemblée d'alcanethiols. Nous présentons ensuite les isothermes d'adsorption du phénol qui ont été mesurées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et nous discutons de l'effet de différents paramètres sur la constante de Henry. Les différents paramètres en question sont la présence et la quantité de nanoparticules d'or à la surface de la silice, la température du système, la composition de la phase mobile utilisée pour la mesure ainsi que la modification de la surface métallique par le greffage d'alcanethiols.

Pour cet article, j'ai réalisé l'ensemble des travaux, allant de la préparation des nanoparticules métalliques jusqu'au remplissage des colonnes chromatographiques et aux mesures d'isothermes d'adsorption en passant par toutes les étapes de caractérisation des matériaux. J'ai également rédigé la totalité de cet article publié dans le Journal International sur l'Ingénierie des Risques Industriels (*J. Int. Ing. Risques Ind.* 2008, 1, 86) et j'ai présenté les résultats qui y figurent lors d'une conférence donnée lors du premier « Congrès International sur l'Ingénierie des Risques Industriels » à Montréal en décembre 2007.

3.1 Nouvelle méthodologie pour l'évaluation du pouvoir d'adsorption des poussières métalliques nanométriques

Clément M.¹, Ménard H.¹ et Rowntree P. A.²

¹ Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1, Canada

² Department of Chemistry, University of Guelph, Guelph (Ontario) N1G 2W1, Canada

ABSTRACT

A new method has been developed to quantitatively determine which contaminants or organic molecules can be adsorbed on metallic nanoparticles as a function of temperature and solvent composition. Metallic nanoaggregates are created using a bottom-up approach consisting of the evaporation of a metal by the Joule effect onto a micrometric silica support. Chromatographic columns are then filled with these micrometric particles supporting modified or non-modified metallic nanoaggregates and the adsorption isotherms of a model molecule (phenol) are measured under different conditions using high performance liquid chromatography (HPLC). The results of this study show that the phenol is adsorbed on gold in aqueous medium and this adsorption is accentuated when the gold surface is grafted with alkanethiols. A temperature rise of 20 °C also produces a releasing effect of the adsorbed species. These results demonstrate the efficiency of the new method for the characterization of such composite surface systems.

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthodologie a été développée pour permettre de déterminer quantitativement les contaminants ou molécules organiques qui peuvent être adsorbés sur des nanoparticules métalliques en fonction de la température et de la composition du solvant. Des nanoagrégats métalliques sont d'abord fabriqués à l'aide d'une approche ascendante qui consiste à évaporer un métal par effet Joule sur un support de silice micrométrique. Des colonnes chromatographiques sont ensuite remplies avec ces poudres micrométriques qui supportent les nanoagrégats métalliques modifiés ou non et les isothermes d'adsorption d'une molécule modèle (phénol) sont mesurées sur celles-ci par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les résultats de cette étude démontrent que le phénol s'adsorbe sur l'or en milieu aqueux et que cette adsorption s'accroît lorsqu'on modifie la surface des nanoagrégats d'or par des alcanethiols. Les résultats démontrent également qu'une augmentation de 20 °C de la température a un effet de relargage des molécules adsorbées. Ces résultats démontrent l'efficacité de la nouvelle méthode.

1. INTRODUCTION

En milieu industriel et urbain, les risques associés à l'inhalation de poussières micrométriques (e.g., amiante, silice) en suspension dans l'air sont connus depuis plusieurs années et bien documentés. [1-4] Des mesures drastiques ont été prises pour restreindre le plus possible leur présence dans nos milieux de vie et de travail. Par contre, les connaissances disponibles sur ce sujet s'appliquent uniquement aux particules dont la taille est supérieure à un micron. En effet, on sait déjà que plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière à l'échelle nanométrique sont très différentes de celles qui peuvent être observées à une échelle plus grande. Ceci nous

amène à croire que les risques associés à l'inhalation de nanoparticules peuvent également être différents. De plus en plus, les organismes oeuvrant dans la recherche en santé et sécurité au travail s'interrogent sur ce sujet et ont besoin d'information physico-chimique pour expliquer la source de certaines maladies industrielles et urbaines. Un récent rapport de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) [5] révèle d'ailleurs que les connaissances disponibles sur les risques à la santé reliés à une exposition à des particules de taille submicronique ou nanométrique sont très limitées. De telles particules peuvent se retrouver de façon accidentelle dans l'environnement des travailleurs à partir de plusieurs sources. Lorsqu'elles sont relâchées dans un environnement contenant des contaminants gazeux tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) susceptibles de s'y adsorber, les nanoparticules risquent d'entraîner ces contaminants dans le système respiratoire des travailleurs exposés. Il devient alors primordial de comprendre et quantifier cette adsorption de contaminants sur les nanoparticules métalliques. À notre connaissance, peu de groupes de recherche se sont jusqu'à maintenant intéressés au pouvoir d'adsorption de ces particules. La présente étude propose donc une nouvelle méthodologie pour la mesure du pouvoir d'adsorption des nanoparticules métalliques par HPLC. Cette étude s'inspire donc des travaux réalisés par Luc Noël concernant l'adsorption des HAP sur des fibres d'amiante. [6] Il avait été prouvé dans ces travaux qu'il était possible de mesurer la capacité d'adsorption d'un matériau poudreux par HPLC. Contrairement aux fibres d'amiantes utilisées qui étaient de taille micrométrique, les nanoparticules ne peuvent pas être contenues efficacement dans une colonne chromatographique sans être supportées d'une quelconque façon. La présente étude consiste donc d'abord à l'élaboration d'un procédé de dépôt de nanoparticules métalliques à la surface d'une poudre de silice micrométrique constituant le support afin d'utiliser la chromatographie liquide pour mesurer des isothermes d'adsorption. On démontrera qu'il est

possible de différencier l'adsorption sur les différentes surfaces des matériaux pour ne tenir compte que de l'adsorption sur les nanoparticules métalliques.

1.1 Sources de nanoparticules

L'importance de considérer les nanoparticules dans une étude de santé publique vient du fait que les sources d'émission de ces particules sont très nombreuses. Les groupes de Schneider et de Zhiqiang soulignent que les principales sources d'émission de nanoparticules en milieu urbain sont les moteurs diesel et les voitures dont le convertisseur catalytique est froid ou défectueux. [7-8] En milieu industriel, les nanoparticules peuvent provenir de processus d'abrasion ou encore de processus de combustion. Selon Möhlmann [9], dans les différents secteurs d'activité, les concentrations de nanoparticules dans l'air atteignent des valeurs pouvant aller de 130 000 particules par cm^3 dans une industrie de broyage de métal jusqu'à 700 000 particules par cm^3 sur le tarmac d'un aéroport. Mis à part les sources accidentelles, les nanoparticules sont de plus en plus fabriquées et utilisées de façon volontaire dans plusieurs applications et produits commerciaux dont plusieurs produits cosmétiques. L'existence de toutes ces sources de nanoparticules et le fait qu'elles sont si difficiles à contenir ou à piéger dans un filtre à air conventionnel rend leur présence quasi inévitable dans notre environnement et la recherche sur les risques associés à leur inhalation devient donc essentielle.

1.2 Inhalation, accumulation et élimination de poussières fines

Même si elles sont limitées, les connaissances présentement disponibles sur les effets à la santé reliés à l'inhalation de nanoparticules sont inquiétantes. En effet, on sait maintenant

que suite à leur inhalation, les nanoparticules peuvent se rendre directement au cerveau via le nerf olfactif et s'y accumuler. Le groupe de Katz et al. [10] ont d'ailleurs démontré ce processus de transport pour des microsphères de 20 à 200 nm de diamètre. Des rats exposés à des fumées de soudage contenant du manganèse ont également démontré une accumulation de ce métal au cerveau. De plus, chez l'homme, le manganisme est relié directement à l'accumulation de manganèse au cerveau. Toutefois, le mécanisme d'accumulation du manganèse n'a pas encore été démontré chez l'homme. [11-12] Bien qu'elles puissent se rendre directement au cerveau en passant par le nerf olfactif [5], une partie des nanoparticules peut également se rendre jusqu'aux poumons. De là, elles peuvent s'infiltrer dans la circulation sanguine et pénétrer les organes extra-pulmonaires sur lesquels elles peuvent avoir un effet marqué. Par exemple, chez l'homme, la quantité de particules inhalées a des effets directs sur la physiologie cardiovasculaire (altérations du rythme cardiaque et du diamètre artériel). [5]

De plus, de nombreuses maladies pulmonaires reliées à l'inhalation de fines poussières sont connues depuis longtemps. Ces maladies vont de la silicose à l'amiantose en passant par le cancer pulmonaire et la fièvre du soudeur. Il est intéressant de noter que certaines de ces maladies sont causées par le caractère hautement adsorbant de ces fines poussières. En effet, dans certains cas, l'inhalation de la poussière seule ne représente pas de grand danger, mais lorsque la poussière est combinée à une autre substance cancérigène telle que les HAP, il arrive que l'effet synergique des deux substances présente plus de risque que chaque substance considérée individuellement. Par exemple, Hammond et al. ont démontré il y a plusieurs années l'effet synergique de l'inhalation de fibres d'amiante et du tabagisme. [13] Ils ont observé que le taux de mortalité des fumeurs exposés aux fibres d'amiante était 4,9 fois plus élevé que celui des fumeurs non exposés et 10,3 fois plus

élevé que celui des non fumeurs exposés. Cette grande importance de l'effet synergique explique la nécessité d'une étude d'adsorption sur les nanoparticules.

1.3 Mesures d'isothermes d'adsorption par chromatographie liquide

Une isotherme d'adsorption est une courbe expérimentale qui, à température fixe, donne le taux d'adsorption d'une molécule à la surface d'un adsorbant en équilibre avec la phase gazeuse ou liquide. En chromatographie, des études de Wilson [14] ont permis d'établir une relation quantitative entre l'isotherme de distribution des phases stationnaire et mobile et le chromatogramme obtenu. À partir des données extraites du chromatogramme, il est possible de reproduire graphiquement l'isotherme d'adsorption d'une molécule sur une surface donnée. Il existe plusieurs types d'isotherme d'adsorption, mais dans cette étude, seule l'isotherme de Henry (qui est un bon modèle pour représenter l'adsorption en milieu dilué) sera utilisé. Cette isotherme est représentée graphiquement par une droite dont la pente correspond à la constante de Henry. Cette constante est une mesure directe du taux d'adsorption du système étudié. Tel que décrit précédemment, [15-17] la technique utilisée pour calculer la constante de Henry (k_H) peut être définie comme suit :

$$[1] Q_e = k_H C_e$$

où Q_e (en mmol/g ou $\mu\text{mol/g}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre et C_e (en mmol/L) est la concentration de phénol dans la phase mobile à l'équilibre.

À partir du profil d'élution extrait du chromatogramme, Q_e correspond à :

$$[2] Q_e = \frac{n_i I_1}{m I_2}$$

et C_e est exprimé par:

$$[3] C_e = \frac{n_i h}{\omega I_2}$$

où n_i est la quantité (en moles) de phénol injecté dans la colonne chromatographique, m est la masse (en grammes) d'adsorbant contenu dans la colonne, h est la hauteur du pic (unités d'absorbance) et ω est le débit de l'éluant (en litres par minute).

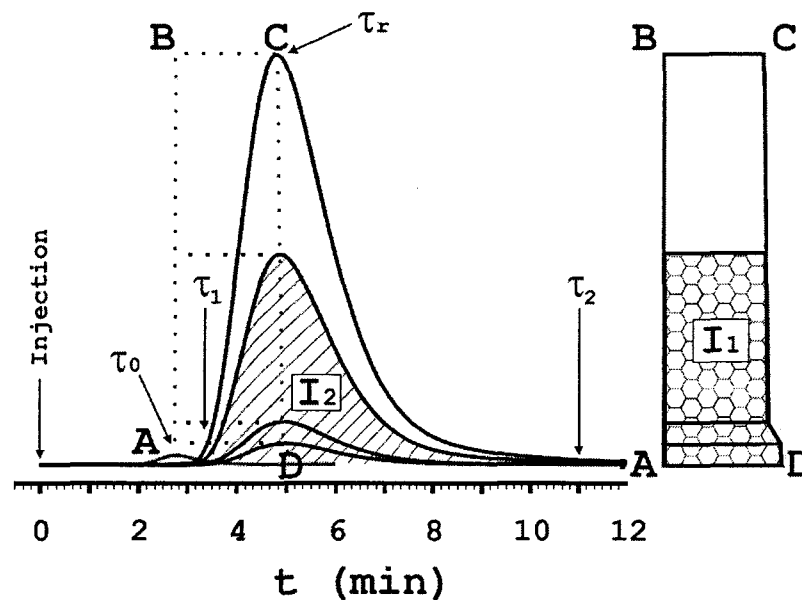


Fig. 1. Exemple de profil d'éluion obtenu par HPLC. [18]

Les paramètres I_1 et I_2 sont déterminés à partir du profil d'éluion des chromatogrammes tel que montré à la Fig. 1. L'intégrale I_1 est donnée par l'aire du polygone ABCD. La ligne CD relie les maxima des pics. I_1 est exprimé par :

$$[4] I_1 = \int_0^h (\tau_r(h) - \tau_0) dh \quad .$$

où τ_r et τ_0 représentent respectivement le temps de rétention du phénol et le temps de rétention nul de la colonne (en minutes). Ce dernier paramètre correspond au temps d'apparition d'un composé non retenu sur la colonne. I_2 représente la quantité de composé injecté dans la colonne et est proportionnel à l'aire sous le pic dans le profil d'élution. I_2 est donné par :

$$[5] I_2 = \int_{\tau_2}^{\tau_1} h(\tau) d\tau$$

où τ_1 et τ_2 représentent les temps qui délimitent le début et la fin du pic chromatographique. De l'injection de différentes quantités de phénol dans la colonne, il est possible de déterminer le facteur de distribution du phénol entre l'état adsorbé (Q_e) et la phase mobile (C_e), ce qui permet la détermination du k_H .

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

2.1 Préparation des nanoagrégats métalliques

Le dépôt de nanoagrégats d'or sur la poudre de silice modifiée a été réalisé à l'aide d'un système similaire à celui développé par Fournier *et al.* [19] Pendant tout le processus d'évaporation, les poudres ont été mélangées mécaniquement par un dispositif (tambour) rotatif (Fig. 2) afin d'obtenir un dépôt uniforme.

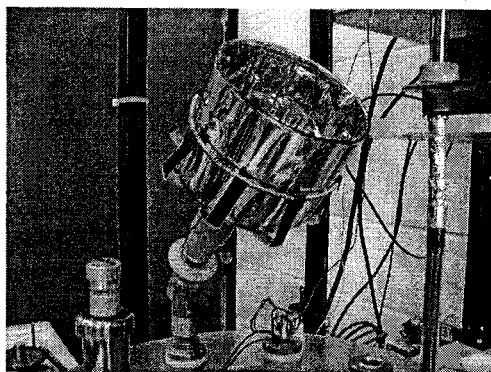


Fig. 2. Dispositif rotatif permettant le brassage de la poudre de silice à l'intérieur du système d'évaporation.

Une jauge Edwards « wide range » a été utilisée pour mesurer la pression tout au long du processus d'évaporation et pour détecter les fuites. Une source Lambda EMI ESS fut utilisée pour fournir le courant nécessaire à l'évaporation par le chauffage résistif (effet Joule) d'un élément de tungstène. Environ 4 g de poudre de silice C_1 (silice fonctionnalisée avec du chlorotriméthylsilane) a été déposée au fond du dispositif rotatif à environ 5 à 10 cm de la source d'évaporation. La silice C_1 a été utilisée, car elle colle moins sur les parois du système rotatif et elle s'agglomère moins. Une portion de 150 mg de fil d'or a été coupée en sections d'environ 1 cm de long et a été déposée dans le bateau de tungstène constituant la source d'évaporation. Avant le dépôt, la chambre d'évaporation a été dégazée pendant plus de 16 h jusqu'à ce que le vide atteigne entre 3.0×10^{-7} et 8.0×10^{-7} Torr. Le courant passant dans le bateau de tungstène a ensuite été augmenté de 0 à 150 A et puis graduellement augmenté jusqu'à 300 A sur une période de 30 minutes. Après 30 minutes, le courant fut remis à zéro et la température à l'intérieur de la chambre est retournée à sa valeur initiale. Dans tous les cas, les bateaux de tungstène ont été achetés de « The R.D. Mathis Company ».

2.2 Caractérisation des poudres

La poudre de silice choisie pour cette étude est une poudre de silice broyée dont la taille moyenne des particules est de 5 μm (Fig. 3). Elle a été silanisée au laboratoire dans une solution de chlorotriméthylesilane dans le toluène afin d'obtenir la silice C_1 qui est plus facile d'utilisation dans le processus de dépôt métallique par évaporation. Après un dépôt d'or, il a été observé que la couleur des particules de silice passait de blanc à rose violacé et que leur surface spécifique mesurée par BET passait de 274 à 226 m^2/g . Malgré cette diminution marquée de la surface spécifique et le changement de couleur de la poudre, le métal demeure très difficile à observer en microscopie électronique à balayage (MEB).

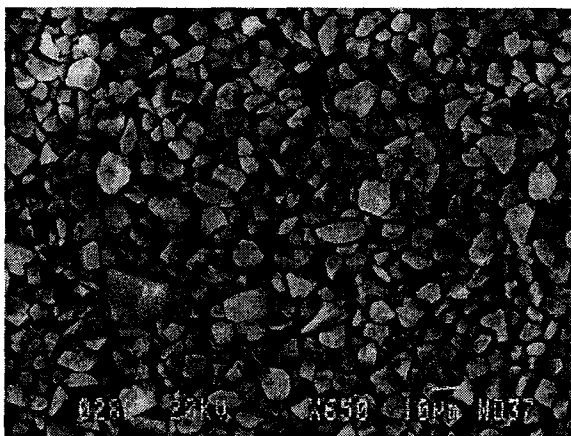


Fig. 3. Micrographie des particules de silice de 5 μm .

La difficulté d'observer le dépôt métallique par MEB étant probablement due à la trop grande pénétration des électrons dans le matériau, une observation des particules par microscopie électronique à transmission (MET) a donc été réalisée sur des tranches de 50 nm des particules en suspension dans une résine phénolique (Fig. 4). Les micrographies obtenues par cette technique révèlent la présence d'agrégats métalliques nanométriques à

la surface du support de silice. Toutefois, ces agrégats ne semblent pas recouvrir la totalité de la surface des particules de silice comme le montre la figure 4b.

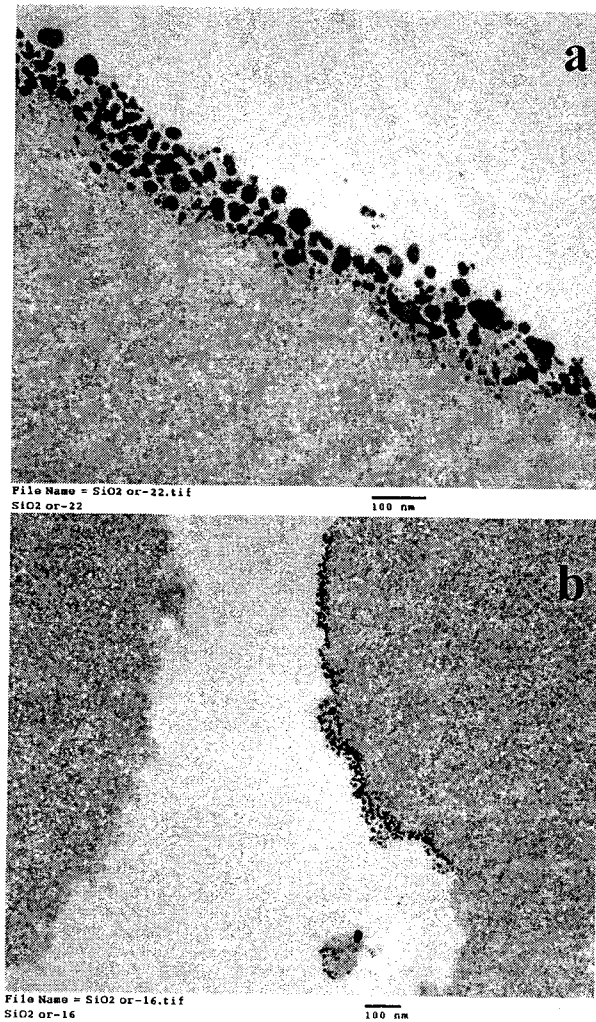


Fig. 4. Micrographies de particules de silice après un dépôt d'or.

L'épaisseur apparente du dépôt métallique sur ces micrographies ne peut en aucun cas être reliée directement à l'épaisseur réelle du dépôt à cause de l'irrégularité de la paroi des particules de silice. En effet, puisque ces observations sont faites sur des tranches des particules, l'épaisseur apparente du dépôt métallique dépend de l'endroit sur la particule

où la coupe a été effectuée et elle correspond à son épaisseur réelle uniquement lorsque la coupe est effectuée dans une zone où la paroi de la particule de silice est perpendiculaire au plan de la coupe.

Après avoir confirmé la présence de nanoagrégats métalliques à la surface de la silice par MET, un échantillon de silice a été recouvert de 5 dépôts métalliques et analysé par MEB pour vérifier si une plus grande épaisseur du dépôt métallique serait observable par cette technique. Les micrographies obtenues (Fig. 5) révèlent la présence de particules de silice ayant une teinte beaucoup plus claire (A) que les autres (B).

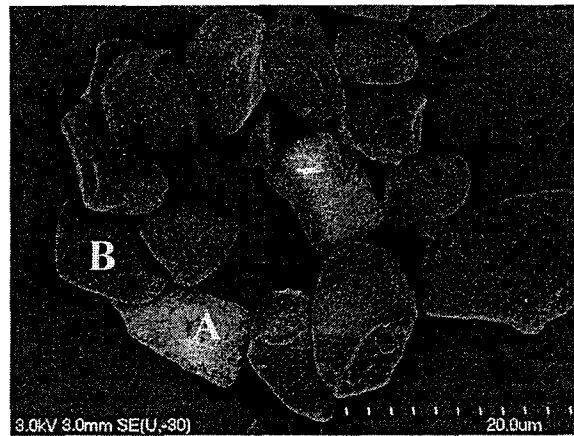


Fig. 5. Micrographie à haute résolution de particules de silice après 5 dépôts d'or.

Une observation plus détaillée (Fig. 6) des particules A et B de la figure 5 a été réalisée afin de comparer le dépôt sur une particule claire et sur une autre plus sombre. L'observation de la particule A (Fig. 6-A1) révèle des régions où le métal semble avoir formé des gouttelettes qui ont fusionné pour former des agrégats dont la taille dépasse les 100 nm. Par contre, d'autres régions de la même particule (Fig. 6-A2) présentent des agrégats dont la taille correspond à ce qui a été observé par MET (< 100 nm). La densité

du dépôt sur cette particule semble très importante en comparaison avec la densité observable sur la particule B du même groupe (Fig. 6-B). Ces observations suggèrent que le dépôt n'est pas uniforme et que la dimension des nanoagrégats varie de 1 à 20 nm. Cette information nous sera utile pour l'interprétation des phénomènes de surface comme le montre l'étude toxicologique de Oberdörster. [20]

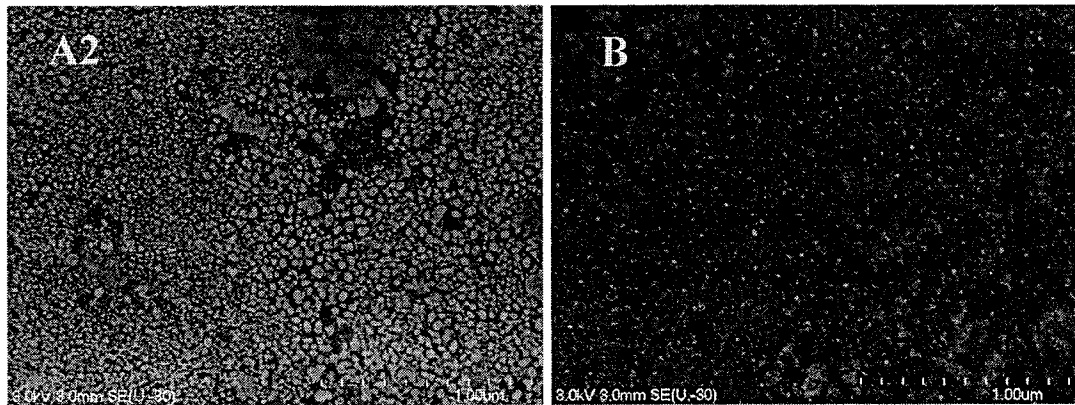
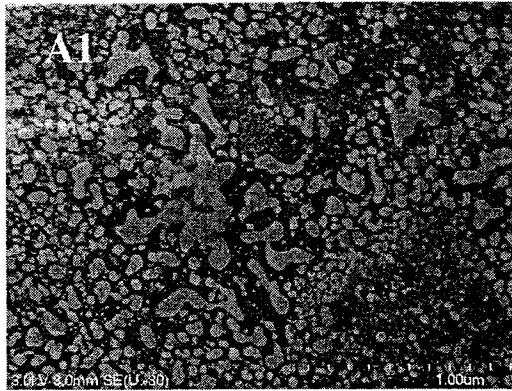


Fig. 6. Observation détaillée de particules de silice ayant subi 5 dépôts d'or.

Afin de vérifier si le dépôt métallique se trouve sur toutes les particules de silice, une analyse élémentaire a été effectuée sur un groupe de particules dans le but d'obtenir une cartographie de l'or à sa surface. La figure 7 – A représente l'image du groupe de

particules observé par MEB et la figure 7 – B représente l'image formée uniquement du signal provenant de l'or.

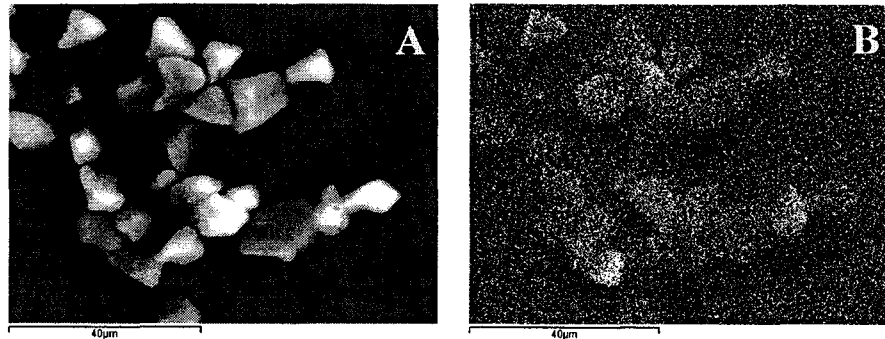


Fig. 7. Image d'un groupe de particules de silice ayant subi 5 dépôts d'or (A) et cartographie de l'or sur ce groupe de particules (B).

Bien que cette dernière image contienne une bonne quantité de bruit de fond, il est tout de même possible de repérer chaque particule observable dans la première image. Ceci confirme que l'or est présent pratiquement sur toute la surface de chacune de ces particules. Toutefois, cette observation ne nous renseigne pas sur la taille des agrégats métalliques présents sur le support de silice. Cette information est également essentielle à l'interprétation des phénomènes de surface sur les nanomatériaux. [20]

2.3 Modification de la surface des nanoagrégats d'or par le greffage d'alcanethiols

Il est connu depuis longtemps que les alcanethiols peuvent être facilement utilisés pour former une monocouche auto-assemblée sur une surface d'or. [21] Cette modification de surface risque d'avoir une influence sur le pouvoir d'adsorption du matériau. C'est pourquoi une partie de la présente étude est consacrée aux surfaces métalliques dont la surface est greffée d'une monocouche organique d'alcanethiols. Cette modification de

surface est réalisée en plongeant la poudre de silice couverte d'or dans une solution d'alkanethiol (1-octadécane-thiol = C₁₈) dans le toluène et en agitant pendant 24 heures pour permettre une bonne organisation des chaînes alkyles à la surface du métal. L'étape suivante consiste en une filtration, un lavage et un séchage des particules. La présence des chaînes alkyles à la surface du matériau a été confirmée par une analyse infrarouge (Fig. 8).

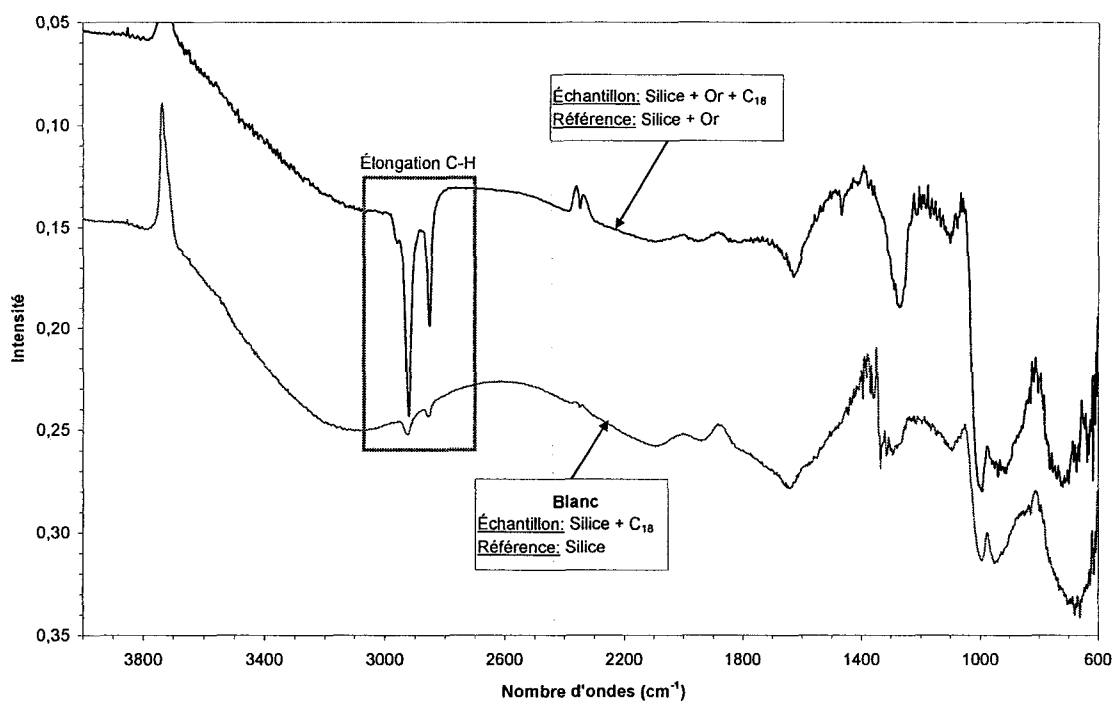


Fig. 8. Spectres IR d'une poudre de silice mise en contact avec une solution d'octadécane-thiol (rose) et d'une poudre de silice couverte d'or avec une surface greffée d'octadécane-thiol (bleu).

Sur ce spectre, les deux pics visibles entre 2800 et 3000 cm⁻¹ sont les bandes d'élongation C-H qui confirment la présence de groupements CH₂ et CH₃ provenant des chaînes alkyles. Ces bandes sont présentes en faible intensité dans le spectre de la poudre de silice

mise en contact avec la solution d'octadécane-thiol. La présence inattendue de ces pics dans le spectre de cet échantillon est probablement due à un lavage insuffisant de la poudre ou à une faible physisorption des alcanethiols sur la silice.

3. RÉSULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PHÉNOL

3.1 Mesure des isothermes d'adsorption

Toutes les isothermes d'adsorption dont il sera question dans cet article représentent les isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur un appareil HPLC Agilent 1100 Series. Les colonnes chromatographiques utilisées sont des colonnes d'acier inoxydable de 100 mm de long et avec un diamètre interne de 3 mm. Afin de contenir les particules dans la colonne, chaque embout était muni d'un fritté dont la porosité est de 0,5 μm . Sauf en cas d'indication contraire, toutes les analyses chromatographiques ont été réalisées avec une température de colonne de 25 °C, un débit de 0,5 mL/min, un volume d'injection de 10 μL et une détection UV à 284 nm. Chaque isotherme est constituée de 5 points expérimentaux qui correspondent aux injections de solutions de phénol à 5 concentrations différentes, soit de 20, 40, 60, 80 et 100 mM (sauf en cas d'indication contraire). L'éluant utilisé est un mélange de méthanol et d'eau contenant 0.1 % d'acide trifluoroacétique (TFA). Les proportions exactes du mélange seront données sur chaque graphique selon le pourcentage d'eau utilisé (le reste du mélange étant constitué de méthanol). Chaque isotherme est présentée sous sa forme graphique où la pente de la droite correspond à la valeur de la constante de Henry (k_H).

3.2 Effet de la polarité de l'éluant sur l'adsorption

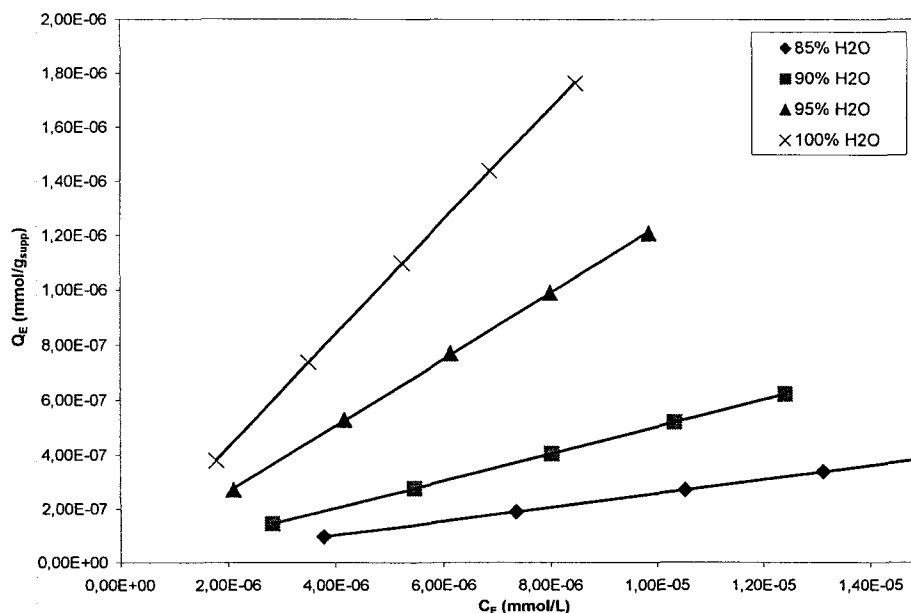


Fig. 9. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 .

Un des premiers facteurs étudiés dans ce projet est l'effet de la polarité de l'éluant sur l'adsorption. Les isothermes d'adsorption du phénol ont donc été mesurées sur une colonne de silice C_1 avec 4 compositions différentes de l'éluant, soit 85, 90, 95 et 100 % d'eau. La figure 9 présente graphiquement les isothermes d'adsorption obtenues dans ces conditions et on remarque que la tendance obtenue reflète le comportement de l'adsorption tel que décrit par la théorie de la chromatographie liquide à polarité de phase inversée c'est-à-dire que l'adsorption augmente lorsque la polarité de la phase mobile augmente.

3.3 Effet de la nature de la surface sur l'adsorption

Afin de comprendre et de différencier les processus d'adsorption qui ont lieu sur la silice et ceux qui ont lieu sur les agrégats métalliques, une comparaison des isothermes

d'adsorption mesurées sur ces différentes surfaces a été effectuée. La figure 10 présente d'abord la comparaison entre les isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur la silice C_1 tels que présentés à la figure 9 (ligne grise) et ceux mesurés sur la silice C_1 couverte de 1 dépôt d'or (ligne noire).

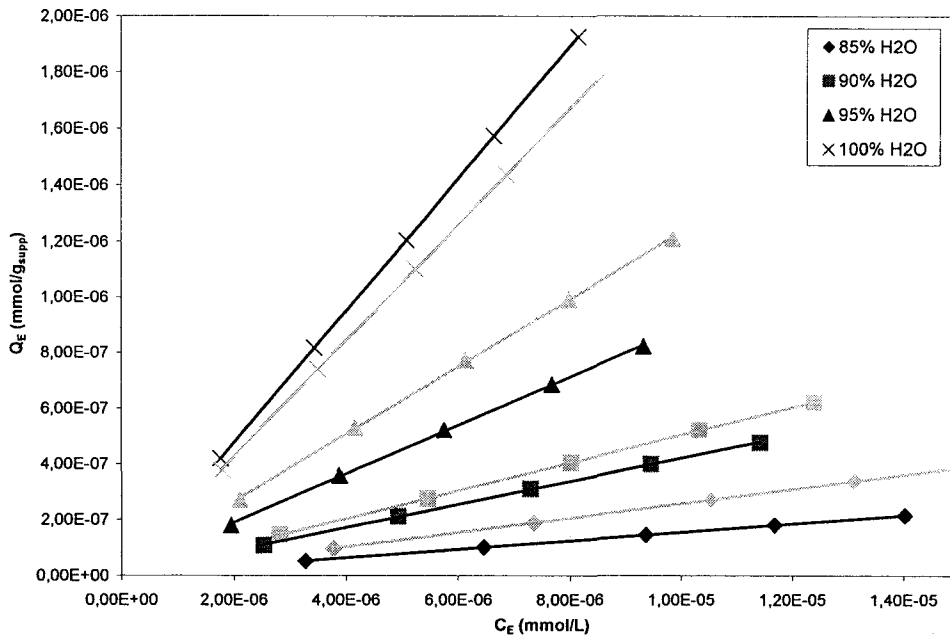


Fig. 10. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 (gris) et sur colonne de silice C_1 couverte d'un dépôt d'or (noir).

Cette comparaison met en évidence une légère augmentation en milieu aqueux de l'adsorption du phénol sur le substrat couvert d'or par rapport au substrat avant le dépôt métallique. Par contre, lorsque l'éluant est composé d'une part de méthanol (lorsque la polarité de l'éluant diminue), la tendance s'inverse et les résultats démontrent une légère diminution de l'adsorption du phénol après l'ajout des agrégats métalliques à la surface de la silice C_1 . Pour l'analyse de ces données, il faut tenir compte de la diminution de surface spécifique du matériau suite au dépôt des agrégats métalliques. Cette diminution de la

surface spécifique (de l'ordre de $50 \text{ m}^2/\text{g}$) peut être à l'origine de la diminution de l'adsorption du phénol lorsque l'éluant contient une part de méthanol puisque les isothermes d'adsorption sont exprimées en fonction de la masse de support contenu dans la colonne chromatographique plutôt qu'en fonction de la surface disponible pour l'adsorption. Si la surface spécifique exacte de chacun des matériaux était connue, les isothermes d'adsorption pourraient être exprimées en fonction de la surface disponible pour l'adsorption. Dans ce cas, si l'or et la silice C_1 avaient le même pouvoir d'adsorption du phénol, les isothermes mesurées dans les mêmes conditions expérimentales seraient identiques et se superposeraient parfaitement sur le graphique. Si le pouvoir d'adsorption de l'or était différent de celui de la silice, on observerait une différence entre les isothermes d'adsorption mesurées qui serait reliée à la différence de pouvoir adsorbant entre les matériaux. Idéalement, si la surface métallique des nanoparticules était connue, la mesure d'isothermes d'adsorption sur le support de silice pourrait servir de blanc et la valeur de k_H mesurée sur ce matériau pourrait être soustraite de la valeur de k_H mesurée sur la silice couverte de nanoagrégats métalliques pour obtenir une valeur qui exprime seulement l'adsorption sur le métal. La mesure de la surface métallique fera donc prochainement l'objet d'une attention particulière.

La figure 11, quant à elle, montre l'effet de l'augmentation du nombre de dépôts d'or sur les isothermes d'adsorption du phénol. Les isothermes qui y sont présentées représentent l'adsorption du phénol sur une poudre de silice ayant subi 1 (ligne noire), 3 (ligne grise) et 5 (ligne brisée) dépôts d'or. La comparaison des résultats indique qu'une augmentation du nombre de dépôts d'or à la surface de la silice C_1 augmente significativement la capacité d'adsorption du matériau surtout avec un éluant composé de 10 % de méthanol et de 90 % d'eau.

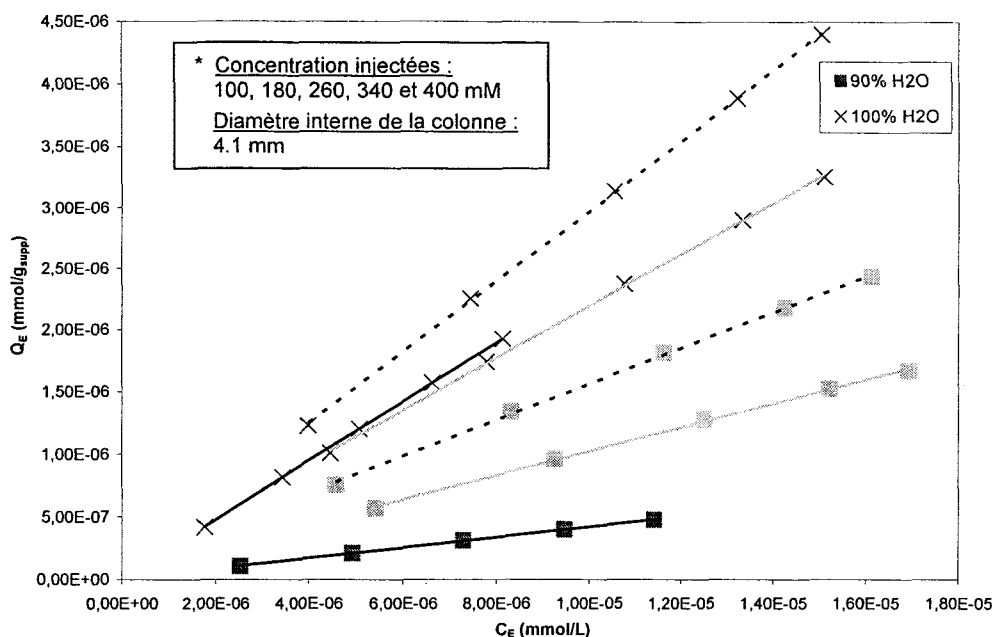


Fig. 11. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt (noir), 3 dépôts (gris*) et 5 dépôts d'or (ligne brisée*).

Dans le cas de l'adsorption du phénol en milieu aqueux, les isothermes ne montrent aucune différence entre l'adsorption sur le substrat couvert de 1 et de 3 dépôts d'or. Par contre, il y a une augmentation significative de l'adsorption dans ces mêmes conditions entre le substrat ayant subi 3 dépôts et celui en ayant subi 5. En milieu aqueux, il semble donc y avoir un seuil en dessous duquel la quantité d'or déposé sur la silice n'influence pas la valeur de k_H et dès que ce seuil est dépassé, on observe une augmentation de l'adsorption lorsque la quantité d'or est augmentée. Ces résultats prouvent que l'or a un pouvoir d'adsorption du phénol non négligeable dans ces conditions et que la quantité de métal déposée a un effet facilement observable sur les valeurs de k_H .

La figure 12 montre l'effet sur l'adsorption du phénol de la modification de la surface de l'or par une monocouche auto-assemblée d'octadécane-thiol. On y voit les isothermes

d'adsorption du phénol mesurées sur une colonne de silice couverte de 1 dépôt d'or (ligne grise) et celles mesurées sur une colonne de silice couverte de 1 dépôt d'or greffé d'octadécane-thiol (ligne noire).

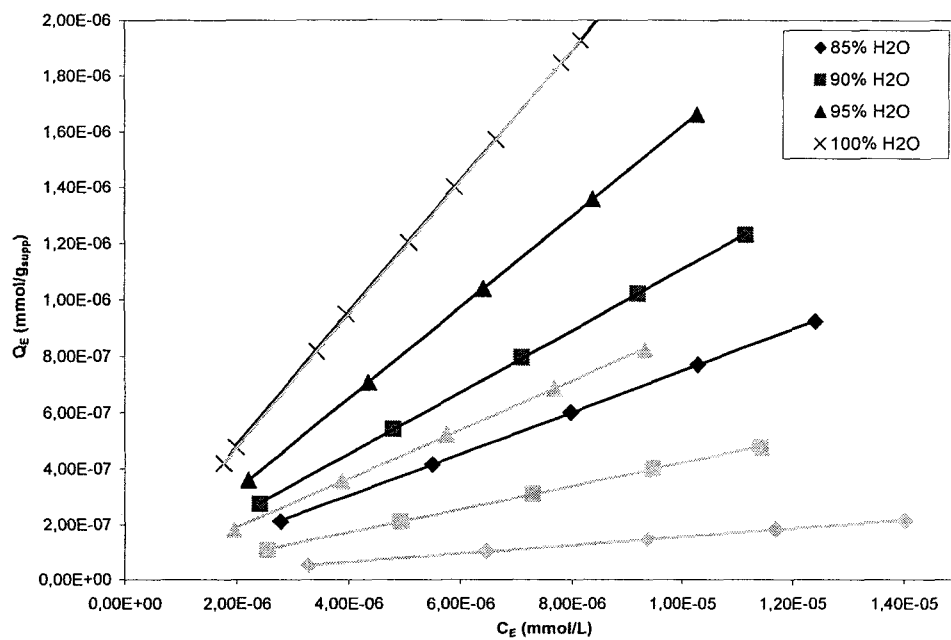


Fig. 12. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C₁ couverte de 1 dépôt d'or (gris) et sur colonne de silice C₁ couverte de 1 dépôt d'or greffé d'octadécane-thiol (noir).

L'analyse de ces résultats révèle que pour les isothermes mesurées en milieu aqueux, il n'y a aucune différence du pouvoir d'adsorption du phénol sur un substrat constitué d'un métal nu et sur un substrat constitué d'un métal modifié par une monocouche organique. Toutefois, lorsque l'éluant contient une part de méthanol, il y a une très grande augmentation de l'adsorption du phénol sur le substrat dont la surface métallique est modifiée chimiquement. La différence entre le comportement des isothermes en milieu aqueux et avec un éluant constitué d'un mélange eau-méthanol s'apparente au

comportement prévu par la théorie de la chromatographie liquide à polarité de phase inversée, c'est-à-dire qu'en milieu aqueux, les chaînes organiques qui constituent la surface adsorbante non polaire s'affaissent sur la paroi des particules qui les supportent et ne présentent donc plus une surface favorable à l'adsorption du phénol. Par contre, lorsque l'éluant contient du méthanol, les chaînes organiques peuvent se déployer et offrir une surface beaucoup plus favorable à l'adsorption de molécules organiques comme le phénol.

3.4 Effet de la température sur l'adsorption

Le dernier effet dont il sera question ici aura assurément une grande importance dans la compréhension du risque relié à l'inhalation des nanoparticules en relation avec leur pouvoir adsorbant. Il s'agit de l'effet de la température sur le pouvoir d'adsorption du phénol sur les nanoparticules.

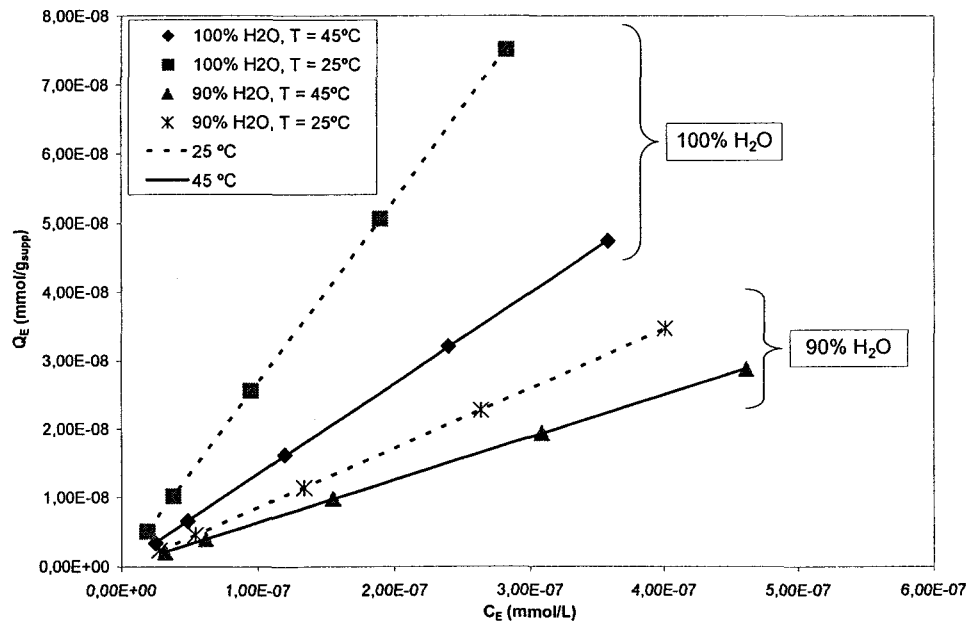


Fig. 13. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C₁ couverte d'un dépôt d'or à 45 °C (ligne pleine) et à 25 °C (ligne brisée).

Pour étudier cet effet, les isothermes d'adsorption du phénol mesurées à la température standard de 25 °C sur une colonne de silice C₁ couverte d'or modifié par une monocouche organique ont été comparées aux isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur la même colonne à la température arbitraire de 45 °C (plus près de la température du corps que la première température de 25 °C). La figure 13 présente ces isothermes mesurées en milieu aqueux ainsi qu'avec un éluant composé de 90 % d'eau et 10 % de méthanol. Les isothermes qui y sont présentées en ligne pleine sont celles mesurées à 45 °C et celles présentées en ligne brisée sont celles mesurées à 25 °C.

Les résultats montrent qu'une augmentation de la température provoque une diminution du pouvoir d'adsorption du matériau dans toutes les conditions utilisées pour l'analyse. Par exemple, cela signifie que si une molécule cancérigène s'adsorbe sur une nanoparticule en suspension dans l'air à 20 °C et que cette nanoparticule entre ensuite par inhalation dans le corps humain à 37 °C, le pouvoir d'adsorption de la particule diminuera et la molécule cancérigène risque d'être relarguée dans le corps du sujet exposé. Les nanoparticules constitueraient alors un vecteur pour les agents cancérigènes, c'est-à-dire qu'elles pourraient favoriser l'accumulation de ces agents dans le corps humain. Cette fonction de vecteur pour les nanoparticules pourrait également être observée dans l'environnement. En effet, des contaminants pourraient être adsorbés sur des nanoparticules en suspension dans l'air en région froide pour ensuite être transportées par le vent dans des régions plus chaudes. Le même phénomène de relargage des contaminants pourrait alors être observé à cause de la hausse de température qui provoquerait une diminution du pouvoir adsorbant. On observerait alors un déplacement des contaminants des régions froides vers les régions chaudes et ce déplacement serait favorisé par la présence de nanoparticules en suspension dans l'air.

4. CONCLUSION

L'étude du pouvoir d'adsorption de nanoagrégats métalliques déposés sur un substrat de silice C₁ a été réalisée. La technique de fabrication des nanoagrégats métalliques à la surface d'un support de silice micrométrique a d'abord été développée. Puis, les isothermes d'adsorption du phénol ont été mesurées par HPLC sur toutes les surfaces étudiées. Les résultats obtenus ont révélé que les nanoagrégats d'or nanométriques présentent un pouvoir d'adsorption du phénol et que la quantité de nanoagrégats d'or présents à la surface du support de silice modifie le pouvoir d'adsorption du matériau. Les résultats démontrent également qu'il est possible de modifier le pouvoir d'adsorption des nanoagrégats d'un métal noble comme l'or en y greffant une monocouche auto-assemblée d'alkanethiols. La température a également une influence importante sur le pouvoir d'adsorption des nanoparticules. En effet, les résultats ont démontré qu'une augmentation de la température provoque une diminution du pouvoir d'adsorption des nanoparticules. Tous ces résultats démontrent que la nouvelle méthode décrite dans cet article permet efficacement l'évaluation du pouvoir d'adsorption de nanoparticules métalliques par HPLC. Pour que les résultats futurs soient plus faciles à interpréter, il ne reste qu'à développer une technique afin d'exprimer les résultats d'adsorption selon la surface métallique disponible pour l'adsorption, ce qui fera l'objet d'un prochain article.

5. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), Merck Frosst Canada Ltée et l'Université de Sherbrooke pour leur aide financière.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Pope A.C., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D., 2002, *J. Amer. Med. Assoc.*, 287, 1132.
2. Lave L.B., Seskin E.P., 1973, *J. Amer. Statistical Association*, 68, 342.
3. Mokdad A.H., Marks J.S., Stroup D.F., Gerberding J.L., 2004, *J. Amer. Med. Assoc.*, 291, 1238.
4. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Regional Office for Europe, OMS, Copenhagen.
5. Ostiguy C., Lapointe G., Ménard L., Cloutier Y., Trottier M., Boutin M., Antoun M., Normand C., 2006. Les effets à la santé reliés aux nanoparticules. Rapport IRSST # R-451, janvier 2006, Montréal.
6. Ménard H., Noël L., Khorami J., Jouve J.L., Dunnigan J., 1986, *Environmental Research*, 40 (1), 84 – 91.
7. Schneider J., Hock N., Weimer S., Borrmann S., 2005, *Environ. Sci. & Tech.*, 39, 6153 – 6161.
8. Zhiqiang Q., Siegmann K., Keller A., Matter U., Scherrer L., Siegmann H.C., 2000, *Atmospheric Environment*, 34, 443 – 451.
9. Möhlmann C. German Activity on the Ultra-Fine Particles in the Workplaces. First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials 12-14 October 2004 Palace Hotel, Buxton, Derbyshire, UK
http://www.hsl.gov.uk/capabilities/nanosymrep_final.pdf
10. Katz L.C., Burkhalter A., Dreyer W.J., 1984. Fluorescent latex microspheres as a retrograde neuronal marker for in vivo and in vitro studies of visual cortex. *Nature* 310; 498.

11. Ostiguy C., Malo S., Asselin P., 2003. Synthèse des connaissances scientifiques sur les risques d'atteinte à la santé suite à une exposition professionnelle au manganèse, rapport IRSST # R-339, IRSST, Montréal.
12. Ostiguy C., Asselin P., Malo S., Nadeau D., Dewals P., 2005. Prise en charge du manganisme d'origine professionnelle. Consensus d'un groupe d'experts, rapport IRSST # R-416, IRSST, Montréal.
13. Hammond E.G., Selikoff I.J., Seidman H., 1979, *Annals of N.Y. Acad. Sc.*, 330, 473.
14. Wilson J.N., 1940, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1583.
15. Chuduk N.A., Eltekov Y.A., Kiselev A.V., 1981, *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 149.
16. Noël L., Ménard H., 1988, *J. Chromatogr.*, 436, 391.
17. Hubert J.F.K., Gerritse R.G., 1971, *J. Chromatogr.*, 58, 137.
18. Laplante F., Bouchard N.A., Dubé P., Ménard H., Brossard L., 2003, *Can. J. Chem.*, 81, 1039.
19. Fournier J., Ménard H., Brossard L., 1995, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 923.
20. Oberdörster G, Finkelstein JN, Johnston C, Geldein R, Cox C, Baggs R and Elder ACP. Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice. HEI Research Report 96, August 2000. Health Effects Institute <http://www.healtheffects.org/pubs-research.htm>
21. Ulman A., 1996, *Chem. Rev.*, 96, 1533.

CHAPITRE 4

ADSORPTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES À LA SURFACE DE NANOPARTICULES D'OR MODIFIÉES PAR LE GREFFAGE D'ALCANETHIOLS

Les isothermes d'adsorption qui sont présentées dans ce chapitre n'ont jamais fait l'objet d'une publication. Elles ont été mesurées dans un premier temps afin de nous permettre de mieux comprendre d'un point de vue fondamental les processus d'adsorption des molécules organiques sur les nanoparticules métalliques ainsi que sur les nanoparticules métalliques modifiées. De plus, ces mesures pourraient nous permettre de comprendre si une modification de surface pourrait être envisagée afin de réduire l'adsorption de polluants sur les nanoparticules afin de réduire le risque associé à leur inhalation. On pourrait également s'inspirer de ces mesures d'adsorption et tirer profit de ces résultats pour concevoir un nouveau mode de transport pour les médicaments dans le corps humain.

4.1 Différences dans les propriétés adsorbantes des chaînes C_{18} sur l'or et sur la silice.

Les mesures d'adsorption dont il sera question dans ce quatrième chapitre sont issues d'une observation faite sur des isothermes présentées au Chapitre 3. Dans ce chapitre, nous avons discuté de l'effet d'une modification de la surface des nanoparticules d'or par le greffage d'alcanethiols sur les mesures d'isothermes d'adsorption. Nous avons vu que le greffage de chaînes alkyles longues de 18 carbones (C_{18}) sur l'or entraîne généralement une augmentation du pouvoir adsorbant envers les molécules organiques telles que le phénol. Étant donné que la monocouche de chaînes C_{18} formée à la surface de l'or s'apparente fortement aux chaînes que

l'on retrouve sur la silice C_{18} utilisée couramment dans les colonnes chromatographiques vendues au détail pour le domaine de la chimie analytique, nous avons eu l'idée de comparer les isothermes d'adsorption du phénol sur ces deux types de surfaces. Nous nous attendions donc à ce que ces isothermes aient une intensité similaire.

Une colonne a donc été remplie avec une poudre de silice C_{18} commerciale et une autre a été remplie avec une poudre de silice couverte de nanoparticules d'or modifiées par le greffage de molécules d'octadécane-thiol ($C_{18}SH$). Les isothermes d'adsorption du phénol ont ensuite été mesurées sur les deux colonnes. Les isothermes obtenues sont présentées à la figure 13.

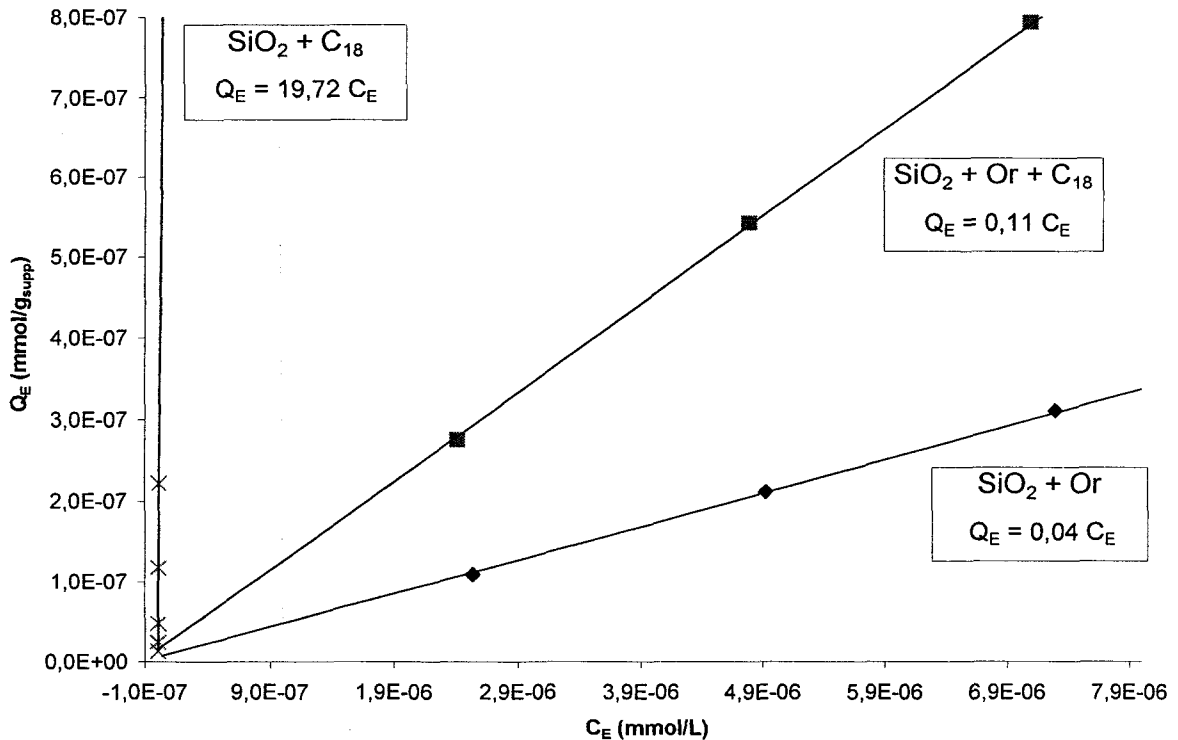


Figure 13. Isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur des nanoparticules d'or supportées, sur des nanoparticules d'or supportées et modifiées par le greffage de chaînes C_{18} et sur de la silice C_{18} .

Comme nous l'avons vu au Chapitre 3, l'adsorption du phénol est plus importante sur les nanoparticules d'or modifiées par l'ajout des chaînes C_{18} ($k_H = 0,11$) que sur les particules d'or non modifiées ($k_H = 0,04$). Toutefois, l'adsorption du phénol sur la surface d'or modifié par l'ajout de chaînes C_{18} ($k_H = 0,11$) est loin d'être aussi intense que celle mesurée sur la silice C_{18} commerciale ($k_H = 19,72$). Cette différence entre les résultats attendus et ceux obtenus peut s'expliquer par les deux hypothèses suivantes.

4.1.1 Hypothèse #1 : Différences entre les surfaces spécifiques des matériaux.

Premièrement, la surface spécifique de l'or mesurée à l'aide de la technique qui sera le sujet du Chapitre suivant (environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$) est très inférieure à celle du support de silice (environ $250 \text{ m}^2/\text{g}$). Ceci résulte en un moins grand nombre de chaînes C_{18} dans une colonne remplie avec de l'or supporté sur silice et greffé de chaînes C_{18} que dans une colonne remplie de silice C_{18} (en considérant que les colonnes contiennent des masses identiques de support poudreux). Nous pourrions éliminer la différence entre les mesures d'adsorption qui est reliée à cette différence de surface spécifique en exprimant toutes les isothermes en fonction de la surface de la matière adsorbante contenue dans la colonne. Toutefois, la plupart des isothermes d'adsorption ont été mesurées avant que la méthode pour mesurer la surface spécifique des nanoparticules d'or greffées sur la silice n'ait été développée. Puisqu'il n'est pas possible d'appliquer cette technique sur la poudre déjà contenue dans une colonne chromatographique, nous n'avons donc aucun moyen de connaître la surface spécifique des nanoparticules d'or qui ont été utilisées pour ces mesures d'isothermes d'adsorption et nous devons travailler avec des isothermes d'adsorption exprimées en fonction de la masse de poudre utilisée dans chaque colonne. Comme on compare généralement dans cette thèse des isothermes qui ont été

mesurées sur des matériaux ayant des surfaces spécifiques similaires, ceci n'a pas d'incidence sur nos résultats ni sur les conclusions qui en découlent.

4.1.2 Hypothèse #2 : Différences entre les densités des chaînes C_{18} présentes sur la silice et celles greffées sur l'or.

Deuxièmement, la densité des chaînes C_{18} greffées sur l'or ($4.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$) (67-68) est environ trois fois plus élevée que celle de la silice C_{18} ($1.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$) (69). La faible densité des chaînes alkyles sur la silice C_{18} commerciale donne lieu à une phase pseudo-liquide à sa surface. C'est-à-dire que les chaînes alkyles sont assez espacées pour bouger et laisser pénétrer entre elles les molécules analysées comme le démontre le schéma présenté à la figure 14 pour le cas de l'adsorption du phénol.

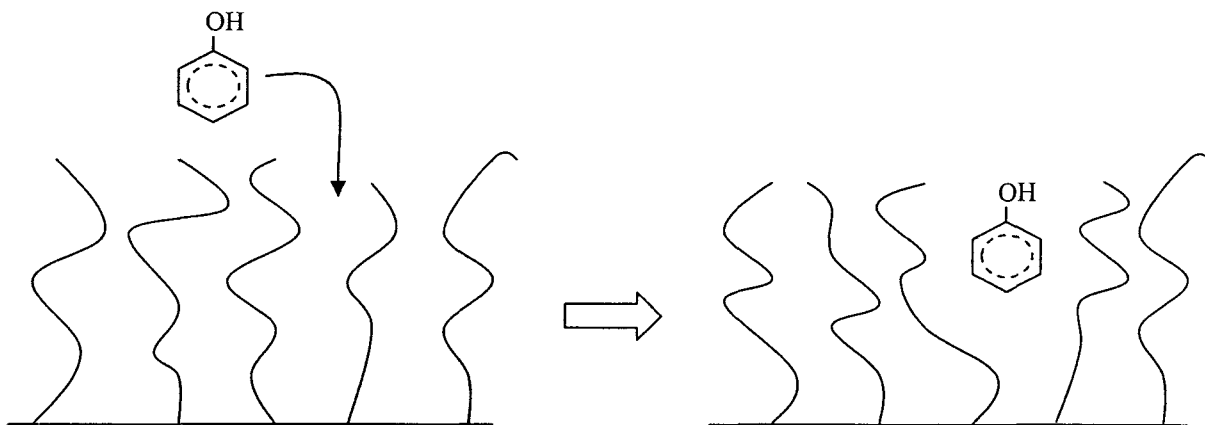


Figure 14. Schéma représentant la pénétration du phénol entre les chaînes C_{18} (faible densité) à la surface de la silice.

En laissant pénétrer les molécules de cette façon, celles-ci se trouvent à être stabilisées par les interactions qu'elles peuvent avoir avec toutes les chaînes alkyles qui les entourent. Par le fait

même, elles sont aussi en contact moins direct avec la phase mobile, ce qui résulte en un temps de résidence plus long sur la phase stationnaire.

D'un autre côté, lorsque la densité des chaînes alkyles est grande comme à la surface de l'or, l'espace entre ces chaînes n'est pas suffisant pour permettre beaucoup de mouvement. Les molécules analysées ne peuvent donc pas s'insérer entre ces chaînes, elles peuvent seulement s'adsorber au sommet de ces chaînes comme s'il s'agissait d'une surface plane. Ce phénomène est schématisé à la figure 15.

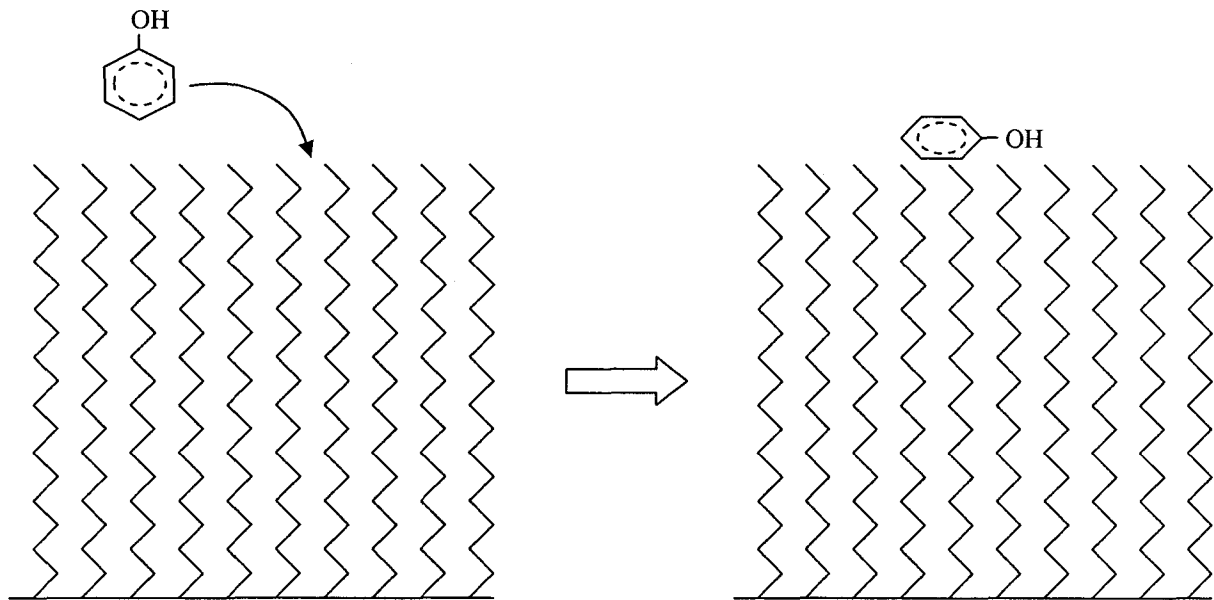


Figure 15. Schéma représentant l'adsorption du phénol au sommet des chaînes C₁₈ (haute densité) greffées sur une surface d'or.

De cette façon, seulement un côté des molécules adsorbées peut être en contact avec la surface de la phase stationnaire, ce qui ne permet pas une aussi bonne stabilisation des molécules analysées. Les molécules ainsi adsorbées sont également en contact direct avec la phase

mobile, ce qui résulte en un temps de résidence beaucoup moins long à la surface de la phase stationnaire. Ceci mène donc à une moins bonne adsorption de ces molécules.

4.1.3 Vérification de l'hypothèse #2.

Pour vérifier la validité de la deuxième hypothèse, nous avons procédé à deux tests. Le premier test consistait à mesurer les isothermes d'adsorption du phénol sur des nanoparticules d'or dont la surface avait été modifiée par le greffage d'alcanethiols possédant des chaînes alkyles de différentes longueurs. Le deuxième test consistait à créer des trous ou des espaces dans la monocouche de chaînes C_{18} en greffant sur un même échantillon un mélange de chaînes courtes et de chaînes longues et vérifier si cela augmentait l'adsorption du phénol.

4.1.3.1 Test #1 : Isothermes d'adsorption du phénol sur différentes longueurs de chaînes.

Ce premier test consistait à modifier la surface de différents échantillons de nanoparticules d'or par le greffage d'alcanethiols possédant des chaînes alkyles de différentes longueurs (C_8 , C_{10} , C_{12} et C_{16}) et de mesurer les isothermes d'adsorption du phénol sur ces surfaces modifiées. Dans le cas où les chaînes alkyles présentes à la surface de l'or posséderaient une densité suffisamment faible pour permettre l'insertion de molécules de phénol entre elles, nous devrions observer une augmentation de l'adsorption du phénol lorsque la longueur des chaînes augmente de façon similaire à ce qui est observé en chromatographie liquide à polarité de phase inversée. En effet, cette tendance observée dans ce type de chromatographie s'explique par le fait que plus la chaîne alkyle présente à la surface est longue, plus la molécule venant s'y insérer peut pénétrer profondément et y demeurer longtemps.

Dans le cas contraire, les isothermes d'adsorption devraient toutes être de la même intensité puisque l'adsorption du phénol ne pourrait se faire qu'à la tête des chaînes et celles-ci sont toutes identiques quelle que soit la longueur de la chaîne. Les isothermes d'adsorption mesurées sur ces surfaces modifiées sont présentées sous leur forme graphique à la figure 16.

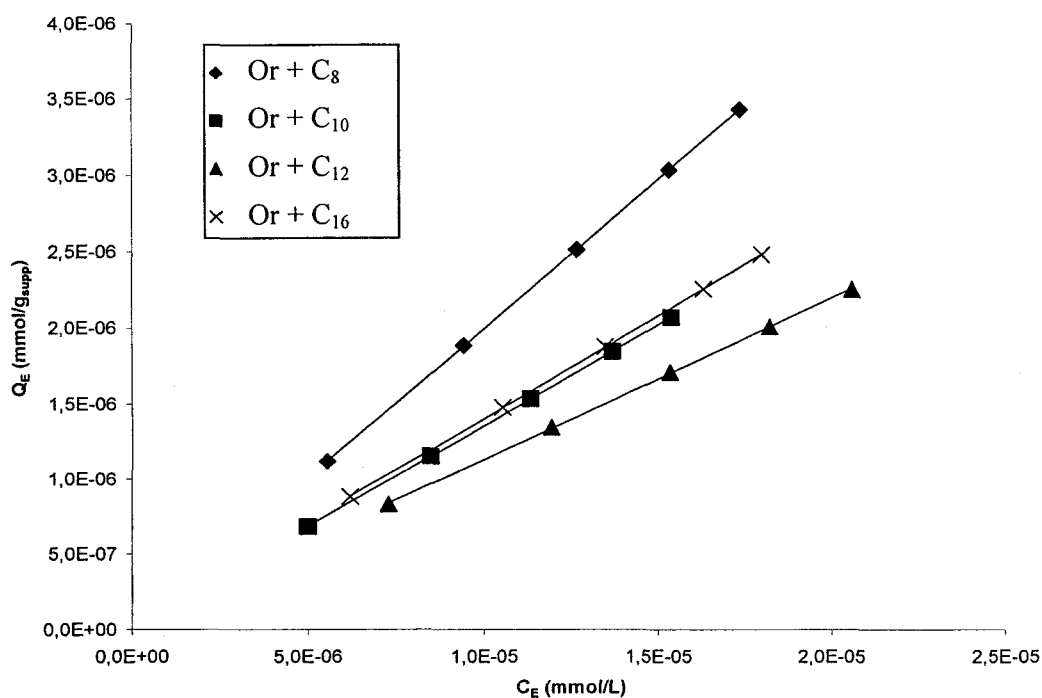


Figure 16. Isothermes d'adsorption du phénol mesurées sur des nanoparticules d'or modifiées par le greffage d'alcanethiols possédant différentes longueurs de chaînes.

Comme aucune tendance ne peut être observée dans cette série d'isothermes, ces résultats soutiennent l'hypothèse selon laquelle l'espacement entre les chaînes alkyles greffées à la surface de l'or n'est pas suffisant pour permettre l'insertion du phénol. Si tel était le cas, nous aurions dû observer une adsorption plus forte sur les surfaces greffées de chaînes plus longues. Les différences observées ici dans les isothermes ne peuvent donc provenir que d'erreurs expérimentales liées soit à la préparation des nanoparticules, soit au greffage des

alcanethiols ou encore au remplissage des colonnes, bien qu'il ait été démontré au Chapitre 2 que ce dernier facteur est négligeable.

4.1.3.2 Test #2 : Greffage d'alcanethiols avec un mélange de chaînes de différentes longueurs.

Dans ce deuxième test qui est basé sur la supposition que la densité des chaînes alkyles sur l'or est effectivement trop grande pour permettre l'insertion de molécules organiques, nous avons pensé créer des trous ou des espaces dans la monocouche de chaînes C_{18} pour que les molécules puissent venir s'y introduire.

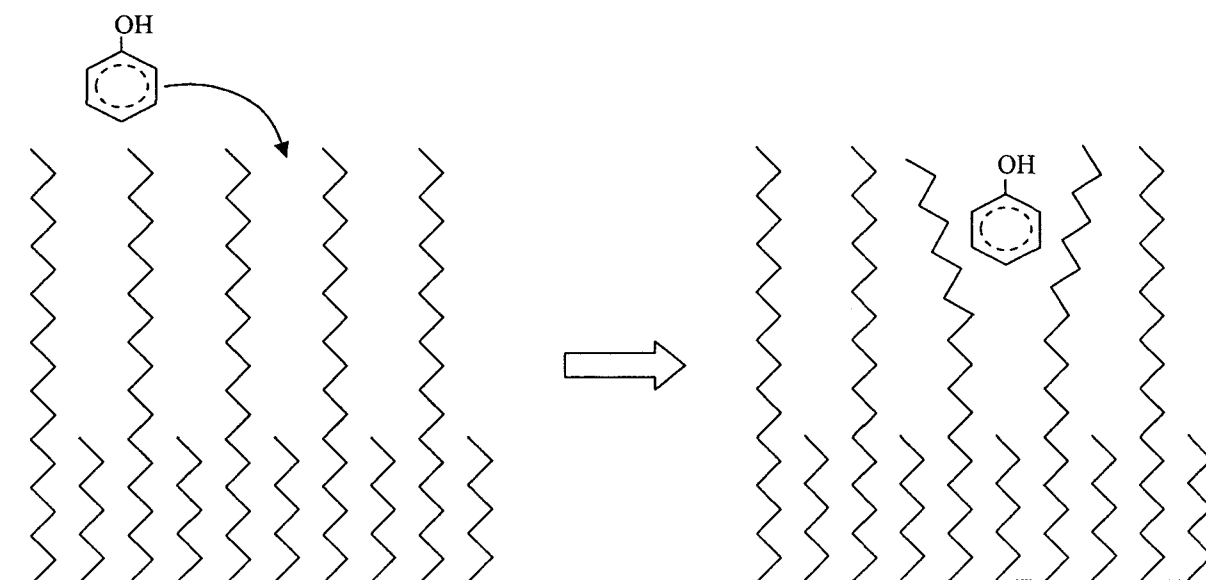


Figure 17. Schéma représentant l'adsorption du phénol sur une surface d'or modifiée par le greffage d'un mélange 1 : 1 de chaînes d'hexanethiol (C_6SH) et d'octadécane-thiol ($C_{18}SH$).

Pour y parvenir, nous avons utilisé la procédure de greffage décrite au Chapitre 2 pour le greffage de chaînes de différentes longueurs. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les différences entre les chaînes ne doivent pas être trop marquées pour ne pas provoquer de

ségrégation ou d'apparition de domaines lors du greffage. Toutefois, nous devons tout de même créer assez d'espace pour permettre l'insertion de molécules organiques. Nous avons donc décidé d'utiliser un mélange d'octadécane-thiol ($C_{18}SH$) et d'hexane-thiol (C_6SH). La figure 17 représente schématiquement l'adsorption du phénol sur une surface d'or modifiée par le greffage d'un tel mélange de chaînes (ratio 1 : 1). Ce schéma met en évidence l'écartement des chaînes qui permet de laisser pénétrer la molécule de phénol.

La figure 18 représente graphiquement les isothermes d'adsorption du phénol sur des nanoparticules d'or modifiées par le greffage de chaînes C_{18} seulement et par le greffage d'un mélange 1 : 1 de chaînes C_6 et C_{18} .

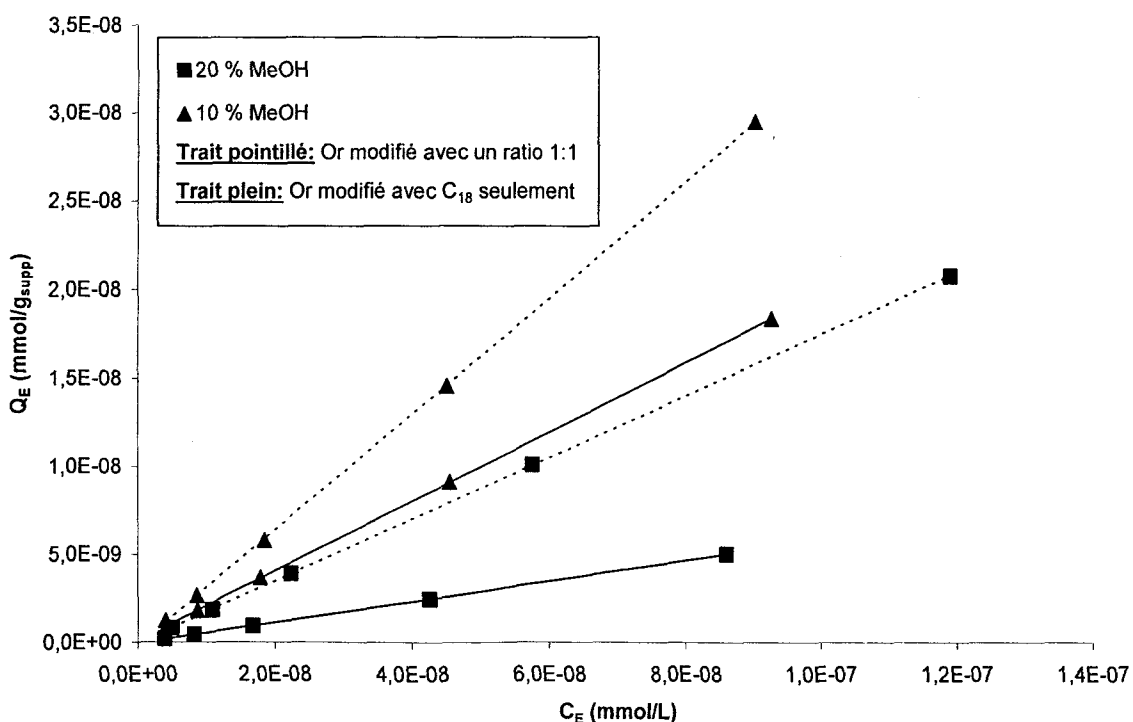


Figure 18. Isothermes d'adsorption du phénol montrant l'effet de la création de trous dans la monocouche d'alkanethiols sur le pouvoir adsorbant de la surface.

Les isothermes d'adsorption présentées à la figure 18 démontrent que la création de trous dans la monocouche d'alcanethiols réalisée par le greffage d'un mélange de chaînes courtes et de chaînes longues à la surface des nanoparticules d'or augmente l'adsorption du phénol. Ces résultats soutiennent donc l'hypothèse #2 selon laquelle l'espacement des chaînes alkyles dans une monocouche d'alcanethiols composée de chaînes d'une seule longueur n'est pas suffisant pour permettre l'insertion de molécules organiques et ne permet donc pas une adsorption aussi forte que sur la silice C₁₈ commerciale. Ces résultats suggèrent également que le greffage d'un mélange d'alcanethiols composé de chaînes C₆ et C₁₈ se produit sans ségrégation ou apparition de domaines. Un tel phénomène résulterait en une surface non uniforme telle que schématisée à la figure 19.

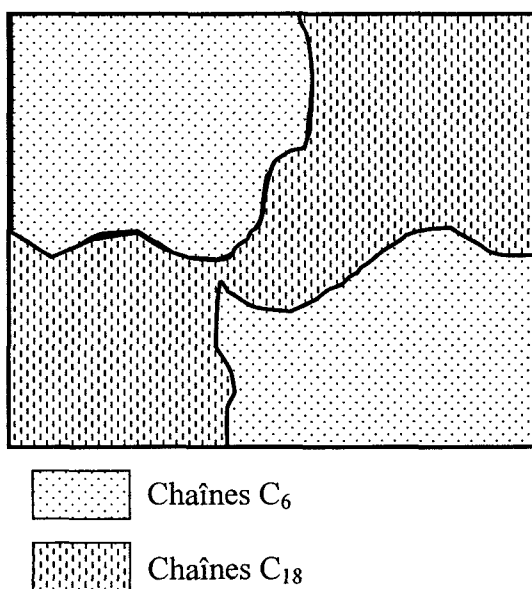


Figure 19. Schéma illustrant le phénomène de ségrégation où des domaines de compositions différentes apparaissent à la surface du matériau.

Si de tels domaines s'étaient formés lors du greffage, l'adsorption du phénol aurait été de même intensité sur les deux types de surfaces, car l'adsorption se serait produite seulement au

sommet des chaînes qui se trouve à être identique peu importe la longueur de la chaîne. De plus, si on suppose que l'hypothèse #2, n'est pas valable, c'est-à-dire que la densité des chaînes n'est pas trop grande pour empêcher l'insertion des molécules organiques et que le greffage du mélange de chaînes se produit en formant des îlots, nous aurions dû observer une adsorption du phénol plus forte sur la surface d'or greffée seulement de chaînes C₁₈. En effet, l'adsorption aurait alors dû suivre la même tendance que celle décrite à la section 6.1.3.1 et observée en chromatographie liquide à polarité de phase inversée, c'est-à-dire une adsorption plus forte sur une surface composée de chaînes alkyles plus longues.

4.2 Conclusion

Pour conclure, on peut affirmer que les deux hypothèses proposées pour expliquer la différence entre le pouvoir adsorbant des chaînes C₁₈ de la silice et les chaînes C₁₈ greffées sur l'or sont valides.

La première hypothèse selon laquelle la différence entre les surfaces spécifiques des nanoparticules d'or supportées et de la silice est à l'origine des différences observées dans les isothermes d'adsorption mesurées sur les deux surfaces se confirme d'elle-même en comparant les valeurs de ces surfaces spécifiques. Ceci implique qu'il est nécessaire d'exprimer les isothermes d'adsorption en fonction de la surface spécifique du matériau adsorbant lorsqu'on veut comparer les résultats obtenus sur deux matériaux dont la surface spécifique est très différente.

La seconde hypothèse selon laquelle les mêmes différences observées puissent être causées par une trop grande densité des chaînes alkyles à la surface des nanoparticules d'or dont la

surface a été modifiée par le greffage d'alkanethiols a été confirmée par les deux tests réalisés. Cette découverte suggère que le greffage d'alkanethiols sur les nanoparticules d'or rend leur surface inaccessible pour les molécules qui voudraient s'y adsorber. En effet, puisque la densité des chaînes alkyles greffées à la surface de l'or ne permet pas à des molécules organiques de venir s'y insérer, celles-ci sont donc bloquées à la surface de la monocouche auto-assemblée et ne peuvent pas atteindre la surface métallique. Ceci implique qu'un tel revêtement des nanoparticules métalliques pourrait être envisagé dans une situation où il serait nécessaire de protéger la surface métallique contre la présence de molécules susceptibles de réagir avec la surface.

Cette découverte suggère également que le greffage d'alkanethiols pourrait permettre de modifier totalement les propriétés chimiques de la surface des nanoparticules tout en conservant la nature métallique du cœur des particules. On pourrait ainsi donner une sélectivité chimique aux nanoparticules en greffant des alkanethiols qui possèdent un groupement terminal avec les propriétés souhaitées et les utiliser ainsi dans certaines applications médicales qui nécessitent une telle sélectivité. La nature de la surface pourrait être conçue de façon à ce qu'elle puisse se lier à un médicament, une protéine ou à tout autre type de molécules se trouvant dans le corps, tandis que le cœur métallique de la nanoparticule pourrait permettre de contrôler ou d'observer son déplacement (70). En effet, on pourrait concevoir des nanoparticules métalliques ayant des propriétés magnétiques, ce qui nous permettrait de les diriger dans le corps humain à l'aide d'un champ magnétique. Le fait que la densité des chaînes greffées sur la surface métallique soit trop grande pour laisser pénétrer des molécules entre elles nous indique qu'il n'y a aucun risque de réaction chimique entre la surface métallique et les divers constituants des milieux biologiques.

CHAPITRE 5

DÉTERMINATION PAR ADSORPTION DE THIOL ET GC-MS DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE DU Pd ET DES NANOAGRÉGATS D'Au SUPPORTÉS SUR UN SUPPORT SOLIDE MICROMÉTRIQUE

Dans ce deuxième article, nous discutons d'une nouvelle méthode que nous avons développée dans le but de mesurer la surface spécifique des nanoparticules d'or ou de palladium greffées sur les particules de silice tout en faisant abstraction de la surface de silice sous-jacente. Cette méthode fait appel à une analyse par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS) et au greffage d'alcanethiols sur la surface métallique. Nous avons testé la méthode sur des poudres commerciales d'or et de palladium et nous avons comparé les surfaces spécifiques obtenues avec les valeurs théoriques calculées pour chaque type de particules. Nous avons ensuite mesuré la surface spécifique de nanoparticules d'or déposées sur un substrat de silice micrométrique et nous avons comparé le résultat obtenu avec la valeur théorique prévue.

Pour cet article, j'ai réalisé l'ensemble des travaux, en partant du développement de l'idée de base jusqu'à la réalisation des mesures de surface spécifique des nanoparticules d'or en passant par l'optimisation des paramètres chromatographiques pour les analyses quantitatives par GC-MS et le calcul des valeurs théoriques de surface spécifique. J'ai également rédigé la totalité de cet article paru dans le journal *Langmuir* (*Langmuir* 2008, 24, 8045) et j'ai présenté les résultats qui y figurent lors du colloque annuel de l'Institut des matériaux et systèmes intelligents (IMSI) en octobre 2007.

5.1 Determination of the surface area of Pd and nanometric Au aggregates supported on a micrometric solid support by thiol adsorption and GC-MS

Maxime Clément, Hugues Ménard * and Paul A. Rowntree

Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1, Canada

Department of Chemistry, University of Guelph, Guelph (Ontario) N1G 2W1, Canada

ABSTRACT

A new sensitive and specific method to measure gold and palladium surface areas using alkanethiol adsorption coupled with analysis by gas chromatography with mass spectrometry detection (GC-MS) has been developed. The effectiveness of the method was tested with metallic samples having a known surface area. The results have also been compared with BET specific surface area measurements. The results obtained with both methods show a good correlation.

INTRODUCTION

The scientific and engineering interest in nanotechnologies is more important than ever and it is increasing rapidly. This interest is reflected in a wide variety of studies in many areas related to particles of the nanometric size. In much of this work, the measurement of the accessible surface area is a key parameter. For small, geometrically defined particles, the surface area is readily estimated from the shape and size of the particle; for more complex particles, the determination of true surface areas represents a significant challenge. Surface

area measurements of samples of uniform composition can often be performed quite easily by BET (specific surface area measurement by gas physical adsorption on a solid surface developed in 1938 by Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller¹). This technique involves exposing the solid sample to pressures of the chosen probe gas (usually N₂) ranging from 0 to the saturated vapour pressure of the gas at the temperature of the sample (usually 77 K). The experimental information that is obtained is the equilibrium gas pressure above the sample as a function of the total gas quantity in the cell system of precisely known volume. The quantity of adsorbed material is simply the difference between the total quantity of the probe species in the cell system and that which remains in the gas phase following adsorption, and is usually expressed in moles of gas per unit mass of solid; knowing the physical size of the probe atom or molecule leads to a direct determination of the surface area per unit mass of the solid support. In the very low pressure regime (often observed with N₂ pressures below ~0.1-0.2 of the saturated pressure), an incomplete monolayer would be expected to accumulate onto the surface in a Langmuir-type adsorption process, since the adsorption energies for the N₂ onto the solid support are typically greater than the adsorption energies of N₂ onto adsorbed N₂ (i.e. binding energies of the bilayer are usually weaker than that of the monolayer). Ideally, application of the Langmuir adsorption model would yield the surface coverage when the asymptotic full monolayer is formed. However, multilayer adsorption can occur as the surface coverage increases, largely due to the statistical abundance of such binding sites as the coverage increases and the non-zero binding energy of these sites; this multilayer adsorption for incomplete coverages leads to significant deviations from the behaviour predicted by the simple Langmuir model. Thus, the BET adsorption model,¹ which explicitly includes the possibility of multilayer adsorption and different N₂/solid and N₂/N₂ adsorption energies, is usually preferred for the study of the total surface areas of complex materials.

The determination of the surface properties of materials with heterogeneous compositions is made difficult by the adsorption of most inert probe gases onto all components of the solid sample. For the systems of interest in this work, nanometric metallic surface supported on a micrometric substrate, conventional BET methods are inadequate. Such materials are now widely used in many studies in the field of electrocatalytic hydrogenation where a metal (e.g., Pd) is deposited on a micrometric adsorbent (e.g., alumina) and used in an electrocatalytic hydrogenation cell.² The BET analysis of this kind of material using chemically inert probe gases such as N₂ would give the total surface area formed by the adsorbent and the metal but no specific information about the metal. However, the quantity of metal deposited, independently from the quantity of adsorbent, is one of the major factors that influence the hydrogenation process as it modifies the quantity of hydrogen produced. In these cases, selective adsorption of chemically active species onto the surface constituent of interest may be a viable alternative; if the chemisorption of the probe gas limits the adsorbed phase to a single monolayer, Langmuir-type adsorption properties can be observed. CO is in many cases preferentially adsorbed onto metallic surfaces, and can be used in BET analyses, but isolating the substrate contributions to the overall adsorption remains problematic,³ especially for oxide surfaces containing hydroxyl groups such as alumina.⁴ Such discrimination can sometimes be made using vibrational spectroscopy,⁵ which can reveal the subtle details of the adsorption sites, and in some cases correlate this with catalytic activity. However, the assignments of the various absorption peaks are rarely unique, and the absolute quantification is less precise due to the surface dipole selection rules and the various geometries of the adsorbed molecules in the heterogeneous sample.

To date, characterizations of these kinds of heterogeneous materials have mainly been done by scanning electron microscopy (SEM). This technique provides direct observation of metal

particles on the surface of the adsorbent with a resolution of 5 to 10 nm. However, this implies that metallic particles of a diameter inferior to 5 nm are not observed. In the case where the metallic surface area is evaluated from what is observed on the SEM micrograph, it might well underestimate the true metallic area since the smallest particles are not taken into account; these particles have the largest surface-to-volume ratios, and can thus represent the majority of the total metal content of the sample.

There is now a growing need to develop new techniques to reliably measure the total accessible metallic surface area. Based on the fact that alkanethiols adsorb strongly and specifically on gold and palladium surfaces under ambient conditions, and that they form a self-assembled monolayer⁶⁻⁹ with a known surface density,¹⁰⁻¹¹ the following technique to specifically measure Au and Pd surface areas in presence of other non-metallic surfaces has been developed.

This approach couples the adsorption simplicity of the Langmuir-type adsorption in the monolayer regime for chemisorbed species with the quantitative simplicity of the surface coverage measurement being determined by the difference of the quantity of probe molecules present in a bulk phase caused by the presence of the chemically active surface constituents. It does not require the use of specialized equipment such as a BET adsorption apparatus, nor does it employ toxic gases such as CO. By employing adsorption from the liquid bulk phases, it quantifies the quantity of metal surfaces that are exposed and accessible in solution, and as such is directly applicable to surfaces employed in electrochemical studies and industrial processes under liquid environments.

EXPERIMENTAL SECTION AND CHARACTERIZATION

Method overview

The first step of the technique consists of preparing an alkanethiol solution in methanol with a known concentration. Then, using this alkanethiol solution, a suspension of the particles covered with gold or palladium aggregates is prepared and mixed for a few hours to adsorb the alkanethiols on the metal surface. After the adsorption step, the solution is filtered and the thiol concentration is measured by GC-MS using the method of the internal standard.

The high Au-S bond strength (~ 200 kJ/mol)¹² suggests that the adsorption process is irreversible under ambient conditions. Therefore, the difference between the concentration of the solution before and after the adsorption gives the number of molecules that have been adsorbed. From there, the surface area can be calculated by knowing the surface density of the alkanethiol monolayer on the metal used in the measurement.¹⁰⁻¹¹

Materials

Methanol (HPLC grade) was provided by Fisher Scientific and used as received. 1-Octanethiol (98.5+ %), 1-decanethiol (96 %) and palladium powder (-200 mesh, 99.9 %) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Silica (IMPAQ®, Ultra Pure Silica Gel) was provided by Silicycle. Gold wire (Premion®, 99.9985 %) deposited by physical vapor deposition (PVD) on the silica particles and gold powder (spherical, APS 5.5 – 9.0 micron, 99.96 + %) were purchased from Alfa Aesar.

Vapor Phase Deposition

The deposition of nanoaggregates of gold on surface-modified silica was carried out using a system similar to that developed by Fournier et al.¹³ The agitation was performed using a rotating drum containing the powder substrates (Fig. 1). An Edwards wide-range gauge (Model WRG-S) was used to measure the gas pressure during the entire process. Silica powder (~ 4 g) was placed in the rotating drum and a 150 mg portion of gold wire was cut into 1 cm long pieces and placed into the tungsten boat that was positioned 5 to 10 cm from the silica powder.

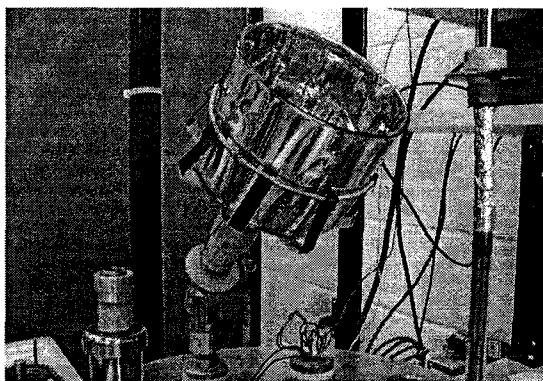


Figure 1. Rotating drum used as a mixing device inside the PVD system.

Prior to deposition, the chamber was degassed for over 16 h until the vacuum reached 3.0×10^{-7} to 1.0×10^{-6} Torr. A Lambda EMI ESS power source ensured the evaporation of metals by resistance heating of refractory metal (tungsten) heaters in the form of covered boats. After the chamber was pumped for 16 h, the current in the tungsten boat was raised from 0 to 150 A and then increased gradually up to 300 A over 30 min. After 30 min, the current was reset to zero, where the temperature and chamber pressure returned to their initial values. The vapor phase deposition was performed under a controlled applied current, maintaining a maximum pressure of 5.0×10^{-5} Torr. In all cases, the tungsten boats were

purchased from The R.D. Mathis Company. During all evaporations, powders were mechanically stirred by the rotational movement of the drum to ensure the formation of nanoaggregates on each silica particle, and as uniform a coating as possible.

TEM Analyses

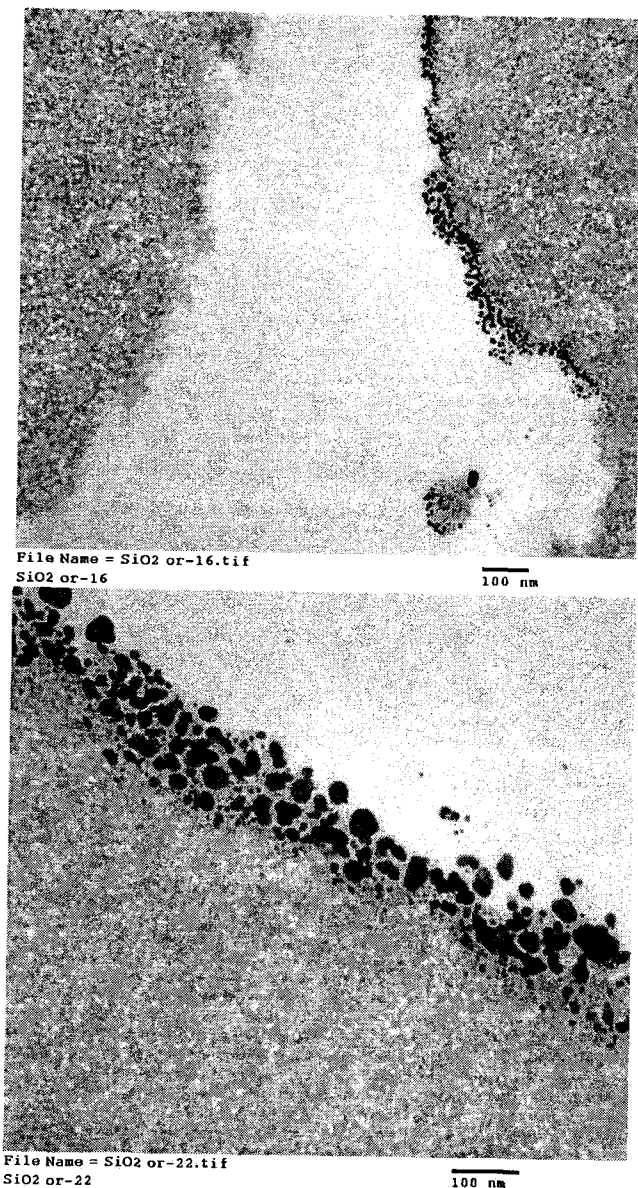
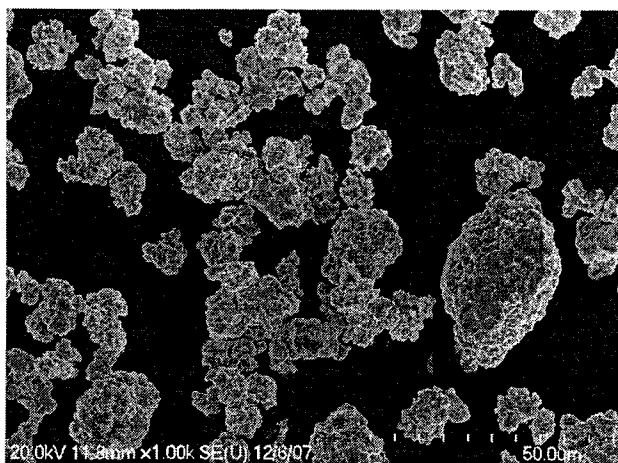


Figure 2. TEM micrographs of gold covered silica particles.

Transmission electron microscopic (TEM) observations were performed on cross sections of the particles with a Hitachi H-7500 microscope using an accelerating voltage of 60 kV. To obtain cross sections of the particles, the samples were wrapped in an epoxy resin (Epon), polymerized at 60 °C over 48 h. Following polymerization, the cross sections (50-60 nm) of resin were obtained using a microtome (LEICA UCT) and a Microton diamond knife.

The resulting micrographs show the metallic aggregates as darker spots compared to the surrounding silica or resin (Fig. 2). Because of the nature of the cross section and the irregular shape of the particles, the freshly exposed silica surface does not necessarily form a right angle with the metal covered surface; this gives the mistaken impression that nanoaggregates are piled up on each other. As a result, no conclusion on the gold coverage thickness can be done based on the TEM results alone. The metal particle sizes observed on these micrographs vary from 10 to 75 nm. The micrographs also suggest that the gold coverage is not complete and that some regions of the silica particles remain uncovered.

SEM Analyses



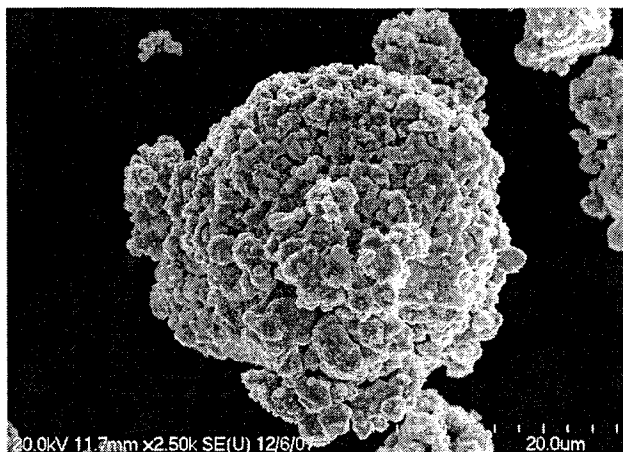


Figure 3. SEM micrograph of palladium powder.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis of pure palladium powder (Fig. 3) showed an irregular porous material with a particle diameter of 2 – 75 μm which agrees with the manufacturer's specifications (-200 mesh).

SEM analysis of pure gold powder (Fig. 4) revealed that the particles were spherical with a diameter of 2.0 – 9.0 μm whereas the manufacturer indicated a particle diameter of 5.5 – 9.0 μm . The observed particle size will be used later in surface area calculations.

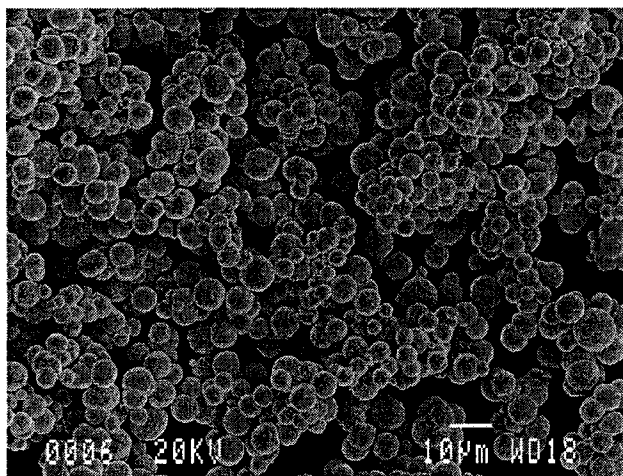


Figure 4. SEM micrograph of gold powder.

Alkanethiol adsorption

Alkanethiol solutions were prepared in methanol containing approximately 0.08 mM of 1-octanethiol. This alkanethiol was chosen for its relatively high purity (> 98.5%). A suspension of 50 mg of silica covered with metallic nanoaggregates or 100 mg of pure metal particles was prepared in 10.0 mL of the alkanethiol solution. The covered suspension was mixed on a stirring plate for 4 hours. Then, the suspension was filtered on a 0.2 μm PTFE syringe filter before analysis by GC-MS.

GC-MS analysis

A GC-MS calibration was performed with five solutions of 1-octanethiol of concentrations ranging from 0.02 to 0.09 mM. Each standard contained 0.1 mM of 1-decanethiol as an internal standard. The GC-MS calibration curve obtained for 1-octanethiol (Fig. 5) shows a good linearity ($R^2 = 0.997$) and a y intercept near zero (y intercept = 0.005).

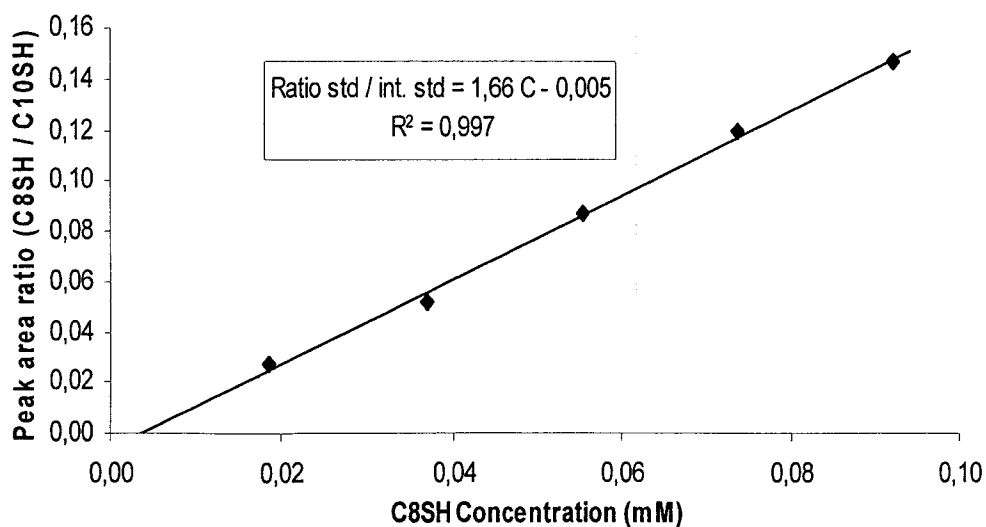


Figure 5. GC-MS calibration curve of 1-octanethiol.

Each solution that was used for the deposition onto the metal or metals-on-SiO₂ sample was spiked with 1-decanethiol in order to obtain a concentration of 0.1 mM of this internal standard in each of them. The samples were then injected in the GC-MS to determine their concentration following deposition. The final concentration in 1-octanethiol varied from 0.02 to 0.05 mM depending on the amount of material used in the analysis. The change in concentration was attributed to adsorption on the metallic portions of the powder samples, and the adsorption per gram calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

As mentioned above, the gold and palladium powder used in this study have a particle size between 2.0 and 9.0 μm and between 2.0 and 75.0 nm respectively as observed by SEM. These limits have been used for the calculation of the theoretical surface area range for gold powder and palladium powder presented in table 1.

Table 1. Experimental and theoretical values of metallic surface areas.

	Thiol theoretical surface density ¹⁰⁻¹¹ m ⁻²	BET surface area m ² /g	Theoretical surface area m ² /g	GC-MS surface area m ² /g ± 0.01
Pd powder	5.1 x 10 ¹⁸	0.3	0.007 – 0.250	0.09
Au powder	4.6 x 10 ¹⁸	-----	0.035 – 0.078	0.06
SiO ₂ supp. Au	4.6 x 10 ¹⁸	226	0.86 (square) 0.99 (hexagonal)	0.86

These calculations have been made by assuming that the metal particles had a perfectly spherical shape which, in the case of gold, is supported by the SEM analysis (Fig. 4). Table 1 also presents the thiol theoretical surface density for both metals, the GC-MS surface area (new method) and the BET surface area measured for the palladium powder and the silica supported gold.

The calculated and measured surface area values for the palladium and gold powder show that the results obtained with the new method are within the limits of the theoretical surface area calculated by using the observed particle size. However, for the palladium powder, the result obtained with the GC-MS method is lower than the BET surface area but this can be explained by the fact that the gas molecules (N_2) used in the BET measurements can access the pores (shown in Figure 3) more easily than the larger alkanethiol molecules which only have access to the particle external surface. Therefore, the new GC-MS method gives a measurement of the accessible external metal surface area with no information about its porosity.

For the silica supported gold, the BET surface area is much higher than the surface area measured with the new method which is in agreement to what was expected. It can be explained by the fact that the BET method is not specific to the metal surface and it gives a measure of the total surface area including the large surface area of the silica. However, the surface area measured by the new method is identical to the theoretical gold surface area calculated for a square pattern. This calculation was performed assuming that the silica particles were spherical and that each silica particle was completely covered with gold hemispheres. The calculation has been done for a square pattern and for a hexagonal pattern (Fig. 6). Of course, this calculation leads to an approximation of the total metallic surface area

because the silica particles have an irregular shape and because there is no characterization evidence to verify if the SiO₂ surface is completely covered with gold particles.

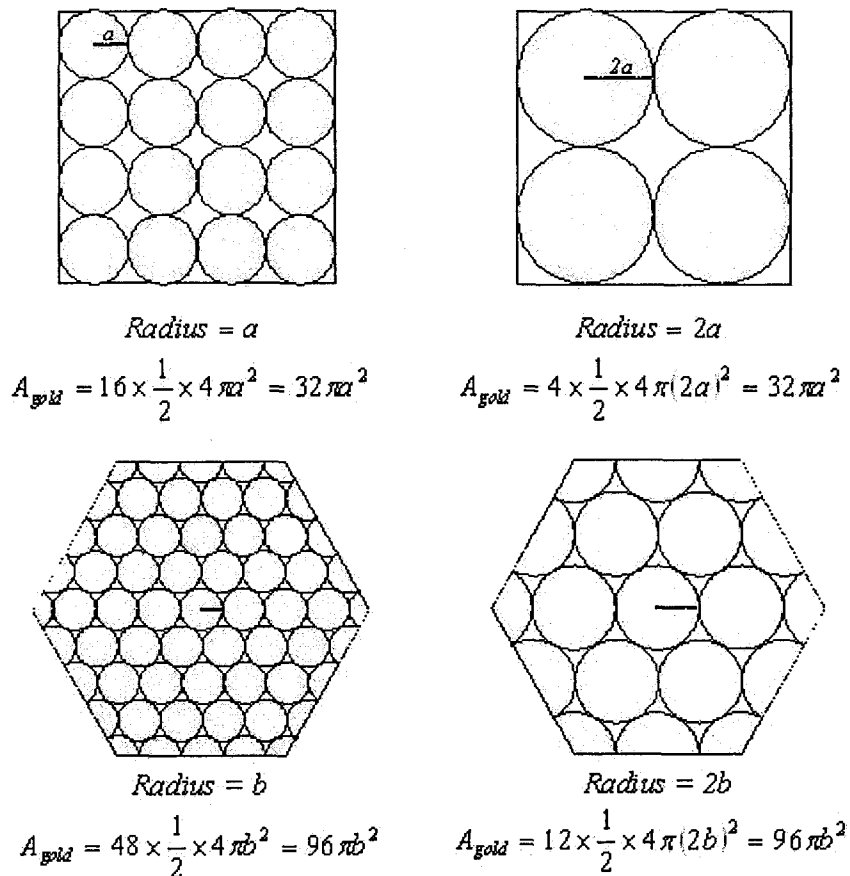


Figure 6. Demonstration that the total metallic surface area is independent of the size of the hemispheric aggregates.

One important fact is that for a completely covered silica particle, the size of the metallic aggregates has no influence whatsoever on the accessible surface area when each aggregate is considered as a sphere or a hemisphere. Figure 6 shows a brief demonstration of this, where the total surface area of gold is given by

$$(1) \quad A_{gold} = N \times \frac{1}{2} \times 4\pi r^2$$

where N is the number of aggregates covering the area, r is the radius of the aggregate and the factor $\frac{1}{2}$ takes into account the hemispheric nature of the aggregate.

This observation implies that the metallic surface area measurement of SiO₂ supported metals by this method leads to a measure of the “completeness” of the metallic coverage but can give no information about the size of the aggregates. Of course, this is not true for the pure metal samples, since the above determinations of surface area/mass (Table 1, column 3) for these samples is based on the true metal mass, not the total mass of the metal and the silica support. Then, the surface area measured on the silica supported gold sample suggests that the gold coverage is nearly complete on the silica particles, which is contrary to what was suggested by the TEM observations (Fig. 2). This could be explained if the gold aggregates are too small to be observed by TEM but are detectable by the adsorption of alkanethiols.

It is important to notice that the theoretical values presented in table 1 have been calculated using the surface density of alkanethiols on planar substrates in the monocrystal form. In contrast, the metallic surfaces used in this study are spherical and in the amorphous form and this difference could change the results. However, it is assumed that the error in the results coming from the spherical shape of the particles is negligible because even if the spherical shape is observable at a large scale, the particles still present a planar surface at the molecular scale (relative to the thiol). In the case where the particles deposited on silica were small enough to present a curved surface even at the molecular level, it is considered that the proximity to their neighbouring particles could be sufficient to induce a density similar to what is observed on a planar surface because of steric hindrance between the alkanethiol chains

(Fig. 7). Of course this proximity comes from the fact that they are deposited on a silica particle and this assumption could not be made for a free single particle. As for the difference coming from the crystalline form, its effect on thiol density is assumed to be negligible.

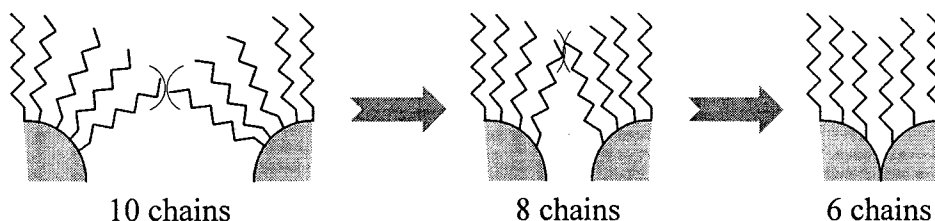


Figure 7. Schematic representation of the effect of the particle proximity and steric hindrance on the chain orientation and density.

CONCLUSION

This work has presented a new sensitive and specific method to measure gold and palladium surface areas that combine alkanethiol self-assembly on gold and palladium surface and quantification by GC-MS. Compared to BET surface measurement, the new method presents the advantage of being specific to some metallic surfaces which can be of major interest when composite materials must be characterized. The method has been tested with palladium and gold powders as well as with silica supported gold nanometric aggregates. For palladium and for every form of gold samples, the values measured with the new method are in agreement with the values calculated based on theoretical models and characterization. There is a difference between the results measured by the new method and the BET results, but this difference can be explained by the different experimental procedure. The new method also presented the capability to inform the scientist about the completeness of the coverage on a substrate with a known geometry by spherical or hemispherical metallic aggregates. Finally,

the method does not require dedicated and expensive equipment as needed for BET surface area measurement so it can be used in most laboratories equipped with GC-MS.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Merck Frosst Canada Ltd. We thank Charles Bertrand (CHUS) for TEM analyses. M.C. thanks the Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Québec, Canada) for the institutional fellowship.

REFERENCES

- (1) Brunauer S.; Emmett P. H.; Teller E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- (2) Cirtiu C. M.; Brisach-Wittmeyer A.; Ménard H. *J. Catal.* **2007**, *245*, 191.
- (3) Cornaglia, L.; Houalla, M.; Goldwasser, J.; Hrcules, D.M.; *Cat. Lett.* **1999**, *63*, 131.
- (4) Travert, A.; Dujardin, C.; Maugé, F. Veilly, E.; Cristol, S.; Paul, J.-P.; Payen, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1261.
- (5) Lear, T.; Marshall, R.; Lopez-Sanchez, J.A.; Jackson, S.D.; Klapötke, T.M.; Bäumer, M.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J.; Lennon, D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174706.
- (6) Ulman A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- (7) Nuzzo R. G.; Allara D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- (8) Dubois L. H.; Nuzzo R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
- (9) Porter M. D.; Bright T. B.; Allara D. L.; Chidsey C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
- (10) Paradis E.; Rowntree P. A. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 175.

- (11) Love J. C.; Wolfe D. B.; Haasch R.; Chabinyo M. L.; Paul K. E.; Whitesides G. M.; Nuzzo R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597.
- (12) Love J. C. et al. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- (13) Fournier J.; Ménard H.; Brossard L. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 923.

CHAPITRE 6

DÉTERMINATION DE L'ENTHALPIE D'ADSORPTION SUR DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES SUPPORTÉES SUR SILICE

Dans ce troisième article, nous décrivons la méthode que nous avons développée et qui permet de calculer l'enthalpie d'adsorption d'une molécule organique sur la surface de nanoparticules métalliques supportées sur un substrat de silice micrométrique. Nous discutons également du fait que la nature du substrat utilisé comme support pour les nanoparticules métalliques n'influence pas la valeur de l'enthalpie d'adsorption calculée à partir des isothermes d'adsorption mesurées sur ces nanoparticules. Nous présentons les isothermes d'adsorption du benzène mesurées sur la silice, la silice modifiée à l'aide de groupements méthyles (silice C₁), la silice couverte de nanoparticules d'or et la silice C₁ couverte de nanoparticules d'or. Pour terminer, nous comparons les valeurs d'enthalpie d'adsorption obtenues avec les valeurs similaires rapportées dans la littérature.

Pour cet article, j'ai également réalisé l'ensemble des travaux, allant de la préparation des nanoparticules d'or greffées sur la poudre de silice micrométrique jusqu'aux calculs servant à déterminer l'enthalpie d'adsorption du benzène sur l'or en passant par la réalisation de toutes les mesures d'isothermes d'adsorption. J'ai aussi rédigé la totalité de cet article paru également dans le journal *Langmuir* (*Langmuir* 2010, 26, 8309.) et j'ai présenté une grande partie des résultats qui y figurent lors d'une conférence donnée lors du deuxième « Congrès International sur l'Ingénierie des Risques Industriels » à Reims (France) en mai 2009.

6.1 Adsorption enthalpy determination on silica supported metallic nanoparticles

*Maxime Clément and Hugues Ménard **

Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1, Canada

ABSTRACT

A new specific method to measure adsorption enthalpy on supported metallic nanoparticles has been developed. This method is based on gas chromatography measurements and it allows the calculation of adsorption enthalpies on metallic nanoparticles while neglecting the effect of the supporting particle. In this paper, we discuss the specific case of the adsorption of benzene on the surface of silica supported gold nanoparticles. The results show a good correlation with similar values found in the literature.

INTRODUCTION

The field of nanotechnology has been evolving very fast in the recent years. It is estimated that by the year 2015, the annual sales of products using nanotechnology could reach one trillion US dollars.¹⁻⁴ To this day, nanoparticles are used in more than 600 commercial products produced by 322 companies. Those products include cosmetics, paints, lubricants and much more. Apart from their deliberate use in different commercial products, airborne nanoparticles can also be generated accidentally by different industrial processes. For example, according to Möhlmann, the nanoparticle concentration in the welding industry can

reach up to 400 000 particles/cm³ and up to 700 000 particles/cm³ on an airport runway.⁵ With all the new products and applications using nanoparticles and with all the fortuitous sources of nanoparticles, the exposure of workers, scientists and consumers to these particles is more important than ever. Furthermore, some nanoparticles could be released in the air in combination with some air pollutants and that could lead to major health problems. In fact, the nanoparticles have a very large surface area on which the air pollutants could adsorb. Then, when inhaled, the nanoparticles could release the adsorbed species in the human body. Such behaviour was already observed with asbestos fibres combined with polyaromatic hydrocarbons from cigarette smoke. A study by Hammond⁶ revealed that workers exposed to asbestos fibres and cigarette smoke had 5 times more chance to die from a pulmonary disease than those exposed only to cigarette smoke and 10 times more than people exposed only to asbestos fibres. This indicates the high importance of the synergetic effect between asbestos fibres and cigarette smoke. A similar behaviour could also be observed with nanoparticles and some air pollutants and therefore, an adsorption study has to be performed on such materials. One way to measure adsorption is by gas chromatography (GC) and by high performance liquid chromatography (HPLC) which allow the determination of a dynamic adsorption isotherm.⁷⁻⁹ However, such adsorption isotherms are usually measured on pure and clean surfaces which is impossible to do with nanoparticles because they cannot be contained in a chromatographic column due to their small size. In the method that we propose to measure adsorption isotherms, the nanoparticles are supported on bigger silica particles. The purpose of this paper is to prove that the adsorption isotherms on the silica support can be subtracted from the adsorption isotherms measured on the combined material in order to obtain the effect of the nanoparticles alone. Benzene was chosen in this study as our test molecule because it has a major importance in the field of public health and safety. In fact, benzene is known for its

hematotoxicity and carcinogenic properties for many years ¹⁰⁻¹¹ and it is also commonly found in the environment as a component of air pollution.¹¹

ADSORPTION ISOTHERMS THEORY

An adsorption isotherm is an experimental curve that gives the adsorption rate of a molecule on a surface in equilibrium with its gas or liquid state at a given temperature. In the field of chromatography, studies by Wilson ¹² allowed one to draw a quantitative relation between the phase distribution isotherm of a molecule on a surface and its chromatogram. Starting from the chromatogram parameters, it is possible to extract the graph of the adsorption isotherm for the molecule on the surface. There are many types of isotherms, but in this study, only the Henry isotherm will be used as it is a good model for dilute solutions. This isotherm is graphically represented by a straight line and its slope is the Henry constant which gives the amount adsorbed for a given bulk concentration for the studied system. As previously described,⁷⁻⁹ the technique used for the calculation of the Henry constant can be defined as follows:

$$(1) Q_e = k_H C_e$$

where Q_e (mmol/g or $\mu\text{mol/g}$) is the equilibrium adsorption capacity and C_e (mmol/L) is the studied molecule (analyte) concentration in the mobile phase at equilibrium.

From the elution profile, Q_e and C_e are given by:

$$(2) Q_e = \frac{n_i I_1}{m I_2}$$

$$(3) C_e = \frac{n_i h}{\omega I_2}$$

where n_i is the amount (moles) of analyte injected in the chromatographic column, m is the weight (g) of adsorbant in the column, h is the chromatographic peak height (absorbance units) and ω is the mobile phase flow rate (L/min).

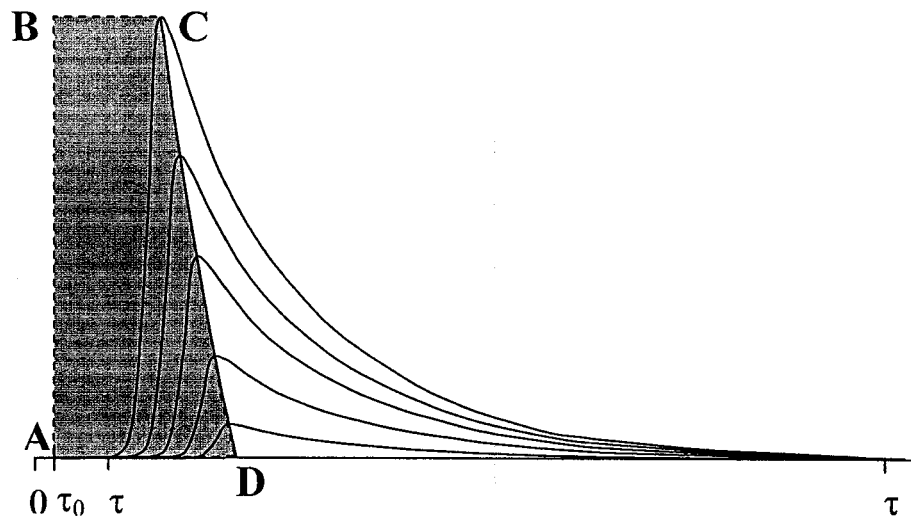


Figure 1. Example of the elution profile obtained by HPLC.

Parameters I_1 and I_2 are extracted from the elution profile of the chromatograms as shown in figure 1. I_1 can be represented by the area of the ABCD polygon where the CD line passes through all the peak maxima. It is given by

$$(4) I_1 = \int_0^h (\tau_r(h) - \tau_0) dh$$

where τ_r represent the analyte retention time and τ_0 is the column dead time (min). This parameter (τ_0) corresponds to the elution time of a compound not adsorbed on the column. I_2

corresponds to the peak area in the chromatogram and is proportional to the amount of compound injected in the column. I_2 is given by

$$(5) I_2 = \int_{\tau_2}^{\tau_1} h(\tau) d\tau$$

where τ_1 and τ_2 represent the times that mark the beginning and the end of the chromatographic peak. From the injection of different amount of analyte in the column, it is possible to find the distribution factor of this analyte between the adsorbed state (Q_e) and the mobile phase (C_e) which allows the determination of k_H . When k_H is calculated at different temperatures for a given system, the adsorption enthalpy can be found using the Van't Hoff equation

$$(6) \ln(k_H) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

We can then obtain the adsorption enthalpy value by plotting $\ln(k_H)$ as a function of $1/T$ which gives a straight line with a slope corresponding to $-\Delta H/R$ where R is the gas constant. Therefore, we can obtain the value for ΔH .

EXPERIMENTAL PART

Metallic nanoparticles preparation

In this paper, we present an adsorption study performed on supported gold nanoparticles that were prepared using a technique that was previously described.¹³ Gold was chosen as model

surface in this study. The microparticles chosen to act as a support are 20 μm angular IMPAQ silica gel particles bought from Silicycle. In order to investigate the effect of the support nature on the adsorption, this silica was used first as received from the manufacturer and second, modified with C_1 functional groups. This surface modification was performed with a mixture of methyltrichlorosilane in toluene in which the silica particles were mixed during 3 hours. The particles were then got back by filtration and they were washed and dried before use in the gold deposition process. In order to measure the metallic surface deposited on the silica support, a new technique has also been developed in our laboratory.¹⁴ This technique makes use of the alkanethiol grafting reaction on the gold surface and GC-MS analyses. It allows the measurement of the metallic surface available for the adsorption while ignoring the silica surface of the support. This information is of major importance for the interpretation of surface phenomena as shown in the toxicological study made by Oberdörster.¹⁵

Adsorption isotherms measurements

The adsorption isotherm in gas media were measured on a Hewlett-Packard 5890 Series II GC. The chromatographic columns used for these measurements were 25 cm long stainless steel columns with an internal diameter of 4.1 mm. In order to contain the particles inside the column, glass wool was packed at both of its endings. A thermal conductivity detector (TCD) was used for these measurements. Helium (zero grade) bought from Praxair was used as the mobile phase. Each isotherm is constituted of five experimental points which corresponds to the injection of five different volumes (10, 20, 30, 40 and 50 μL) of benzene vapour. The sample preparation was made by pouring 2 to 3 mL of benzene into a 25 mL flask closed by a septum. The flask was left standing at room temperature for one hour to allow the liquid and gas to reach thermodynamic equilibrium while making sure that the excess pressure is

evacuated every 10 to 15 minutes. Then, the samples were drawn with the use of a gastight syringe with a valve in order to avoid any leaks during the sampling process. Each isotherm is presented in its graphical form where the line slope corresponds to the Henry constant value.

RESULTS AND INTERPRETATION

Benzene adsorption isotherms

The benzene adsorption isotherms in gaseous media were first measured on silica (SiO_2) (Figure 2) and gold covered silica ($\text{SiO}_2 + \text{Au}$) (Figure 3). The chromatogram obtained on silica was used as a blank. Then, the benzene adsorption isotherms in gas media were measured on C_1 modified silica ($\text{SiO}_2 - C_1$) (Figure 4) and gold covered C_1 modified silica ($\text{SiO}_2 - C_1 + \text{Au}$) (Figure 5) where C_1 modified silica was considered as the blank.

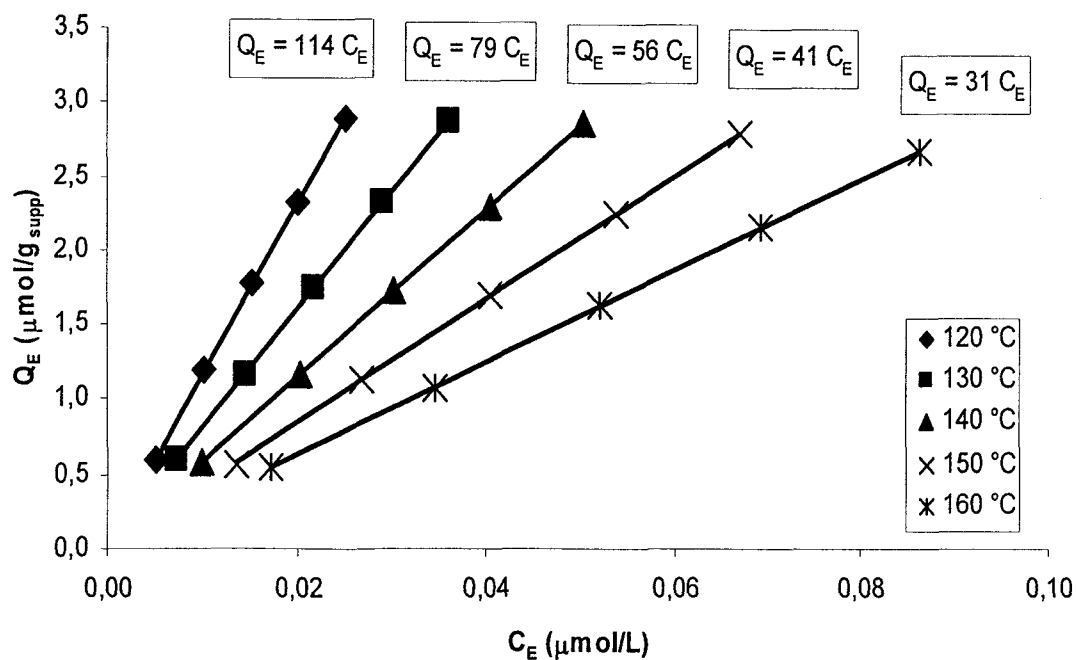


Figure 2. Benzene adsorption isotherms on IMPAQ silica gel (SiO_2)

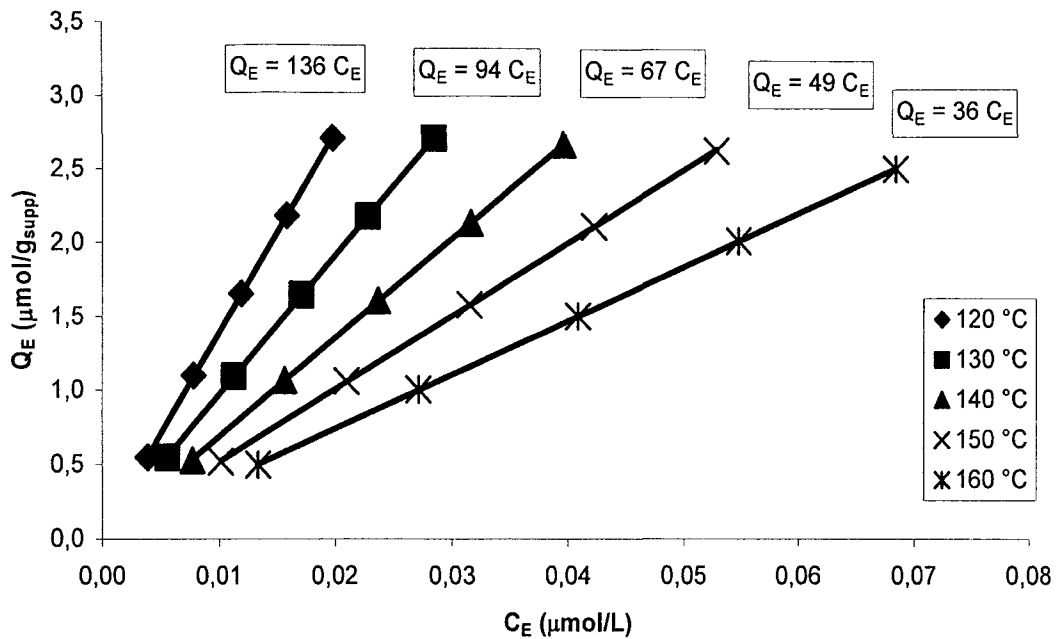


Figure 3. Benzene adsorption isotherms on gold covered silica (SiO₂ + Au)

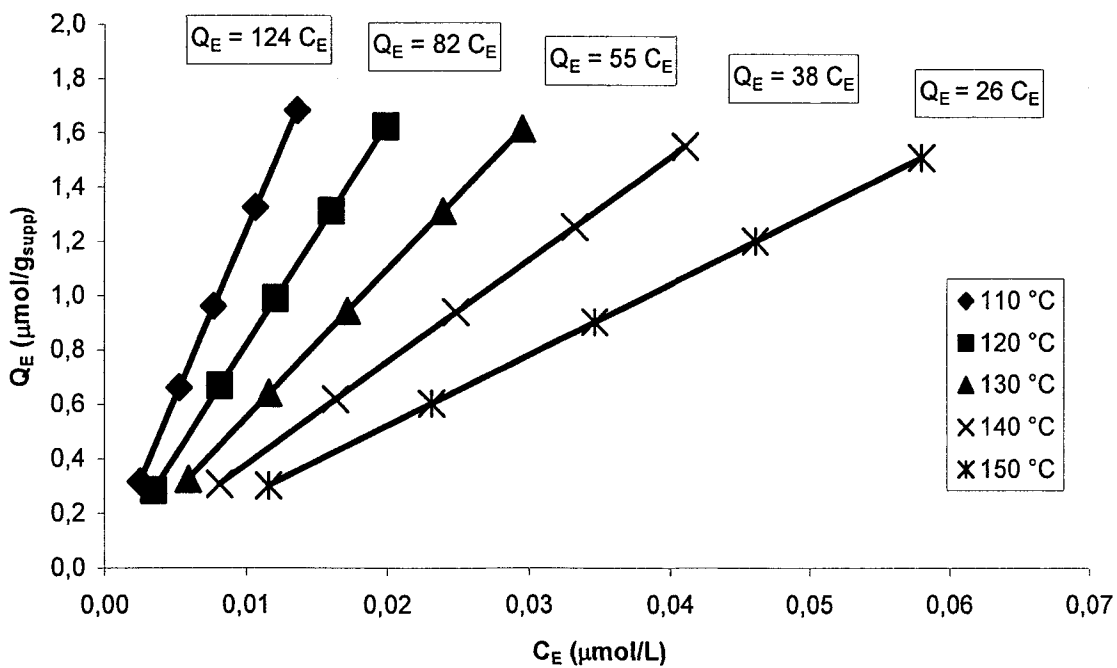


Figure 4. Benzene adsorption isotherms on C₁ modified silica (SiO₂ - C₁)

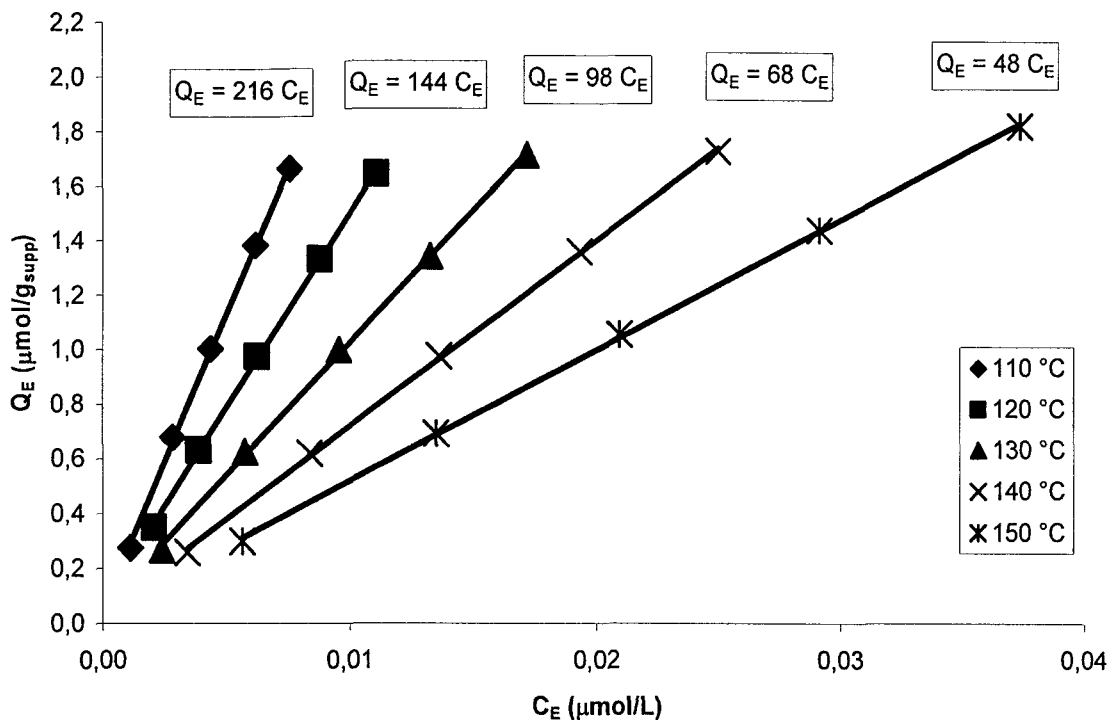


Figure 5. Benzene adsorption isotherms on gold covered C_1 modified silica ($SiO_2 - C_1 + Au$)

All the isotherms were measured at five different temperatures (from 110 to 150 °C or from 120 to 160 °C) to allow the determination of the adsorption enthalpy. As expected, the adsorption decreases as the temperature is increased which is in accordance with an exothermic process. It is important to note that the correlation coefficient (R^2) for each isotherm presented in this paper is greater than 0.999.

Based on the isotherms presented in figure 2, the adsorption enthalpy of benzene on bare silica (IMPAQ silica gel) was calculated. This enthalpy is presented in table 1 in comparison with benzene adsorption enthalpies reported in the literature for different types of silica.

Table 1. Benzene adsorption enthalpies on silica samples with different structural characteristics.

Silica type	Specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (mL/g)	Benzene adsorption enthalpy (kJ/mol)
Silochrome SX-3 (16)	100	66	1.5	40.4
Silochrome S-80 (16)	115	55	1.4	40.6
Silochrome S-120 (16)	145	45	1.3	41.1
Silica G-200	504 ¹⁷	nd	0.28 ¹⁸	49 ¹⁸
IMPAQ silica gel	235	20	nd	48.8

The results obtained by Eltekov *et al.*¹⁶ on Silochrome SX-3, S-80 and S-120 show that as the average pore diameter decreases, the benzene adsorption enthalpy increases. Therefore, knowing that the silica particles that we used have a smaller average pore diameter than the ones used by Eltekov *et al.*, we can conclude that the benzene adsorption enthalpy that we calculated follows the same tendency. Furthermore, the benzene adsorption enthalpy that we calculated is the same as the one obtained by Pendleton on the microporous silica G-200.¹⁸ These results confirm the efficiency of the chromatographic method that we use for the measurement of the benzene adsorption isotherms and adsorption enthalpies.

The benzene adsorption isotherms presented in figures 2 to 5 show that the presence of gold nanoparticles on silica or on C₁ modified silica increases the value of k_H at each temperature. It is important to note that this increase is induced by a very small metallic surface in comparison with the silica surface of the support. In fact, the silica used in this research has a specific surface of 235 m²/g as specified by the manufacturer whereas the gold surface is

0.15 m²/g. This surface was determined using the technique that was expressly developed for this application and which uses GC-MS and thiol grafting.¹⁴ Therefore, the gold surface represents only 0.06 % of the total surface of the powder inside the chromatographic column. Consequently, in order to find the adsorption enthalpy of benzene on the gold nanoparticles while neglecting the effect of the silica support, it was first approximated that the total surface area of the powder was not affected by the presence of the gold nanoparticles because the measured gold surface is a lot smaller than the silica support surface. So the gold surface area can be neglected.

$$(7) \quad A_{SiO_2} \approx A_{SiO_2} + A_{Au}$$

Assuming that the surface of material with or without the presence of gold is approximately the same, the isotherms expressed as a function of the total surface area of the material should also be the same if the adsorption power of gold were zero or very weak. However, this is not the case. There is a remarkable difference between the isotherms with and without the presence of gold. Therefore, the difference between the isotherms measured on gold covered silica and on bare silica was attributed to the effect of the gold nanoparticles.

$$(8) \quad k_{H(Au)} = k_{H(SiO_2+Au)} - k_{H(SiO_2)}$$

The same treatment was applied to the isotherms measured on gold covered C₁ modified silica (SiO₂ – C₁ + Au) and C₁ modified silica (SiO₂ – C₁) alone.

$$(9) \quad k_{H(Au)} = k_{H(SiO_2-C_1+Au)} - k_{H(SiO_2-C_1)}$$

Finally, in both cases the benzene adsorption enthalpy on gold was calculated using the slope of the Van't Hoff graph (Figure 6). The results are presented in table 2 in comparison with other results found in the literature.

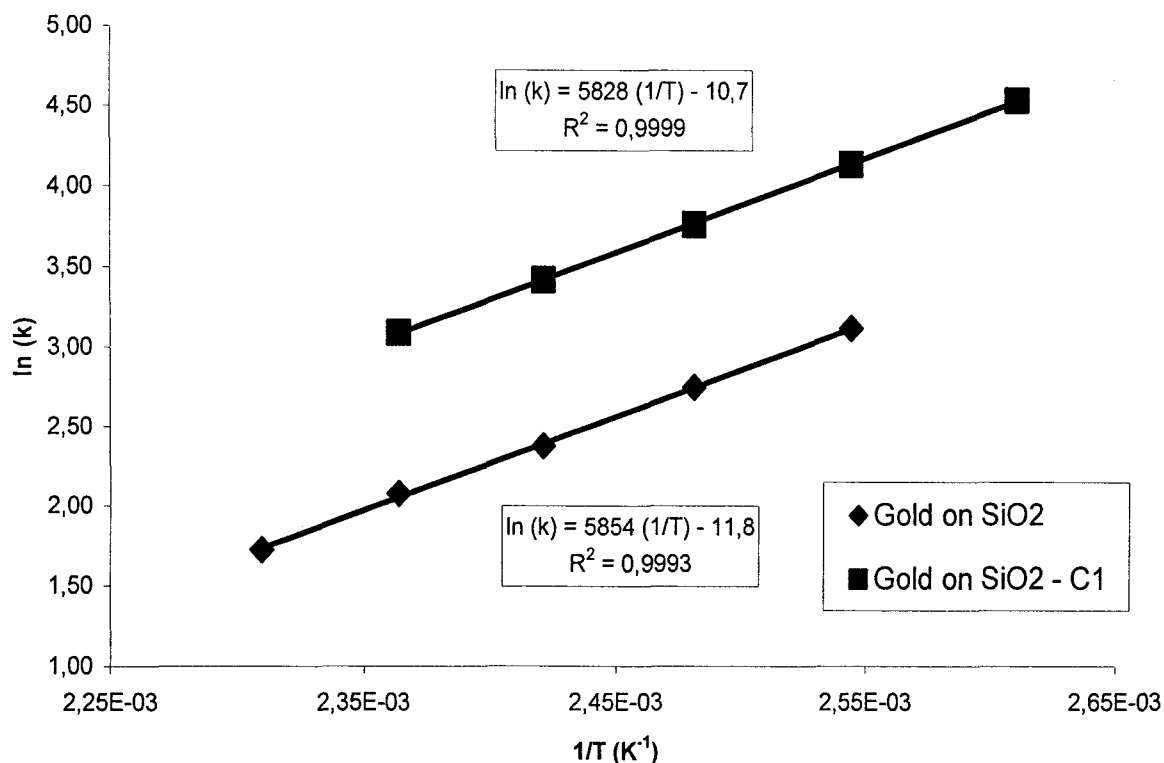


Figure 6. Van't Hoff graph for the benzene adsorption on gold nanoparticles with two kinds of support.

These results are in agreement with those reported by Jenkins.¹⁹ In his review, he reported an adsorption energy of 185 kJ/mol obtained by Chen *et al.*²² for the adsorption of benzene on Au(100), but also mentioned that the calculation method used by the authors “may suffer from some significant systematic error” that causes an overestimation of the reported value.

Table 2. Benzene adsorption enthalpies on gold.

Surface	Benzene adsorption enthalpy (kJ/mol)
Au (on silica)	-48.7
Au (on C ₁ modified silica)	-48.5
Au (111)	-4.8 ¹⁹⁻²⁰
	-7.7 ¹⁹⁻²¹
Au (100)	-185 ¹⁹⁻²²
Au (on alumina)	-27 ²³
	-28 ²³

Similarly, Jenkins¹⁹ also reported values of 4.8 and 7.7 kJ/mol obtained respectively by Schravendijk *et al.*²⁰ and Bilic *et al.*²¹ for the benzene adsorption enthalpy on Au(111). Knowing that our results were obtained from the adsorption measurement of benzene on non-oriented gold which is an intermediate situation between Au(100) and Au(111), the value is normally located in between the values obtained for adsorption of benzene on oriented Au(100) and Au(111).

Furthermore, the group of Smirnov *et al.*²³ reported a benzene adsorption energy value of 27 and 28 kJ/mol on gold nanoparticles immobilized on alumina. We can see that our results are in the same order of magnitude as those reported in this paper. However, those values represent the adsorption energy of benzene on both the gold particles and alumina support and cannot be compared directly with our results which represent only the adsorption energy on the gold nanoparticles. In fact, the main advantage of our method which also represents a great

innovation is that it allows the distinct measurement of adsorption energies on supported nanoparticles while neglecting the effect of the support.

The similarities in the results presented in table 2 for gold on silica and gold on C₁ modified silica show that it is possible to separate the adsorption process occurring on different parts of a mixed material and that the nature of the support has no influence on the adsorption enthalpy calculated for individual parts of the material. This proves the efficiency of the technique that we developed for the study of adsorption on silica supported metallic nanoparticles. Using this technique, it is now possible to measure the adsorption enthalpy of metallic nanoparticles deposited on microparticles.

CONCLUSION

The results presented in this paper show that it is possible to measure the adsorption enthalpy of a molecule on supported nanoparticles by chromatography. One of the main applications of this technology will be in the field of public health. Actually, it will be possible to study the adsorption of different atmospheric pollutants on many kinds of airborne nanoparticles. These measurements can be made at the same time in liquid environment and in gaseous environment. The comparison of results obtained in both environments will allow us to predict the behaviour of adsorbed molecules following inhalation. In fact, if the adsorption enthalpy of a molecule on a given surface measured in a liquid environment is greater than the one measured in a gaseous environment, the risk of desorption of the molecule in the human body will be negligible. On the contrary, if the adsorption enthalpy measured in liquid environment is weaker than the one measured in gaseous environment, the risk of desorption of the molecule in the human body could be very important. This could lead to an

accumulation of possibly harmful molecules in some parts of the human body promoted by the presence of airborne nanoparticles.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). M.C. thanks the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) for the doctoral scholarship.

REFERENCES

1. Handy, R. D.; Shaw, B. J. *Health, Risk & Society* 2007, 9, 125.
2. Schulte, P.; Geraci, C.; Zumwalde, R.; Hoover, M.; Kuempel, E. *J. of Occ. And Env. Hyg.* 2008, 5, 239.
3. Xia, T.; Li, N.; Nel, A. E. *Annu. Rev. Public Health* 2009, 30, 137.
4. Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Jones, K. L.; Hochella Jr., M. F.; Di Giulio, R. T.; Casman, E.; Bernhardt, E. S. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 6458.
5. Möhlmann, C. German Activity on the Ultra-Fine Particles in the Workplaces. *First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials* 12-14 October 2004 Palace Hotel, Buxton, Derbyshire, UK
http://www.hsl.gov.uk/capabilities/nanosymrep_final.pdf
6. Hammond, E. G.; Selikoff, I. J.; Seidman, H. *Annals of N.Y. Acad. Sc.*, 1979, 330, 473.
7. Chuduk, N. A.; Eltekov, Y. A.; Kiselev, A. V. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 84, 149.

8. Noël, L.; Ménard, H. *J. Chromatogr.* 1988, 436, 391.
9. Hubert, J. F. K.; Gerritse, R. G. *J. Chromatogr.* 1971, 58, 137.
10. Aksoy, M. *Environ. Health Persp.* 1989, 82, 193.
11. Jex, T. T.; Wyman, D. O. *Tox. Subst. Mech.* 1996, 15, 135.
12. Wilson, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 1583.
13. Clément, M.; Ménard, H.; Rowntree, P. A. *Revue Internationale sur l'Ingénierie des Risques Industriels* 2008, 1, 86.
14. Clément, M.; Ménard, H.; Rowntree, P. A. *Langmuir* 2008, 24, 8045.
15. Oberdörster, G.; Finkelstein, J. N.; Johnston, C.; Geldein, R.; Cox, C.; Baggs, R.; Elder, A. C. P. Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice. *HEI Research Report 96*, August 2000. Health Effects Institute
<http://www.healtheffects.org/pubs-research.htm>
16. Dernovaya, L. I.; Eltekov, Y. A. *J. Chromatogr.* 1990, 520, 47.
17. Bhambani, M. R.; Cutting, P. A.; Sing, K. S. W.; Turk, D. H. *J. Colloid Interface Sci.* 1972, 38, 109.
18. Pendleton, P. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 227, 227.
19. Jenkins, S. J. *Proc. R. Soc. A* 2009, 465, 2949.
20. Schravendijk, P.; van der Vegt, N.; Delle Site, L.; Kremer, K. *ChemPhysChem* 2005, 6, 1866.
21. Bilic, A.; Reimers, J. R.; Hush, N. S.; Hoft, R. C.; Ford, M. J. *J. Chem. Theor. Comp.* 2006, 2, 1093.
22. Chen, W. K.; Cao, M. J.; Liu, S. H.; Lu, C. H.; Xu, Y.; Li, J. Q. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 417, 414.
23. Smirnov, V. V.; Lanin, S. N.; Vasil'kov, A. Y.; Nikolaev, S. A.; Murav'eva, G. P.; Tyurina, L. A.; Vlasenko, E. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2005, 54, 2286.

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les organismes de surveillance des risques en santé et en sécurité du travail au niveau national et international ont fait état dans les dernières années du manque de connaissances relatives aux effets sur la santé liés à l'inhalation de nanoparticules. En nous inspirant de travaux réalisés précédemment sur les fibres d'amiantes et démontrant l'importance de l'effet synergique qui existe entre les particules fines en suspension dans l'air et la présence de polluants atmosphériques cancérogènes, nous avons entrepris de développer une technique qui nous permettrait de mesurer l'adsorption de tels polluants sur des nanoparticules métalliques en milieu liquide et en milieu gazeux. Par la suite, nous souhaitons utiliser ces résultats d'adsorption afin d'évaluer l'enthalpie d'adsorption de ces polluants sur la surface des nanoparticules dans les différents milieux.

La première étape de mes travaux consistait donc à déposer des nanoparticules métalliques sur une poudre de silice micrométrique dans le but d'y mesurer des isothermes d'adsorption par la suite. La technique d'évaporation sous vide telle qu'utilisée précédemment dans notre groupe de recherche a été employée à cet effet. Pour obtenir un matériau possédant les bonnes caractéristiques, des modifications ont toutefois dû être apportées au système d'évaporation. En effet, puisque les nanoparticules devaient être réparties sur l'ensemble du substrat de silice, un système de brassage de la poudre a été conçu et intégré à l'appareil d'évaporation (c.f. Chapitre 2). La caractérisation du matériau obtenu suite à l'évaporation de l'or (choisi

comme modèle) a permis de confirmer la présence de ce métal sous forme de nanoagrégats à la surface de la silice.

Des mesures d'isothermes d'adsorption de différentes molécules organiques ont ensuite été réalisées sur ces nanoparticules par chromatographie liquide à haute pression (HPLC). Ces mesures ont permis de démontrer que les nanoparticules d'or déposées sur un support de silice micrométrique présentent un pouvoir d'adsorption significatif envers le phénol. Il a également été démontré qu'il est possible de modifier la surface de ces nanoparticules d'or par le greffage d'alcanethiols et ainsi de modifier le pouvoir d'adsorption de la surface. L'effet de la température sur les isothermes d'adsorption a aussi été étudié et il a été démontré qu'une augmentation de température diminue significativement le pouvoir adsorbant d'un matériau. Cette observation est en accord avec la théorie, puisque l'adsorption est un processus exothermique; une augmentation de température favorise donc le processus de désorption. De plus, il a été démontré lors de ces mesures préliminaires que l'adsorption du phénol devient plus intense lorsque la quantité de nanoparticules d'or déposées sur la silice augmente. En effet, des modifications significatives dans la valeur de la constante de Henry décrivant l'intensité de l'adsorption du phénol sur les surfaces étudiées ont été observées lorsque nous faisons varier la quantité d'or déposé. Ces changements dans le pouvoir d'adsorption sont dus à l'augmentation de la surface disponible pour l'adsorption causée par la présence d'une plus grande quantité d'or.

Afin d'approfondir notre compréhension des processus d'adsorption sur les nanoparticules métalliques d'un point de vue fondamental, nous avons cherché à comprendre l'origine de la différence entre les isothermes d'adsorption mesurées sur l'or modifié par le greffage d'octadécane-thiol ($C_{18}SH$) et celles mesurées sur la silice C_{18} commerciale. Deux hypothèses

ont été suggérées pour expliquer ce phénomène. La première voulait que la différence entre ces mesures soit causée par la différence entre les surfaces spécifiques des matériaux adsorbants utilisés dans chaque cas. La deuxième hypothèse voulait que la différence soit causée par la densité des chaînes alkyles qui est plus grande sur l'or que sur la silice C₁₈. La grande densité des chaînes alkyles sur l'or ne permettrait donc pas aux molécules qui s'approchent de la surface de s'insérer entre elles. Elles auraient seulement accès au sommet des chaînes alkyles. La première hypothèse a rapidement été confirmée en comparant les valeurs des surfaces spécifiques mesurées sur les deux matériaux, tandis que la seconde hypothèse a été confirmée à l'aide de deux tests. Un de ces tests a entre autres démontré qu'il est possible d'amplifier l'adsorption sur une surface d'or modifiée par le greffage d'alcanethiols en procédant au greffage d'un mélange d'alcanethiols possédant des chaînes de différentes longueurs. Ce type de modification de surface crée des trous dans la monocouche d'alcanethiols et les molécules s'approchant de la surface peuvent s'y introduire et ainsi s'adsorber plus fortement.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats d'adsorption, il était essentiel de connaître la surface spécifique des nanoparticules d'or déposées sur la silice. Étant donné que l'analyse BET utilisée couramment pour les mesures de surface spécifique ne permet pas de mesurer seulement la surface spécifique des nanoparticules métalliques en faisant abstraction de la surface du support de silice sous-jacent, nous avons entrepris de développer une nouvelle méthode de mesure pour déterminer la surface spécifique de l'or lorsqu'il est en présence de matériaux de nature différente. Pour y parvenir, nous nous sommes inspirés de la réaction de greffage des alcanethiols sur l'or qui forment sur ce métal une monocouche auto-assemblée d'une densité connue. Comme les alcanethiols ne réagissent pas avec la surface de la silice, on peut donc déterminer la surface spécifique de l'or si on connaît le nombre exact de molécules

qui ont réagi avec le matériau. La détermination de cette quantité se fait à l'aide d'une analyse par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS). La détermination de la surface spécifique des nanoparticules d'or greffées sur silice se fait donc en quatre étapes :

- 1) Préparation d'une solution d'alcanethiols dans le toluène.
- 2) Détermination par GC-MS de la concentration exacte de la solution d'alcanethiols.
- 3) Mise en contact de la poudre contenant les nanoparticules d'or et la solution d'alcanethiols pour permettre à la réaction de greffage d'avoir lieu.
- 4) Détermination par GC-MS de la concentration de la solution surnageante filtrée.

Le calcul de la surface spécifique de l'or (S_{Au}) se fait ensuite à l'aide de l'équation 7.1

$$S_{Au} = \frac{(C_{ini.} - C_{fin.}) \times V \times N_A}{d \times m} \quad [7.1]$$

où $C_{ini.}$ et $C_{fin.}$ représentent respectivement les concentrations avant et après la réaction de greffage, V correspond au volume de solution d'alcanethiols utilisé, N_A est la nombre d'Avogadro, d est la densité théorique des alcanethiols sur l'or et m correspond à la masse de poudre utilisée pour l'analyse.

À l'aide de cette technique, il a été démontré que la surface spécifique des nanoparticules d'or déposées sur une poudre de silice à l'aide de la technique de dépôt par évaporation sous vide est généralement de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, alors que la surface spécifique du support de silice est d'environ $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Par la suite, nous avons établi une procédure afin de déterminer l'enthalpie d'adsorption de molécules organiques sur les nanoparticules métalliques supportées sur la poudre de silice à partir des mesures d'isothermes d'adsorption. La mesure de l'enthalpie d'adsorption allait nous permettre de prédire deux paramètres importants de façon précise : les quantités de polluants atmosphériques susceptibles de s'adsorber sur les nanoparticules métalliques en suspension dans l'air et les quantités de polluants relarguées dans le corps humain suite à l'inhalation de ces nanoparticules. Cet effet de relargage est parfois causé par le passage des particules d'un milieu gazeux (l'air) à un milieu liquide (le corps humain) lorsque l'enthalpie d'adsorption du polluant est plus faible en milieu liquide qu'en milieu gazeux. De plus, cet effet est amplifié par la hausse de température qui accompagne généralement ce changement de milieu. En effet, puisque l'air ambiant se trouve généralement à une température près de 20 à 25 °C et que l'intérieur du corps humain se situe à une température de 37 °C, la hausse de température que subissent les nanoparticules lorsqu'elles sont inhalées favorise la désorption des espèces adsorbées à leur surface.

Pour tester la procédure que nous avons établie, les isothermes d'adsorption du benzène ont été mesurées. Nous avons choisi cette molécule, car elle est reconnue comme étant un polluant atmosphérique qui représente un risque potentiel pour la santé puisqu'il s'agit d'un agent cancérigène (71-72). Nous avons déterminé son enthalpie d'adsorption sur l'or en milieu gazeux et nous avons comparé la valeur obtenue avec des valeurs de référence rapportées dans la littérature (73-77). Une bonne correspondance entre ces valeurs a été trouvée.

La nouvelle procédure établie pour la détermination des enthalpies d'adsorption de polluants atmosphériques sur des nanoparticules métalliques est donc efficace. Elle pourra ainsi être utilisée afin de procéder à un classement des polluants atmosphériques selon l'affinité qu'ils

possèdent envers la surface des nanoparticules métalliques en suspension dans l'air. Puisque les isothermes d'adsorption peuvent aussi bien être réalisées en milieu liquide qu'en milieu gazeux, les enthalpies d'adsorption pourront également être déterminées dans ces deux types de milieux. Par la suite, la comparaison des résultats obtenus en milieu liquide et en milieu gazeux permettra de vérifier si le risque de relargage des polluants est faible ou important.

Voici maintenant un exemple de calcul qui peut être réalisé à partir des enthalpies d'adsorption mesurées. Pour le calcul nous allons considérer le cas hypothétique d'un milieu de travail où on retrouverait des nanoparticules d'or en suspension dans l'air à une concentration de 100 000 particules par cm^3 d'air. Cette concentration de nanoparticules est tout à fait raisonnable compte tenu du fait que ces concentrations peuvent atteindre quelques millions de particules par cm^3 d'air tel que l'indique le tableau 1 au Chapitre 1. Pour le calcul, nous allons estimer qu'une personne inspire normalement 0,5 L d'air à chaque respiration et ce, de 9 à 20 fois par minute. Sur une période de travail de 8 heures, ceci correspondrait à un volume d'air de 2160 à 4800 L inspiré par chaque travailleur. Pour simplifier le calcul, considérons un volume total inspiré de 3000 L. Compte tenu de la concentration de nanoparticules choisie pour le calcul, ce volume d'air contiendrait 300 milliards de nanoparticules. Si on fait l'approximation que les nanoparticules sont parfaitement sphériques et monodisperses avec un diamètre de 10 nm, chaque particule aurait une surface de 314 nm^2 . Donc, 300 milliards de nanoparticules présenteraient une surface de $0,94 \text{ cm}^2$. Si on considère que l'air de ce milieu de travail hypothétique contient également des vapeurs de benzène ou d'acétaldéhyde à leur concentration maximale permise, soit 3 mg/m^3 (au Québec sur une période de travail de 8 heures) (78) et 180 mg/m^3 (valeur limite en France) (79) respectivement, il est possible de calculer les quantités de ces polluants qui seront adsorbées

sur les nanoparticules et les quantités qui seront relarguées dans le corps humain comme le montrent les valeurs présentées au tableau 4.

Tableau 4. Données démontrant l'importance du transport actif du benzène et de l'acétaldéhyde par des nanoparticules d'or en suspension dans l'air.

	Benzène		Acétaldéhyde	
Concentration limite dans l'air (mg/L)	0,00350		0,180	
ΔH_{ads} sur l'or en milieu gazeux (kJ/mol)	-49		-50	
ΔH_{ads} sur l'or en milieu aqueux (kJ/mol)	-27		-16	
Concentration de nanoparticules d'or (particules / cm ³)	100 000	40 000 000	100 000	40 000 000
Quantité totale de nanoparticules inspirée sur une période de 8h	3×10^{11}	$1,2 \times 10^{14}$	3×10^{11}	$1,2 \times 10^{14}$
Quantité adsorbée sur la totalité des nanoparticules d'or (mg)	0,429313	171,7	4,50746	1803
Qté. relarguée dans le corps humain (mg)	0,429309	171,0	4,50744	1799
Qté. relative relarguée dans le corps humain	99,999 %	99,6 %	99,999 %	99,997 %
Qté. maximale normalement respirée en l'absence de nanoparticules d'or (mg)	10,5		540	

Les données présentées au tableau 4 et calculées pour des concentrations de particules de 100 000 et 40 000 000 de particules par cm³ démontrent que la quantité de benzène ou

d'acétaldéhyde transportée par des nanoparticules d'or dans le corps humain est très importante. Afin de mieux apprécier l'importance de ces résultats, il est important de comparer les quantités relarguées dans le corps humain avec les quantités maximales normalement respirées en l'absence de nanoparticules d'or. En comparant ces données, on constate que la quantité de polluant transportée par les nanoparticules métalliques dépasse largement la quantité normalement permise par les organismes de surveillance en santé et sécurité au travail. Les travailleurs oeuvrant dans de tels milieux se trouvent donc à être surexposés à ces contaminants et ce, dû au pouvoir adsorbant des nanoparticules métalliques.

Globalement, l'évaluation du pouvoir adsorbant d'une surface à l'aide de la comparaison des enthalpies d'adsorption par rapport à la comparaison directement des constantes de Henry (k_H) présente l'avantage de ne pas être influencée par la surface spécifique des matériaux même lorsque les isothermes d'adsorption sont exprimées par rapport à la masse d'adsorbant introduite dans la colonne chromatographique. En effet, puisque les enthalpies d'adsorption décrivent le comportement des isothermes d'adsorption en fonction de la température et que ce comportement est le même peu importe la quantité de matière adsorbante présente, nous obtenons une valeur indépendante de la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, le calcul des enthalpies d'adsorption permet l'extrapolation des constantes de Henry à n'importe quelle température, ce qui permet de calculer les quantités exactes de polluants transportées par les nanoparticules. Ceci constitue une des applications les plus prometteuses de cette technique dans le domaine de la santé et sécurité au travail.

CONCLUSION

Cette thèse constitue maintenant un nouvel outil pour les intervenants en santé et en sécurité au travail. En effet, en suivant les procédures qui y sont décrites, il leur est maintenant possible d'évaluer par chromatographie l'affinité des polluants atmosphériques organiques pour la surface des nanoparticules métalliques en suspension dans l'air. De la même façon, il leur est également possible de calculer la quantité de polluants qui peut être transportée dans le corps humain par ces nanoparticules métalliques et la quantité ensuite relâchée dans les fluides biologiques.

Ces mesures sont possibles grâce à la technique de dépôt métallique par évaporation sous vide qui, lorsqu'elle est utilisée avec de la poudre de silice comme substrat, forme des nanoparticules bien réparties et greffées solidement à la surface de la silice. Il est alors possible d'introduire ces particules dans des colonnes chromatographiques afin de mesurer des isothermes d'adsorption dynamiques en milieu liquide ou en milieu gazeux. Le fait que les nanoparticules soient greffées sur un substrat poudreux de taille micrométrique représente un avantage majeur, car il permet de caractériser et d'analyser les nanoparticules sans jamais être en contact direct avec celles-ci, ce qui constituerait un risque majeur pour la santé des chercheurs.

Les résultats présentés dans cette thèse nous permettent également de mieux comprendre les processus d'adsorption de molécules organiques à la surface de nanoparticules métalliques modifiées ou non par le greffage d'une monocouche auto-assemblée. La compréhension de ces processus pourrait servir au développement de nouveaux modes de transport des médicaments

dans le corps humain. En effet, les nanoparticules ont la capacité de traverser des membranes biologiques et d'emprunter des chemins impossibles d'accès aux particules de plus grande taille. Alors, comme cette thèse vient de démontrer qu'il est possible de modifier le pouvoir d'adsorption de nanoparticules métalliques par le greffage d'alkanethiols et qu'il est ainsi possible de rendre cette adsorption spécifique à un type de molécule en particulier, ceci nous laisse croire que les nanoparticules métalliques pourraient éventuellement se lier à un médicament et lui permettre d'atteindre des régions jusqu'alors difficiles d'accès.

En conclusion, les nanoparticules métalliques en suspension dans l'air représentent un risque potentiel pour la santé des travailleurs et du public en général dû au fait que leur grande surface spécifique leur permet d'adsorber une très grande quantité de polluants et de les relarguer par la suite dans diverses régions du corps humain. Toutefois, cette propriété unique aux nanoparticules pourrait également être exploitée à notre avantage afin d'offrir un nouveau type de traitement médical. Les nanoparticules ne sont donc pas uniquement synonymes de danger. Il faut toutefois bien les étudier afin de comprendre leur comportement et leur réactivité pour ainsi les utiliser de façon sécuritaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. MÖHLMANN. German Activity on the Ultra-Fine Particles in the Workplaces. *First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials* 12-14 October 2004 Palace Hotel, Buxton, Derbyshire, UK Repéré dans http://www.hsl.gov.uk/capabilities/nanosymrep_final.pdf
2. J. SCHNEIDER; N. HOCK; S. WEIMER; S. BORRMANN. *Environ. Sci. & Tech.* **2005**, *39*, 6153.
3. Q. ZHIQIANG; K. SIEGMANN; A. KELLER; U. MATTER; L. SCHERRER; H.C. SIEGMANN. *Atmospheric Environment* **2000**, *34*, 443.
4. Institute of Occupational Medicine (2004). *Nanoparticles: An occupational hygiene review* (Res. Report 274). Repéré dans <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf>
5. C. OSTIGUY; B. SOUCY; G. LAPOINTE; C. WOODS; L. MÉNARD; M. TROTTIER. 2008. Les effets à la santé reliés aux nanoparticules – 2^e édition. Rapport IRSST # R-558, avril 2008, Montréal.
6. National Institute for Occupational Safety and Health (2009). *Strategic Plan for NIOSH Nanotechnology Research and Guidance: Filling the Knowledge Gaps* (Publication no. 2010–105). Repéré dans <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2010-105/pdfs/2010-105.pdf>

7. Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail (2009). *Outlook 1 : Risques nouveaux et émergents liés à la sécurité et à la santé au travail*. Repéré dans http://osha.europa.eu/fr/publications/outlook/fr_te8108475enc.pdf
8. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (2006). *Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. Repéré dans <http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/367611898456453755693572842048/nanomateriaux.pdf>
9. E.G. HAMMOND; I.J. SELIKOFF; H. SEIDMAN. *Annals of N.Y. Acad. Sc.* **1979**, 330, 473.
10. G. OBERDÖRSTER; J.N. FINKELSTEIN; C. JOHNSTON; R. GELDEIN; C. COX; R. BAGGS; A.C.P. ELDER. *Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice*. HEI Research Report 96, August 2000. Repéré dans <http://www.healtheffects.org/pubs-research.htm>
11. G. BINNIG; H. ROHRER. *IBM Journal of Research and Development* **1986**, 30, 4.
12. M.C. ROCO; W.S. BAINBRIDGE. (2003). *Converging technologies for improving human performance: Nanotechnology, biotechnology, information technology and cognitive science*, Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers (Springer).
13. L. MIAO; V.R. BHETHANABOTLA; B. JOSEPH. *Physical Review B* **2005**, 72, 134109.

14. F. PROSIE; F.-X. LESAGE; F. DESCHAMPS. *Presse Med.* **2008**, 37, 1431.
15. P. COSTA. *Techniques de l'ingénieur* **2001**, NM 3 010. Repéré dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/nm3010/nanometeriaux-structure-et-elaboration.html>
16. J. TURKEVICH; P.C. STEVENSON; J. HILLIER. *Discuss. Faraday. Soc.* **1951**, 11, 55.
17. M. BRUST; M. WALKER; D. BETHELL; D.J. SCHIFFRIN; R. WHYMAN. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
18. S.D. PERRAULT; W.C.W. CHAN. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (47), 17042.
19. Y. NAGATA; Y. MIZUKOSHI; K. OKITSU; Y. MAEDA. *Radiation Research* **1996**, 146 (3), 333.
20. F. MAFUNÉ; J.-Y. KOHNO; Y. TAKEDA; T. KONDOW. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 (22), 5114.
21. R. RITSCHL. *Tätigkeitsbericht d. Phys. Techn. Reichsanstalt* **1928**.
22. R. RITSCHL. *Zs. f. Phys.* **1931**, 69, 578.
23. J. STRONG. *The Astrophysical Journal* **1936**, 83 (5), 401.

24. R.D. HANDY; B.J. SHAW. *Health, Risk & Society* **2007**, 9, 125.
25. P. SCHULTE; C. GERACI; R. ZUMWALDE; M. HOOVER; E. KUEMPEL. *J. of Occ. And Env. Hyg.* **2008**, 5, 239.
26. T. XIA; N. LI; A.E. NEL. *Annu. Rev. Public Health* **2009**, 30, 137.
27. M.R. WIESNER; G.V. LOWRY; K.L. JONES; M.F. HOHELLA JR.; R.T. DI GIULIO; E. CASMAN; E.S. BERNHARDT. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 6458.
28. Australian Government, Department of Health and Ageing, Therapeutic Goods Administration (2009). *A review of the scientific literature on the safety of nanoparticulate titanium dioxide or zinc oxide in sunscreens*. Repéré dans <http://www.tga.health.gov.au/npmuds/sunscreen-zotd.pdf>
29. H. KWON; H. YUN; S. KANG; I. KIM; S. GO. Antibacterial paint containing nano silver particles and coating method using the same. Brevet USA 20050287112. 29 décembre 2005.
30. P. COSTA. *Techniques de l'ingénieur* **2001**, NM 3 011. Repéré dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/nm3011/nanomateriaux-proprietes-et-applications.html>
31. A.C. POPE; R.T. BURNETT; M.J. THUN; E.E. CALLE; D. KREWSKI; K. ITO; G.D. THURSTON. *J. Amer. Med. Assoc.* **2002**, 287, 1132.

32. L.B. LAVE; E.P. SESKIN. *J. Amer. Statistical Association* **1973**, 68, 342.
33. A.H. MOKDAD; J.S. MARKS; D.F. STROUP; J.L. GERBERDING. *J. Amer. Med. Assoc.* **2004**, 291, 1238.
34. World Health Organization, Regional Office for Europe, OMS, Copenhague (2006). *Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution*. Repéré dans <http://www.euro.who.int/document/e88189.pdf>
35. L.C. KATZ; A. BURKHALTER; W.J. DREYER. *Nature* **1984**, 310, 498.
36. C. OSTIGUY; S. MALO; P. ASSELIN. (2003). Synthèse des connaissances scientifiques sur les risques d'atteinte à la santé suite à une exposition professionnelle au manganèse, rapport IRSST # R-339, IRSST, Montréal.
37. C. OSTIGUY; P. ASSELIN; S. MALO; D. NADEAU; P. DEWALS. (2005). Prise en charge du manganisme d'origine professionnelle. Consensus d'un groupe d'experts, rapport IRSST # R-416, IRSST, Montréal.
38. M. KNOLL. *Zeitschrift für technische Physik* **1935**, 16, 467.
39. M. VON ARDENNE. *Zeitschrift für Physik* **1939**, 108 (9–10), 553.
40. M. VON ARDENNE. *Zeitschrift für technische Physik* **1938**, 19, 407.

41. M. VON ARDENNE. Improvements in electron microscopes. Brevet GB 511204. 18 février 1937.
42. P. HAWKES. (Ed.) (1985). *The beginnings of Electron Microscopy*. Academic Press.
43. E. RUSKA. (1986). *The development of the electron microscope and of electron microscopy*. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-lecture.pdf
44. B.V. BORRIES; E. RUSKA. *Naturwissenschaften* **1939**, 27, 577.
45. H. MÉNARD; L. NOËL; J. KHORAMI; J.L. JOUVE; J. DUNNIGAN. *Environmental Research* **1986**, 40 (1), 84.
46. S. BRUNAUER; L.S. DEMING; W.E. DEMING; E. TELLER. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.
47. I. LANGMUIR. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221.
48. S. BRUNAUER; P.H. EMMETT; E. TELLER. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
49. N.A. CHUDUK; Y.A. ELTEKOV; A.V. KISELEV. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 84, 149.
50. J.N. WILSON. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1583.

51. R.L. GROB; E.F. BARRY. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography (4th ed.)*. Wiley-Interscience.
52. W. JENNINGS; E. MITTLEFEHLDT; P. STREMPLE. (1997). *Analytical Gas Chromatography (2nd ed.)*. Academic Press.
53. S. AHUJA. (2002). *Chromatography and Separation Science*. Academic Press.
54. N.A. PARRIS. (1984). *Instrumental Liquid Chromatography: A Practical Manual on High-Performance Liquid Chromatographic Methods (2nd ed.)*. Elsevier Science Ltd.
55. C.F. POOLE. (2002). *The Essence of Chromatography*. Elsevier Science.
56. L. NOËL; H. MÉNARD. *J. Chromatogr.* **1988**, 436, 391.
57. J.F.K. HUBERT; R.G. GERRITSE. *J. Chromatogr.* **1971**, 58, 137.
58. F. LAPLANTE; N.-A. BOUCHARD; P. DUBÉ; H. MÉNARD; L. BROSSARD. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1039.
59. P. ATKINS; J. DE PAULA. (2006). *Physical Chemistry (8th ed.)*. W.H. Freeman and Company. p. 212.
60. J. FOURNIER; H. MÉNARD; L. BROSSARD. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 923.

61. The R.D. Mathis Company, *Thin Film Evaporation Source Reference*, **1987**.
62. A. ULMAN. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
63. R.G. NUZZO; D.L. ALLARA. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
64. L.H. DUBOIS; R.G. NUZZO. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
65. M.D. PORTER; T.B. BRIGHT; D.L. ALLARA; C.E.D. CHIDSEY. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
66. J.C. LOVE; L.A. ESTROFF; J.K. KRIEBEL; R.G. NUZZO; G.M. WHITESIDES. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
67. E. PARADIS; P.A. ROWNTREE. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 175.
68. J.C. LOVE; D.B. WOLFE; R. HAASCH; M.L. CHABINYC; K.E. PAUL; G.M. WHITESIDES; R.G. NUZZO. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597.
69. D.A. BARRETT; V.A. BROWN; M.C. DAVIES; P.N. SHAW. *Anal. Chem.* **1996**, *68* (13), 2170.
70. J.B. MATHIEU; S. MARTEL. *Biomedical Microdevices* **2007**, *9*, 801.
71. M. AKSOY. *Environ. Health Persp.* **1989**, *82*, 193.

72. T.T. JEX.; D.O. WYMAN. *Tox. Subst. Mech.* **1996**, *15*, 135.
73. S.J. JENKINS. *Proc. R. Soc. A* **2009**, *465*, 2949.
74. P. SCHRAVENDIJK; N. VAN DER VEGT; L. DELLE SITE; K. KREMER. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1866.
75. A. BILIC; J.R. REIMERS; N.S. HUSH; R.C. HOFT; M.J. FORD. *J. Chem. Theor. Comp.* **2006**, *2*, 1093.
76. W.K. CHEN; M.J. CAO; S.H. LIU; C.H. LU; Y. XU; J.Q. LI. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 414.
77. V.V. SMIRNOV; S.N. LANIN; A.Y. VASIL'KOV; S.A. NIKOLAEV; G.P. MURAV'EVA; L.A. TYURINA; E.V. VLASENKO. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, 2286.
78. IRSST, *Benzène*, Méthode d'analyse. Disponible sur http://www.irsst.qc.ca/fr/_RSST71-43-2.html
79. INRS, *Aldéhyde acétique*, Fiche toxicologique No 120. Disponible sur [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/1AC623C582B1A406C1256CE8005A9CEF/\\$FILE/ft120.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/1AC623C582B1A406C1256CE8005A9CEF/$FILE/ft120.pdf)