

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
hugues.menard@usherbrooke.ca

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 difficile 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 cancérogène 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'éluion 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).

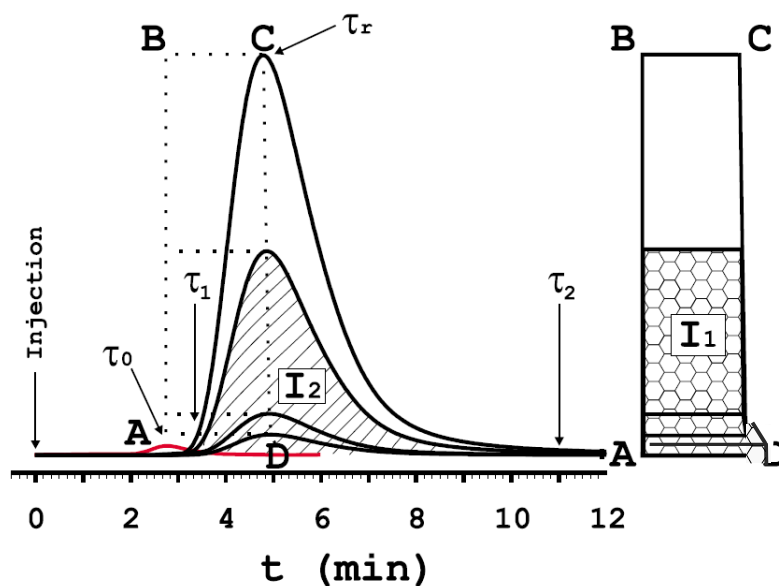


Fig. 1. Exemple de profil d'éluion obtenu par HPLC. [18]

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 :

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

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.

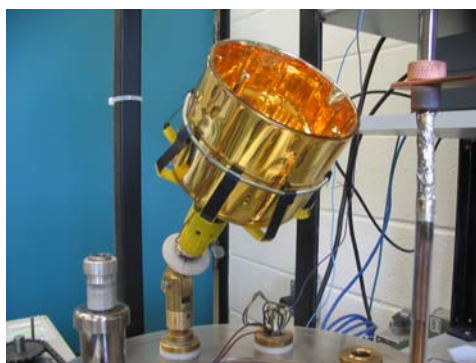


Fig. 2. Dispositif rotatif permettant le brassage de la poudre de silice à l'intérieur du système d'évaporation.

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 déposé 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 coupé en sections d'environ 1 cm de long et a été déposé 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 chlorotriméthylsilane 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).

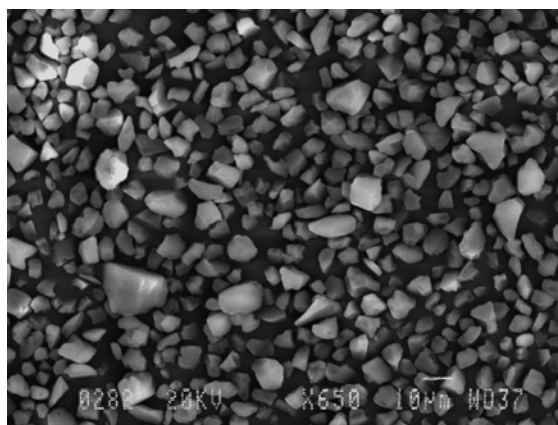


Fig. 3. Micrographie des particules de silice de 5 μm .

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. 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.

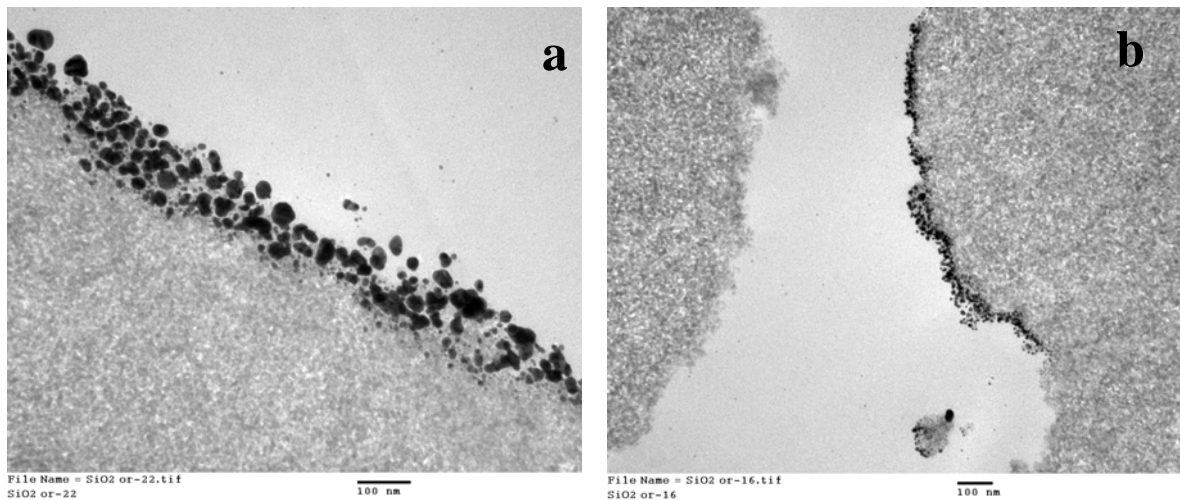


Fig. 4. Micrographies de particules de silice après un dépôt d'or.

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).

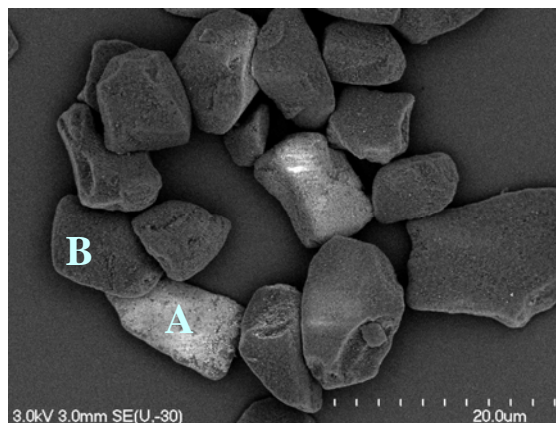


Fig. 5. Micrographie à haute résolution de particules de silice après 5 dépôts d'or.

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]

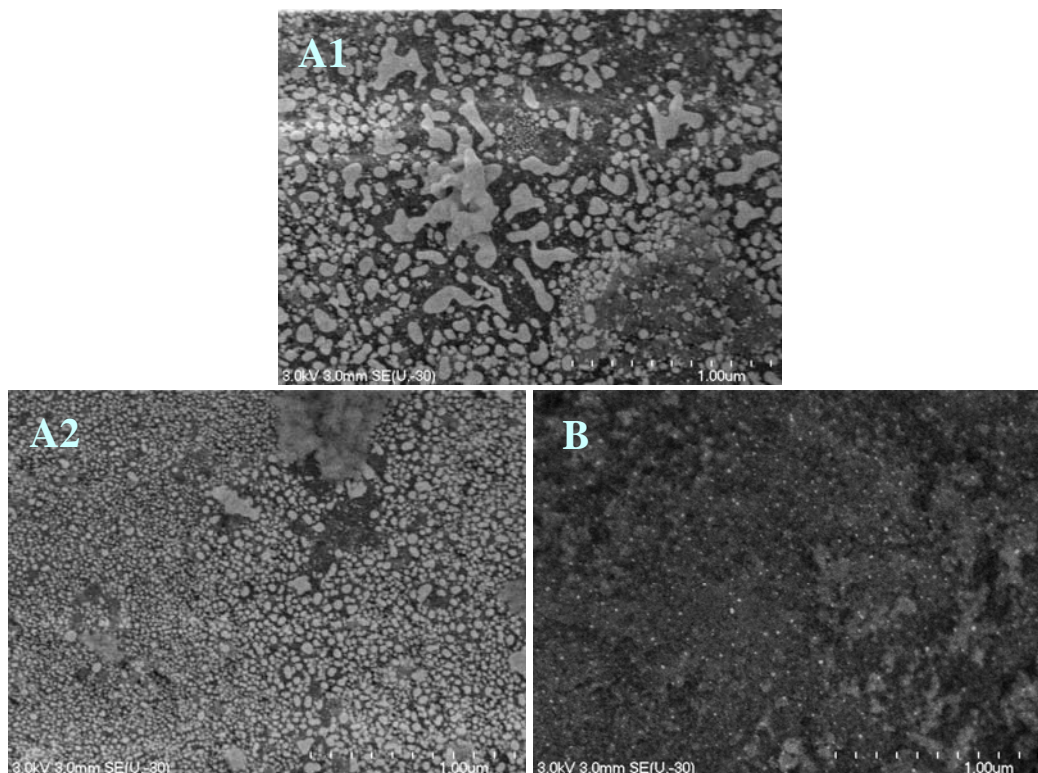


Fig. 6. Observation détaillée de particules de silice ayant subi 5 dépôts d'or.

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.

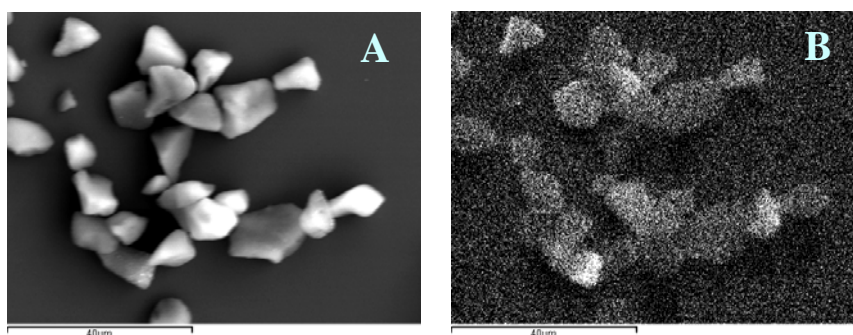


Fig. 7. Image d'un groupe de particules de silice ayant subi 5 dépôts d'or (A) et cartographie de l'or sur ce groupe de particules (B).

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'alcanethiol (1-octadécane-thiol = C_{18}) 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).

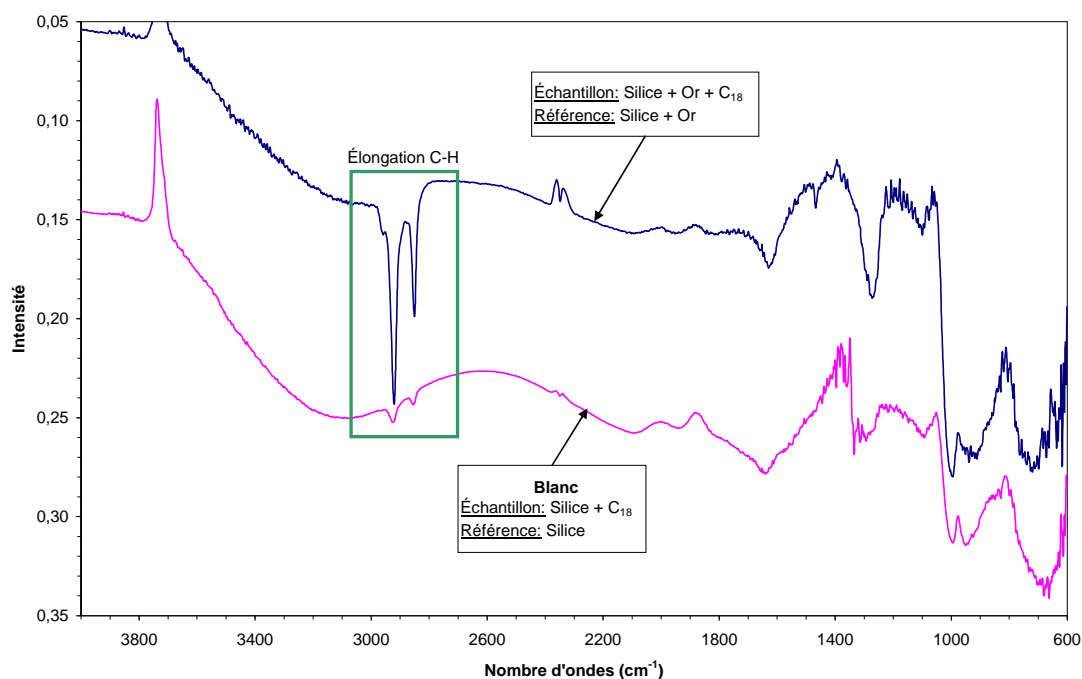


Fig. 8. Spectres IR d'une poudre de silice mise en contact avec une solution d'octadécane-thiol (rose) et d'une poudre de silice couverte d'or avec une surface greffée d'octadécane-thiol (bleu).

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 CH_2 et CH_3 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

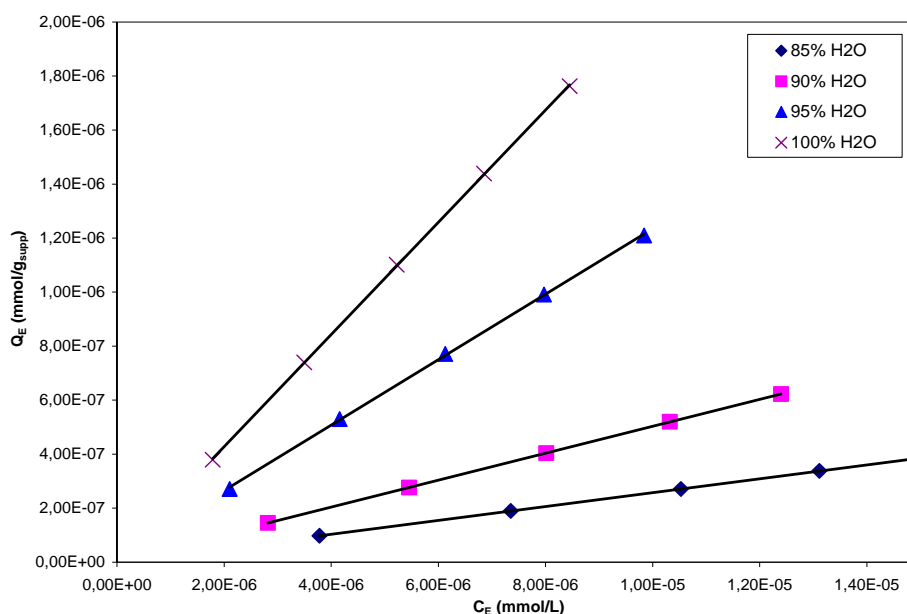


Fig. 9. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 .

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).

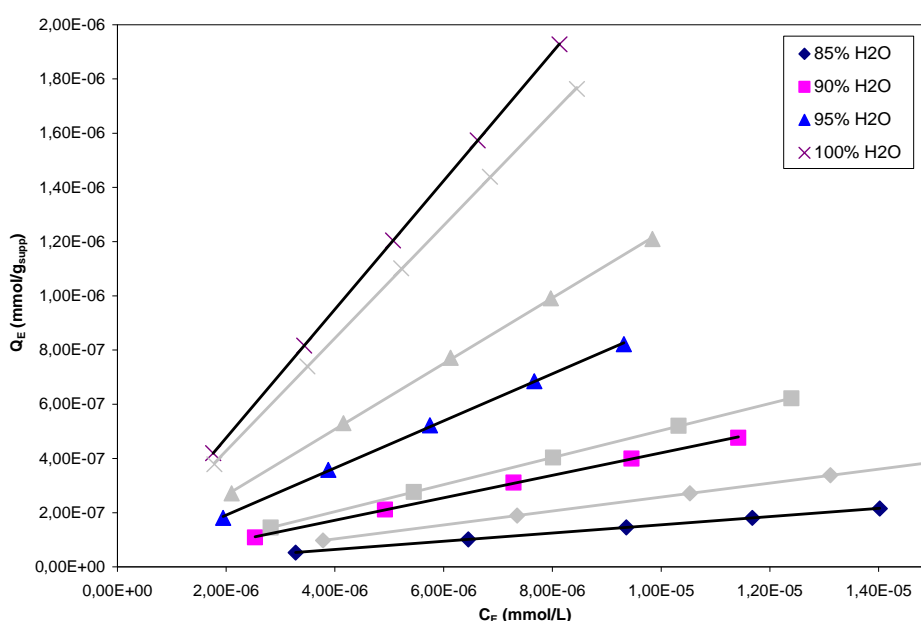


Fig. 10. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 (gris) et sur colonne de silice C_1 couverte d'un dépôt d'or (noir).

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 liée 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.

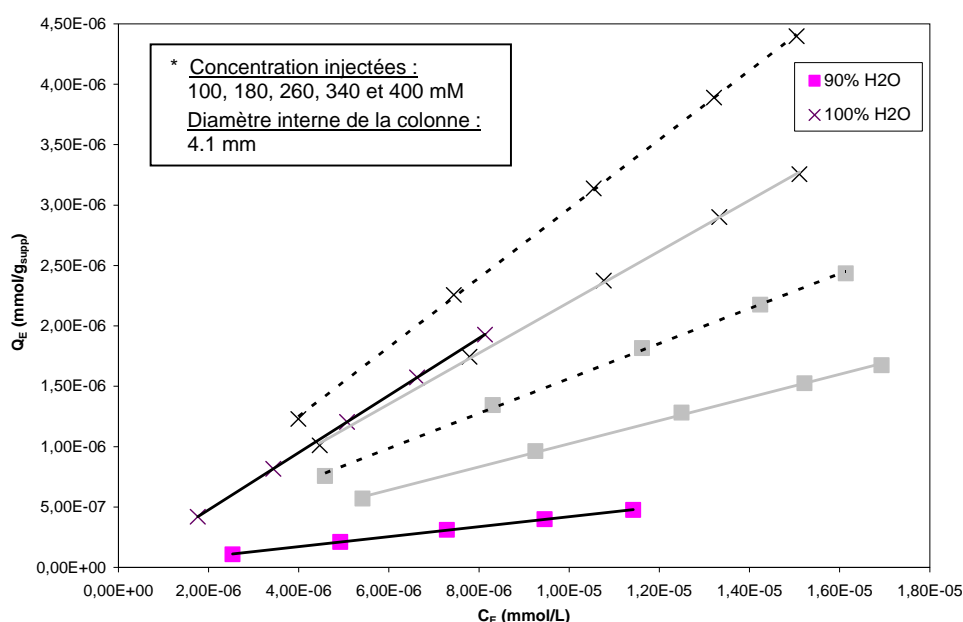


Fig. 11. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt (noir), 3 dépôts (gris*) et 5 dépôts d'or (ligne brisée*).

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. 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 déposée 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 ceux mesurées sur une colonne de silice couverte de 1 dépôt d'or greffé d'octadécane-thiol (ligne noire).

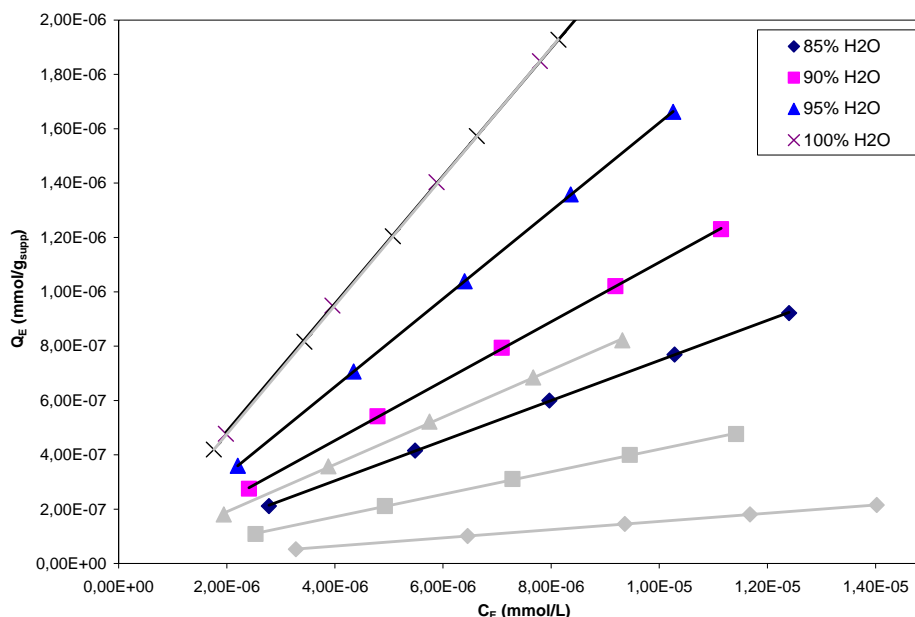


Fig. 12. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt d'or (gris) et sur colonne de silice C_1 couverte de 1 dépôt d'or greffé d'octadécane-thiol (noir).

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. 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.

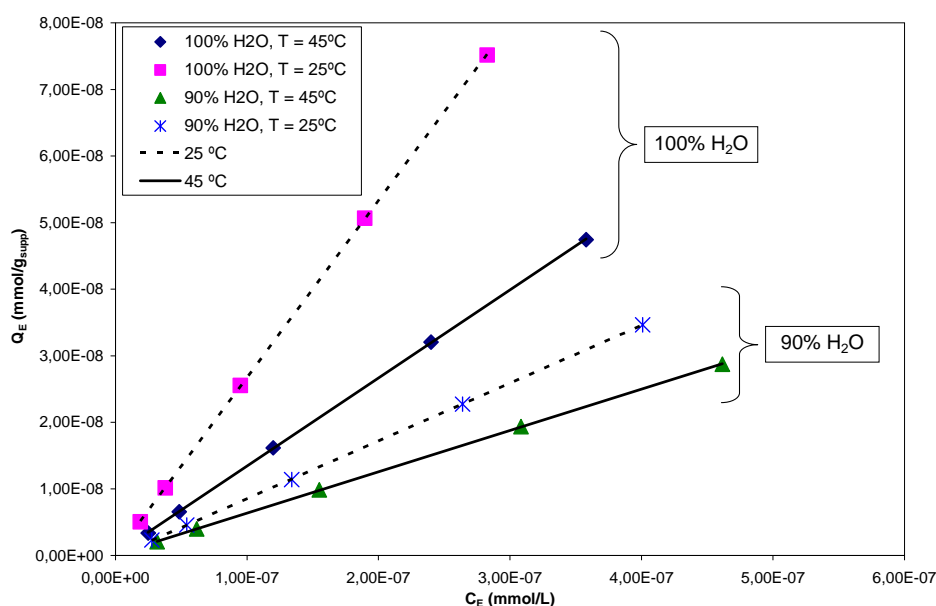


Fig. 13. Isothermes d'adsorption du phénol sur colonne de silice C₁ couverte d'un dépôt d'or à 45 °C (ligne pleine) et à 25 °C (ligne brisée).

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 C_1 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'alcanethiols. 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.