

AMBASSADE DE FRANCE AUX ETATS-UNIS

MISSION POUR LA SCIENCE ET LA TECHNOLOGIE

CONSULAT GÉNÉRAL DE FRANCE À HOUSTON

**NANOMATERIAUX ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL
QUELQUES PISTES DE RECHERCHE SUR LE COMPORTEMENT
DES NANOTUBES DE CARBONE DANS LES EAUX DE SURFACE**

Hélène Lecoanet

Pierre Dauchez

Mark Wiesner

RAPPORT D'ÉTUDE DE

Hélène Lecoanet

Docteur en Géosciences de l'Environnement

CEREGE, Aix-en-Provence, France

SOUS LA RESPONSABILITÉ DE

Pierre Dauchez¹

Attaché pour la Science et la Technologie

Consulat Général de France à Houston

Mark Wiesner²

Directeur du "Energy and Environmental Systems Institute"

Rice University, Houston, Texas

¹ Consulat de France à Houston, 777 Post Oak Boulevard, Suite 600, Houston, Texas 77056-3203.

Tél : 713-985-3262, Fax : 713-572-2914, E-mail : pierre.dauchez@diplomatie.gouv.fr

² Rice University, Department of Environmental Science & Engineering, MS 317, 6100 Main Street, Houston,

Texas 77005. Tél : 713-348-5129, Fax : 713-348-5203, E-mail : wiesner@rice.edu

RESUME

Le présent rapport aborde les nanotechnologies dans un contexte environnemental. Cette nouvelle technologie, qui explore les caractéristiques de la matière à l'échelle nanométrique, concerne toutes les disciplines scientifiques. De nombreux travaux dans le domaine de la recherche industrielle et universitaire sont en cours. Le gouvernement américain, par l'intermédiaire de la "National Science Foundation", soutient financièrement les projets prometteurs, comme dernièrement la création du "Nanoscale Science and Engineering Center" à l'Université de Rice. La Mission pour la Science et la Technologie du Consulat de France à Houston est également très impliquée dans cette thématique, notamment par l'organisation d'ateliers, la rédaction de notes de synthèse et l'accueil de stagiaires.

La problématique environnementale est abordée au travers de l'étude des nanotubes de carbone dans les eaux de surface. Les eaux de surface constituent un des premiers milieux à bénéficier et nécessiter une attention particulière. En effet, se définissant comme des compartiments aquatiques ayant une surface de contact avec l'atmosphère, elles sont exposées et pré-disposées aux contaminations. Les nanoparticules présentes dans ce milieu sont d'origine naturelle ou anthropique, organiques, synthétiques ou minérales. De part leur dimension, leurs propriétés résultent d'une physique à très petite échelle où les propriétés sont fonction de la dimension ; les forces d'attraction entre ces particules deviennent importantes.

Les nanotubes de carbone sont des tubes de structure graphitique jusqu'à mille fois plus longs que larges, fermés aux extrémités, d'un diamètre de l'ordre du nanomètre (10^{-9} mètre), d'où leur nom. Plusieurs paramètres affectent les phénomènes d'agrégation physico-chimique. Ces entités chimiques étant hydrophobes, elles constituent des cibles privilégiées pour l'adsorption des composés organiques. Cependant l'association de groupements fonctionnels peut partiellement modifier leurs caractéristiques surfaciques. Concernant les processus d'agrégation organo-minérale, l'adsorption de matière organique sur les composés nanostructurés agit sur leurs propriétés de stabilité et de solvation, et influence leur mode de transport. Les interactions particulières résultent également des cinétiques de collision des nanoparticules (efficacité des chocs, régime d'écoulement) fortement influencées dans le cas des nanotubes de carbone par leur morphologie anisotrope et, de ce fait, leur orientation au sein de l'écoulement.

Ref. :	Date : novembre 2001	Diffusion :
--------	----------------------	-------------

SOMMAIRE

I.		
INTRODUCTION		
.....	4	
II. LES NANOTECHNOLOGIES : NANOMATERIAUX ET NANOTECHNIQUES AU SERVICE L'ENVIRONNEMENT		
?	6	
II.1. Définitions et domaines d'application	6	
II.2. Méthodologie spécifique		8
III. L'ESSOR DES NANOTECHNOLOGIES AUX ETATS- UNIS	10	
III.1. Bref historique politique et budgétaire	10	
III.2. Université de Rice : Précurseur en Nanosciences	11	
III.2.1. Création du "Nanoscale Science and Engineering Center"		12
III.2.2. Thématiques de recherche abordées au "Department of Environmental Science and Engineering"		12
III.2.3. Collaboration avec la France		13
III.3. Dans le cadre de la Mission pour la Science et la Technologie	14	
IV. COMPORTEMENT DES NANOTUBES DE CARBONE EN ENVIRONNEMENT AQUATIQUE		16
IV.1. Les eaux de surface comme milieu récepteur	16	
IV.2. Les nanotubes de carbone : la communauté scientifique pensait connaître toutes les formes du carbone...	17	
IV.3. La théorie des processus d'agrégation physico-chimiques	19	
IV.3.1. Les conditions de stabilité		20
IV.3.2. La dimension fractale		23
IV.3.3. Les cinétiques d'agrégation		23
IV.4. Etat actuel des connaissances et perspectives de recherche	26	
IV.4.1. Comportement chimique		27

V.
C O N C L U S I O N S.....
.....**31**

I. INTRODUCTION

“Si vous prenez un mètre et que vous le coupez en 1000 sections, vous obtenez des millimètres (1 mm = 0.001 m ou 10^{-3} m). Si vous le coupez en un million de sections, vous obtiendrez des micromètres ou microns (1 μm = 10^{-6} m). Et, par l’imagination, divisé en un milliard de sections, vous obtiendrez des nanomètres (nm) soit 10^{-9} mètre.

Vous êtes au coeur des nanotechnologies ; là où la miniaturisation atteint ses limites ultimes, où les chercheurs de multiples disciplines fabriquent, arrangent et manipulent atomes et molécules qui composent tout ce qui nous entoure et dont nous-mêmes sommes constitués”³ ; quelques nanomètres correspondent à la taille de la molécule d’ADN qui porte notre patrimoine génétique.

Depuis une dizaine d’années, le “nano” est sans doute le préfixe le plus en vogue dans les revues scientifiques. Des centaines de publications illustrent chaque mois le formidable défi lancé, en 1959, par le prix Nobel de physique Richard Feynman : *“Il y a plein de place en bas de l’échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l’image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle !...Qu’est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue !... Mais actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l’arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue, et qu’avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses”⁴.*

Les nanosciences brisent les frontières traditionnelles entre les disciplines. Les nanomatériaux possèdent des propriétés biologiques, optiques, magnétiques, mécaniques, chimiques et physiques remarquables ; et les enjeux mis en oeuvre concernent tous les domaines : chimie, physique, santé, communication, informatique...

De plus, les moyens d’élaboration de ces systèmes de dimensionalité réduite au nanomètre nécessitent la maîtrise des échelles nanométriques dans le domaine des matériaux.

L’enthousiasme pour cette nouvelle percée technologique génère une course scientifico-commerciale qui se joue à l’échelle mondiale. Se pose alors la question de l’impact environnemental, domaine encore peu exploré : les nanotechnologies émergent-elles comme un développement durable au service de l’environnement, ou plutôt comme un handicap aux conséquences néfastes sur l’environnement ?

A ce sujet, Hélène Crié rapportait, dans son article consacré aux nanotechnologies du 2 décembre 2000 du journal Libération, les propos du professeur Mark Wiesner : *“Imaginons une fuite dans l’environnement de ces molécules, due à un accident dans l’usine de production, ou simplement quand le produit manufacturé finira en déchet. Représenteront-elles une menace pour la santé, comme l’amiante ? Quel sera leur impact sur les écosystèmes ? ”*

Lors d’une intervention faite pour le 50^{ème} anniversaire de l’Aspen Institute, le 24 août 2000, Bill Joy, directeur de la recherche de Sun Microsystems exposait également sa crainte : *“ Certaines technologies sont si dangereuses - les nanotechnologies illimitées, par exemple - que nous devrions purement et simplement en interdire la pratique, comme le reconnaissent certains des nanotechniciens les plus en pointe... Si des individus peuvent réaliser de telles choses, que la technique devient accessible à tous, c’est une menace certaine pour notre*

³ Texte extrait du site internet <http://www.nanosites.com>

⁴ Texte complet de Richard Feynman disponible à l’adresse <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

environnement... Mais si nous savons surmonter ces risques, l'avenir qui s'ouvre à nous est incroyable de richesse ”.

Le présent rapport s'inscrit dans cette thématique environnementale.

Dans un premier temps une présentation globale des nanotechnologies est faite (nanomatériaux, nanotechniques), à laquelle succède un tour d'horizon concernant l'essor de cette nouvelle science aux Etats-Unis (supports financiers, programmes de recherche).

La suite du rapport est à caractère scientifique. Son contenu traite du devenir des matériaux nanostructurés en milieu aqueux. Cependant, les recherches effectuées se restreignent à l'étude de nanomatériaux anthropiques particuliers que sont les nanotubes de carbone, et abordent leur comportement dans les eaux de surface, qui sont parmi les premiers milieux environnementaux à bénéficier d'une large attention en ce qui concerne les problèmes de pollution. Quelques notions théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes qui régissent les processus d'agrégation de ces nanomatériaux sont préalablement développées.

II. LES NANOTECHNOLOGIES : NANOMATERIAUX ET NANOTECHNIQUES AU SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT ?

II.1. Définition et domaines d'applications

Le mot "nanotechnologies" regroupe l'ensemble des techniques qui permettent de manipuler, c'est-à-dire de fabriquer, de déplacer, d'assembler... des matériaux, des objets, des mécanismes ou systèmes fonctionnels obtenus en contrôlant la matière à l'échelle nanométrique (entre 1 nm et 100 nm). En réduisant la taille des entités constitutives du système, le stade, pour lequel la longueur caractéristique des phénomènes physiques devient plus grande que la plus petite des dimensions structurales du système, est atteint. Les attractions entre les atomes sont très supérieures à la gravité. Il apparaît des nouvelles propriétés biologiques, chimiques et physiques.

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères...

Les nanomatériaux sont principalement utilisables sous quatre formes :

- sous forme compacte comme dans les céramiques et métaux nanostructurés,
- sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats,
- sous forme nano- ou mésoporeuse, comme dans les architectures générées par réplique d'assemblées moléculaires organisées,
- sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

Les nanotechnologies étant à la croisée de toutes les disciplines scientifiques, elles trouvent déjà des applications dans de nombreux domaines technologiques. Certains même parlent de révolution technologique. Par exemple, les travaux de recherches industrielles ou académiques pourraient, à court terme aboutir à la fabrication de nouveaux écrans plats ou à des nanocomposites offrant une nouvelle catégorie de matériaux légers et résistants permettant des économies de carburant pour les voitures ou les avions. A long terme, l'électronique moléculaire, avec les nanotubes de carbone et les autres candidats pour remplacer le silicium, est susceptible de bouleverser le monde de l'électronique.

Dans l'industrie chimique, ces nouveaux matériaux peuvent servir pour la fabrication de nouveaux catalyseurs en augmentant le rendement d'une réaction chimique d'un facteur cent ; dans le secteur des cosmétiques, pour concevoir des crèmes solaires ; dans le domaine militaire, avec les microsystèmes ou les blindages rendant invisibles les véhicules aux yeux des caméras infrarouges ; dans l'industrie pharmaceutique, pour revêtir les médicaments d'une nanocouche, leur permettant de pénétrer les tissus de l'organisme et d'être délivrés à l'endroit ciblé.

Néanmoins, les applications actuelles tournées vers l'environnement sont limitées, alors que le nombre de chercheurs travaillant dans le domaine est tout à fait conséquent.

Les premières études réalisées avec les nanomatériaux spécifiques que sont les nanotubes de carbone offrent des perspectives prometteuses pour les années à venir. Par exemple, les nanotubes étant creux, ils pourraient servir à encapsuler des composés afin de les protéger de l'oxydation ou de la dégradation au contact de l'air, de l'eau ou d'un acide.

De nombreuses équipes ont déjà montré les capacités d'absorption de gaz par les nanotubes et même envisagé des possibilités de stockage de l'hydrogène. Par exemple, des chercheurs⁵ au National Renewable Energy Laboratory de Golden, dans le Colorado, ont démontré que

⁵ USA Today Science (08 mai 2000).

l'hydrogène fixé par des nanotubes de carbone pourrait être libéré sur commande. Les premiers résultats ne permettent pas de dire si l'hydrogène reste prisonnier à l'intérieur des nanotubes ou bien entre ceux-ci. Cependant si les nanotubes peuvent être produits en quantité et forme prédéterminées, ils pourraient devenir une éponge à hydrogène ultra-légère, idéal pour un système de stockage.

Ralph Yang⁶, de l'Université de Michigan à Ann Arbor, se veut plus raisonnable, au moins au niveau de l'environnement, en montrant le rôle que peuvent jouer les nanotubes pour piéger les molécules toxiques comme la dioxine. La dioxine peut se trouver à l'état de trace (quelques dizaines de ppb) dans les incinérateurs et quelques (livres, kilos, tonnes ?) de nanotubes pourraient mieux les fixer que ne le ferait du simple charbon actif. Au prix actuel de 230.000\$ la livre, la rentabilité du procédé n'est pas encore assurée mais beaucoup d'efforts sont faits par ailleurs pour développer la production "en masse" de ce carbone high tech : Carbon Technologies, la start-up très récemment lancée par Richard Smalley⁷, de l'Université de Rice à Houston, voit ce prix baisser à 10\$ la livre, à terme.

Une équipe de chercheurs⁸ de l'Université de Stanford a récemment démontré que les propriétés électroniques des nanotubes évoluaient en présence de polluants tels que l'ammoniac (NH₃) et le dioxyde d'azote (NO₂), conférant ainsi aux nanotubes des fonctions de capteurs chimiques ultrasensibles pour la détection de très faibles quantités de gaz toxique. Les capteurs utilisés jusque-là étaient bien loin de la miniaturisation. Plus problématique, ils ne fonctionnaient qu'à des températures relativement hautes.

Or, il s'avère que la résistance électrique de chaque nanotube, change de façon significative, en seulement quelques secondes d'exposition à l'ammoniac ou au dioxyde d'azote, à température ambiante. Le temps de réponse est donc très rapide et la sensibilité des nanotubes est très largement supérieure à celle des capteurs traditionnels à température ambiante. Les oxydes métalliques semi-conducteurs sont largement utilisés pour détecter les deux composés chimiques, mais pour avoir assez de réactivité, ils doivent fonctionner à des températures allant de 200 à 600°C.

A titre d'exemple, des nanotubes soumis à un flux de 1% d'ammoniac réagissent en moins de deux minutes, et avec une division par 100 de leur conductance ; alors que pour des conditions équivalentes, il faut 5 à 10 minutes pour un capteur classique en polymère qui ne verra, lui, diminuer sa conductance que de 30%.

Une étude⁹ menée entre le Lawrence Berkeley National Laboratory et l'Université de Californie va plus loin en démontrant que ces propriétés électroniques sont aussi influencées par la présence d'oxygène.

Lors de leurs expériences, les chercheurs de Berkeley ont placé les nanotubes alternativement dans le vide et à l'air ambiant, ainsi que dans de l'azote pur et de l'oxygène pur. Avec ces changements d'environnement, la résistivité des nanotubes oscille alors à chaque fois entre deux valeurs. Les chercheurs ont ainsi identifiés qu'en passant d'un environnement riche en oxygène au vide, puis en revenant à l'oxygène, la puissance thermoélectrique s'inversait, passant à une valeur négative (conduction par électron) avant de redevenir positive. Cette puissance thermoélectrique mesure la tension induite dans les nanotubes exposés à un certain gradient de température. Cette inversion des signes pourrait démontrer qu'il y a eu dopage des nanotubes par l'oxygène, la nature de cette absorption, physique ou chimique, ainsi que la localisation dans le nanotube restent une inconnue. Par utilisation d'un spectroscope à effet tunnel, les chercheurs ont examiné individuellement des nanotubes placés dans un gaz inerte. Ils ont observé que suite à un nouvel apport d'oxygène, les

⁶ Journal of the American Chemical Society (2001), 123, 2058-2059.

⁷ Pionnier dans le domaine des nanotechnologies, prix Nobel de chimie en 1996 pour la découverte des fullérènes - <http://www.cnanotech.com>

⁸ Chemical & Engineering News (31 janvier 2001) - Science (28 janvier 2000), vol 287 - Nanotech Alert (28 janvier 2001).

⁹ Chemical & Engineering News (13 mars 2000) - Science (10 mars 2000), vol 287.

nanotubes possédaient les caractéristiques de tubes métalliques. Mais une fois replongés dans un gaz inerte, tous les nanotubes isolés retrouvaient leurs propriétés non-métalliques, alors que des groupements de nanotubes maintenaient cette caractéristique. Ce résultat laisse supposer que des facteurs additionnels influencent les propriétés électroniques des nanotubes.

A côté du monde des nanostructures pour l'électronique et de celui des objets moléculaires ou particuliers uniques, tous deux fondés sur la physique des surfaces, il existe une démarche visant à réaliser des unités structurales nanométriques denses, le plus souvent tridimensionnelles. Cette démarche de science des matériaux repose sur des voies d'élaboration extrêmement plus variées (chimie en solution, mécano-chimie, recristallisation, croissance catalytique, croissance en plasma, évaporation au laser) et son domaine d'application va des fluides adaptatifs aux métaux ultra-durs, en passant par l'optique non-linéaire, la catalyse et le renforcement.

II.2. Méthodologie spécifique

Même si les nanomatériaux sont des objets dont la caractérisation est à la portée des techniques microscopiques haute résolution traditionnelles (microscopie électronique en transmission à haute-résolution, spectroscopie de perte d'énergie des électrons haute résolution), la nanotechnologie possède ses propres instruments, spécifiquement mis au point pour elle-même.

Une étape décisive a été franchie en 1981 lorsque des chercheurs d'IBM, à Zurich, présentèrent à la communauté scientifique le premier microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM), invention qui leur valut le prix Nobel de physique en 1986. Lorsque deux surfaces métalliques sont rapprochées suffisamment près (de l'ordre de 1 nm, par exemple), des électrons peuvent passer de l'une à l'autre sans contact nécessaire : c'est l'effet tunnel. L'application à la microscopie consiste à approcher une pointe métallique très fine de l'échantillon. Un courant tunnel apparaît entre les deux au voisinage de la surface. En mesurant ce courant point par point, une image à résolution atomique du relief de la surface observée est reconstituée. Moyennant une reconstruction numérique, un STM permet ainsi d'obtenir des images des arrangements atomiques à la surface de la matière. Ce type de microscopie est complémentaire des techniques dites de "haute-résolution", en microscopie en transmission, qui rendent plutôt compte du volume d'un échantillon mince traversé par un faisceau d'électrons.

Le STM est à l'origine du développement d'une famille d'appareils de caractérisation nanoscopique (spectroscopie à effet tunnel à balayage, microscope à champ proche à balayage, microscope thermique à balayage, microscope à force atomique, ...) qui permettent d'observer notamment la structure des surfaces, d'identifier atomes et molécules.

Tandis que pour la caractérisation des morphologies et des structures, les nanotechniques mises en oeuvre sont les nanoscopies électronique, magnétique, optique et à champ de force, pour la réalisation de dispositifs à partir de matériaux nanostructurés, celles requises correspondent à des dispositifs tels que l'électronique de spin, l'opto-électronique et la magnéto-optique.

Les méthodes de fabrication mises en oeuvre sont soit conventionnelles comme l'épitaxie moléculaire ou les jets d'agrégats, soit des méthodes d'auto-assemblage tels que auto-arrangement de nano-objets métalliques ou semi-conducteurs, auto-assemblage de molécules dendritiques ou de cristaux colloïdaux.

III. L'ESSOR DES NANOTECHNOLOGIES AUX ETATS-UNIS

La "National Nanotechnology Initiative" (NNI), annoncée au début de l'année 2000 par le Président Bill Clinton, est un programme multi-agences destiné à promouvoir les recherches en nanosciences par l'attribution d'importantes aides financières.

Le budget de 422 millions de dollars pour l'année fiscale fédérale (qui se termine au 30 septembre 2001) marque une hausse de 56% par rapport à l'année précédente en ce qui concerne les dépenses consacrées aux nanotechnologies.

Cette initiative est sur le point de connaître une augmentation pour l'année fiscale 2002 de 23% supplémentaires, même si l'administration Bush a proposé des réductions dans les programmes d'aides de la plupart des agences fédérales qui soutiennent la Recherche et le Développement (R&D)¹⁰.

La "nano-mania" fleurit partout. Plus de trente centres de recherche sur les nanotechnologies et groupes interdisciplinaires ont été créés dans les universités ; il y a deux ans, il en existait moins de dix. Cependant le "nanoïsme" ne se confine pas aux Etats-Unis. Pour l'ensemble des autres pays, d'après la "National Science Foundation" (NSF), les fonds alloués aux nanosciences sont passés de 316 millions de dollars en 1997 à environ 835 millions dollars pour cette année¹¹.

Les grandes entreprises américaines comme Dow, DuPont, General Electric, Eastman, Kodak, Hewlett-Packard, Lucent Motoral, Texas Instrument ou Xerox suivent activement les évolutions dans ce secteur en menant des activités de R&D. Mais les nanotechnologies intéressent aussi les PME-PMI américaines comme le montre Nanophase Technologies, et elles présentent un domaine prometteur pour la création de "start-up" comme Carbon Technologies.

III.1. Bref historique politique et budgétaire¹²

Au mois de janvier 1999, l' "Office of Science and Technology Policy" (OSTP), organisme appartenant à la Maison Blanche, réunissait à la NSF les scientifiques et les décideurs politiques pour identifier les priorités de recherche et les infrastructures nécessaires à l'industrie américaine et aux universités dans les dix prochaines années. Le groupe avait conclu que les Etats-Unis se devaient, en priorité, d'affirmer leur intérêt pour les nanotechnologies. Les intervenants avaient notamment insisté sur le besoin d'une meilleure compréhension fondamentale des phénomènes mis en jeu et du développement de nouveaux équipements pour faire aboutir des sujets prometteurs comme les nanotubes de carbone.

En fait, les Etats-Unis ne détiennent pas une position de leader dans tous les domaines des nanotechnologies. Leur activité correspond au tiers de l'activité mondiale et le Japon tient une position semblable à celle des américains. Les priorités américaines sont définies ainsi :

- Synthèse et mise en oeuvre de matériaux nanostructurés,
- Simulation de nanoprocédés et nanostructures,
- Nanostructures relatives à la biologie,
- Etude des phénomènes interfaciaux,
- Nanosystèmes et nanoélectronique.

Le budget gouvernemental pour la R&D dans le domaine des nanotechnologies était estimé à 116 millions de dollars en 1997 et à 230 millions de dollars en 1999. Il s'agissait du budget commun aux principales agences gouvernementales : la NSF avec une contribution de 80 millions de dollars sur le budget de 1999, la "Defense Advanced Research Projects Agency" (DARPA) avec 60

¹⁰ Site internet NNI : <http://www.nano.gov>

¹¹ Sources : U.S. Senate briefing on nanotechnology (24 mai 2001) et NSF.

¹² Extraits de "Note sur les nanotechnologies aux Etats-Unis", Ambassade de France aux Etats-Unis (octobre 1999).
Contact : Serge Hagege, Attaché pour la Science et la Technologie à Washington, serge.hagege@ambafrance-us.org

millions, le “Department Of Energy” (DOE) avec 54 millions, et la “National Aeronautics and Space Administration” (NASA) avec 18 millions.

En septembre 1999, le groupe de réflexion inter-agences sur les nanotechnologies, dénommé “Interagency Working Group on Nanoscience” (IWGN) a lancé une initiative intitulée “Nanotechnology for the Twenty-First Century : Leading to a New Industrial Revolution” (NTR) qui visait à doubler le budget des nanotechnologies en 2001 avec une dépense de 422 millions de dollars, soit le double du budget consacré aux nanotechnologies en 1999. Ce projet était notamment soutenu par Duncan Moore, directeur associé de Neal Lane à l’OSTP, et par Tom Kahil, ancien assistant du Président Bill Clinton pour la politique économique.

L’IWGN a publié, pour la Maison Blanche, un rapport intitulé “Nanostructure Science and Technology”¹³. Après avoir expliqué l’enjeu des nanotechnologies pour le 21^{ème} siècle, le rapport estimait que le gouvernement de Bill Clinton se devait de réagir en augmentant considérablement son budget.

Cette mobilisation politique pour les nanotechnologies était confirmée en août 1999, la NSF donnant alors son accord pour financer un centre de 20 millions de dollars sur les nanobiotechnologies à l’Université de Cornell. Il s’agit d’un centre pour la fabrication de systèmes (micro-machines, transistors, etc.) mettant à profit les propriétés des molécules biologiques ou des systèmes vivants (neurones, cellules, protéines, etc.).

Les chiffres cités ci-dessus sous-estiment, sans doute, l’importance du DOE qui possède des infrastructures de recherche importantes au service des nanotechnologies. En parallèle à l’initiative inter-agences NTR, le DOE lançait, en mars 1999, un programme intitulé “Complex Systems” pour coordonner les efforts de recherche dans le domaine des nanotechnologies au sein du DOE. Charles Shank, directeur du laboratoire de Lawrence Berkeley, en charge de ce programme, a pu s’appuyer sur le rapport “Nanoscale Science, Engineering and Technology Research Directions” faisant le bilan des activités dans le domaine des nanotechnologies au sein du DOE.

III.2. Université de Rice : Précurseur en Nanosciences

Les travaux des chercheurs de l’Université de Rice sont largement relatés dans le numéro spécial consacré aux “Nanotech” de la revue Scientific American parue en septembre 2001¹⁴. Six des neuf articles de la rubrique spéciale sur les nanotechnologies mentionnent les recherches actuellement en cours à l’Université de Rice, incluant Richard Smalley, Robert Curl, professeur de Sciences Naturelles, James Tour, professeur de chimie, Naomi Halas, professeur en ingénierie informatique et électrique et Jennifer West, professeur associé en bio-ingénierie.

III.2.1. Création du “Nanoscale Science and Engineering Center”

Depuis la découverte de la molécule de carbone C₆₀ en 1984, l’Université de Rice est fortement engagée dans le domaine interdisciplinaire de la nanorecherche.

En 1995, cette institution mettait en place le “Center of Nanoscale Science and Technology” (CNST), destiné à regrouper les nanosciences et la technologie en une discipline globale.

Dernièrement la création du “Nanoscale Science and Engineering Center” (NSEC) au sein même de l’Université de Rice, financé par la NSF, conforte cet engagement. Implanté dans un environnement interdisciplinaire collaboratif et productif, ce nouveau centre se veut d’aborder les nanosciences dans un contexte de recherche “supra-disciplinaire”.

¹³ <http://www.itri.loyola.edu/nano/final>

¹⁴ Nanotech: The science of the small gets down to business (septembre 2001). Scientific American, special issue, vol 285, No.3, 32-91 - <http://www.sciam.com/nanotech/>

Le NSEC vise à développer des stratégies novatrices. L'établissement de partenariats industriels est envisagé. Les sujets abordés représentent à part entière des nouvelles attentes en terme de recherche appliquée, destinées à la compréhension et la manipulation de l'interface nanosystèmes / monde du vivant.

III.2.2. Thématiques de recherche abordées au “Department of Environmental Science and Engineering”

La vocation initiale du “Department of Environmental Science and Engineering”, fondé en 1967 sur le site de l'Université de Rice, était d'étudier les problèmes relatifs à la production et la pollution des eaux. Aujourd'hui, la mission de ce département est tournée vers l'environnement selon une approche pluridisciplinaire, passant par la connaissance des processus biologiques, chimiques et physiques.

Les recherches en cours concernent les thématiques suivantes : qualité de l'air en zone urbaine, ressources en eau et prédiction des inondations, utilisation des membranes pour le traitement des eaux, réduction des déchets, chimie des colloïdes en milieu aqueux, transport et devenir des matériaux dangereux dans l'environnement.

En terme de nanorecherche, le département s'implique directement dans deux grandes problématiques. D'une part, comment les nanomatériaux naturels et élaborés par l'industrie se comportent dans l'environnement et, d'autre part, comment les nanomatériaux industriels pourraient être utilisés pour améliorer le contrôle de la qualité de l'environnement.

Pour le premier sujet, la recherche est orientée sur le devenir potentiel des nanomatériaux d'origine anthropique ou naturelle et leur mobilité dans les milieux aquatiques. Ceci nécessite d'appréhender les propriétés en solution aqueuse des nanostructures, directement en rapport avec la compréhension de la solubilité des nanoparticules environnantes.

Pour le second thème, les études ciblent le développement des nanomatériaux manufacturés en vue d'applications telles que traitement des eaux, traitement de déchets dangereux, recyclage / récupération des ressources et prévention de la pollution.

Dans les deux cas, les travaux sont menés de manière à trouver des méthodes innovantes et durables en terme d'environnement.

III.2.3. Collaboration avec la France

Les programmes de recherche et d'enseignement au sein du NSEC se déroulent dans le cadre de collaborations internationales déjà établies avec plusieurs instituts de recherche étrangers.

Une des collaborations-clés dans le domaine des nanosciences et de l'environnement se fait avec le CEREGE¹⁵, laboratoire français spécialisé en Géosciences de l'Environnement, localisé près de Marseille. Ce centre est une unité mixte de recherche qui regroupe chercheurs CNRS, corps enseignant de l'Université d'Aix-Marseille III, positions post-doctorales et étudiants en thèse.

Deux chercheurs du CEREGE, Jean-Yves Bottero¹⁶, directeur de recherche CNRS, spécialiste des processus physico-chimiques en milieu aqueux, et Jérôme Rose¹⁷, chargé de recherche CNRS, spécialisé dans les processus physico-chimiques des interfaces et la spéciation des métaux, sont étroitement impliqués dans les thématiques de recherche du centre.

¹⁵ CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement), UMR 6635 CNRS - Université d'Aix-Marseille III, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France - <http://www.cerege.fr>

¹⁶ J.-Y. Bottero, CEREGE, Tel : 33 (0) 4 42971515, Fax : 33 (0) 4 42971559, E-mail : bottero@cerege.fr

¹⁷ J. Rose, CEREGE, Tel : 33 (0) 4 42971529, Fax : 33 (0) 4 42971559, E-mail : rose@cerege.fr

Les travaux sur la thématique “chimie-physique des interfaces” réalisés au CEREGE abordent plus particulièrement les propriétés et la structure des particules fines. Les efforts à venir en terme de collaboration incluent l’étude de la structure des agrégats, le développement de nouvelles nanoparticules dérivées des métaux, et l’utilisation des membranes pour le contrôle de la qualité de l’environnement. Ce groupe, supervisé par Jean-Yves Bottero, apporte une riche expérience au NSEC dans le domaine de la spectroscopie d’absorption par les rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) et l’interprétation des structures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures), la modélisation dynamique moléculaire et l’analyse par diffusion de la lumière pour la caractérisation structurale d’agrégats colloïdaux et de nanoparticules.

Dans ce contexte, les chercheurs de l’Université de Rice et du CEREGE développent conjointement des travaux sur la fabrication des membranes minérales de filtration d’effluents, issues de nanomatériaux synthétisés sans solvant organique¹⁸.

Jérôme Rose, en collaboration avec les chercheurs de l’Université de Rice, Mark Wiesner et Andrew Barron¹⁹, ont réussi à créer des nanoparticules appelées “ferroxanes” (carboxylate-FeOOH), aux propriétés très prometteuses pour l’élaboration de membranes céramiques à base de fer.

Une première famille de membranes utilise des alumoxanes ($-[Al-O]_n-$) comme précurseurs. La synthèse est assurée par la dissolution de boehmite²⁰ (AlO(OH)) par des petites molécules organiques de qualité alimentaire. La taille des précurseurs est de l’ordre de 10 nm. Le résultat final obtenu après calcination est un matériau qui permet la filtration avec un seuil de coupure de 40.000 daltons²¹. Ces membranes supportent des températures élevées sans dommage pour les propriétés de filtration. Une deuxième famille utilise les ferroxanes, basés sur la dissolution contrôlée des oxydes ferriques par les mêmes molécules organiques que pour la synthèse des alumoxanes. Les précurseurs ont aussi des tailles aux environs de 10 nm. Les membranes ont une porosité autour de 15 nm.

Le contrôle de la taille du nanomatériau permet le contrôle de la taille des pores de la membrane. De plus, la membrane est moins fragile et moins coûteuse qu’une membrane organique et ne fait pas intervenir de solvants polluants dans sa fabrication.

III.3. Dans le cadre de la Mission pour la Science et la Technologie

Au mois d’août 1999, Arnaud Pecquet, assistant du Conseiller pour la Science et la Technologie et Yannick Champion, chargé de recherche au CNRS, ont effectué un travail sur les nanotechnologies qui a permis de centrer l’intérêt porté par l’industrie américaine et par la recherche académique. Cela a consisté en la visite, dans l’Etat de New-York, des entreprises General Electric à Schenectady et Kodak à Rochester, des Universités de Rensselaer Polytechnic Institute à Troy et de Cornell à Ithaca, et du Laboratoire National d’Argonne à côté de Chicago.

Un rapport²² présente les informations obtenues au cours des visites et propose une conclusion déclinant les nanotechnologies en plusieurs thèmes.

Au printemps, un point sur l’actualité en matière de nanobiotechnologies aux Etats-Unis a été fait. Les informations recueillies sont résumées dans une note²³, publiée en mai 2000.

¹⁸ VIGIE Matériaux Avancés (juin 2001), no.63.

¹⁹ Bailey, D. J., Barron, A. and Wiesner, M. (2000). Characterization of alumoxane-derived ceramic membranes. *J. Membrane Sci.*, 176: 1-9.

²⁰ <http://www.musee.ensmp.fr/gm/listeesp.html> (lexique des espèces minérales on line)

²¹ La masse molaire d’un corps est le quotient de la masse de ce corps par la quantité de matière qu’il contient, elle s’exprime en gramme par mole. L’usage s’est répandu de l’exprimer en dalton, qui correspond à la masse de l’isotope ¹H.

²² Extraits de la note “Les nanotechnologies aux Etats-Unis”, Ambassade de France aux Etats-Unis (octobre 1999).

Du 22 au 25 octobre 2000, à Montréal, une soixantaine de personnes (français, américains et canadiens) se sont rassemblés dans le cadre d'un atelier²⁴ intitulé "Nanomaterials: towards Engineering Applications". Cet atelier, qui a bénéficié du soutien du CNRS, de la NSF et d'Hydro-Québec à Varenne et a suscité la participation de l'Ambassade de France à Washington, du Consulat de France à Montréal, de la Délégation Générale à l'Armement et de la Conférence des Grandes Ecoles, a fait l'objet d'un rapport²⁵ écrit dans le cadre de la Mission pour la Science et la Technologie.

Plus d'une quinzaine d'industriels ont participé à ce colloque : dix français (Saint Gobain, GIAT, DLD International, Elf-Atochem, CEA, Cime Bocuse, Dassault Aviation, L'Oréal, Alstom Power Hydro, Michelin), deux américains (Kodak, Nanophase) et quatre canadiens (CANMET, Integran Technologies, Hydro-Quebec, Perpetual Technologies).

Les chercheurs français étaient à majorité CNRS (dix). Quatre Grandes Ecoles étaient aussi présentes (Polytechnique, Mines de Nancy, Mines de Paris, ENS de Cachan), ainsi que deux universités (Université de Bourgogne, Dijon et Université de Paris VI).

A l'initiative de la Mission pour la Science et la Technologie de l'Ambassade de France à Washington et avec le concours de l'Institut Français pour la Culture et la Technologie et le Laboratoire de Recherche en Science des Matériaux, un atelier a réuni, du 2 au 4 novembre 2000, des chercheurs français et américains à l'Université de Pennsylvanie à Philadelphie. Le thème des conférences et des échanges qui ont suivi était centré sur l'approche interdisciplinaire permettant de rapprocher les thématiques biologie et science des matériaux. Les orateurs invités à cette réunion étaient les suivants : Laurent Bourdieu (Université Louis Pasteur, Strasbourg), Dennis Discher (University of Pennsylvania), William Gelbart (Department of Chemistry, UCLA), Paul Janmey (University of Pennsylvania), Fred MacKintosh (Department of Physics, University of Michigan), Jacques Prost (Institut Curie, Paris), Didier Roux (CRPP, Bordeaux), Daniel Sherman (Laboratoire mixte CNRS-Aventis), Jean-Louis Sikarov (CEA, Saclay), Friedrich Simmel (Lucent Technologies), B.R. Ratna (Naval Research Laboratory), Gerard Wong (Department of Materials Science, University of Illinois) et Arjun Yodh (University of Pennsylvania). Une note²⁶ retrace le contenu de ce colloque.

Quant à ce rapport, il consiste en une approche environnementale de l'impact et du devenir des nanomatériaux dans les eaux de surface.

Le stage s'est déroulé durant les mois de septembre et octobre 2001 dans le cadre de la Mission pour la Science et la Technologie du Consulat Général de France à Houston, sous la direction de Pierre Dauchez. Les travaux de recherche ont été réalisés à l'Université de Rice, au "Department of Environmental Science and Engineering", sous la responsabilité de Mark Wiesner, tout en bénéficiant de l'étroite collaboration française avec le CEREGE.

Il est à noter que, dans le cadre de cette collaboration Franco-Rice, et soutenu par la Mission pour la Science et la Technologie de l'Ambassade, un atelier se déroulera les 10 et 11 décembre 2001 à Houston sur la thématique "Nanotechnologies et Environnement". Deux aspects seront abordés : le premier traitera des problèmes potentiels que génèreraient l'introduction de ces nouveaux matériaux dans l'environnement, et le deuxième présentera comment améliorer l'environnement par l'utilisation des nanotechnologies. Il est prévu à terme la publication d'un document de synthèse.

²³ "Les nanobiotechnologies aux Etats-Unis", Ambassade de France aux Etats-Unis (mai 2000). Contact : serge.hagege@ambafrance-us.org

²⁴ Programme complet sur <http://www.glvf-cnrs.fr/conferences/nano>

²⁵ Rapport sur l'atelier par Alain Thorel, Ambassade de France aux Etats-Unis (octobre 2000).

²⁶ "Un atelier à l'interface entre la biologie et les matériaux", Ambassade de France aux Etats-Unis (novembre 2000). Contact : serge.hagege@ambafrance-us.org

IV. COMPORTEMENT DES NANOTUBES DE CARBONE EN ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

Les nanomatériaux, et les technologies qui leur sont associées, suscitent des applications environnementales directes. Les avancées dans le domaine des nanosciences devraient permettre d'élaborer des moyens pour réduire les déchets, de remédier à la pollution industrielle, de produire de l'eau potable ou encore, d'améliorer l'efficacité en matière de production d'énergie.

Cependant, de la même manière qu'au siècle dernier, l'ascension de l'industrie pétrochimique provoquait l'émission dans les écosystèmes de nouveaux et parfois dangereux composants organiques pour l'homme, l'introduction "non-contrôlée" de grandes quantités de matériaux de taille nanométrique dans les différents compartiments de la planète pourrait avoir des conséquences imprévues, voire néfastes sur l'environnement.

Afin d'essayer de contrôler le devenir des matériaux nanostructurés dans les eaux de surface et leur impact environnemental, il s'avère intéressant d'aborder le problème en étudiant plus particulièrement une variété de nanomatériaux remarquables, que sont les nanotubes de carbone.

IV.1. Les eaux de surface comme milieu récepteur

Les réserves d'eaux naturelles sont constituées des eaux souterraines (infiltration, nappes phréatiques) et des eaux de surface comprenant les rivières, les fleuves, les lacs et les estuaires.

Les eaux de surface ayant pour origine, soit des nappes profondes dont l'émergence constitue une source de cours d'eau, soit les eaux de ruissellement, sont caractérisées par une surface de contact eau / atmosphère toujours en mouvement et une vitesse d'écoulement appréciable.

En revanche, les eaux de surface qui se trouvent stockées en réserves naturelles (lacs) ou artificielles (retenues, barrages) sont caractérisées par une surface d'échange eau / atmosphère quasiment immobile, une profondeur qui peut être importante et un temps de résidence appréciable. Elles ne sont pas dominées par un courant de fond permanent.

Durant une partie de l'année, ces réservoirs présentent une stratification verticale marquée, avec deux couches d'eau superposées qui se distinguent de part leurs température et caractéristiques chimiques.

Quant aux estuaires, selon l'étymologie latine (*aestus* = mouvement des flots), ils constituent l'embouchure d'une rivière où se font sentir les marées. Dans une approche chimique et hydrodynamique, il est a priori plus favorable d'opter pour la définition de Cameron et Pritchard²⁷, qui décrivent l'estuaire comme "une aire côtière semi-fermée, en liaison libre avec la mer ouverte et dans laquelle l'eau marine est diluée de façon mesurable dans l'eau issue du drainage continental". Interfaces entre les rivières et l'océan, les estuaires sont soumis aux marées et stratifiés selon la verticale par différence de densité des eaux : l'eau douce s'écoule sur l'eau de mer plus dense. Les processus électrochimiques dans la zone de mélange influencent directement le devenir de la matière nanoparticulaire.

La composition chimique de l'eau dépend de la nature des terrains traversés par dissolution des différents éléments constitutifs rencontrés au cours de son cheminement.

Les éléments caractéristiques sont les suivants :

- présence quasi-générale de gaz dissous,
- concentration importante de matières en suspension, tout au moins pour les eaux courantes. Ces matières en suspension (MES) sont très diverses, allant des particules submicroniques (nanoparticules, colloïdes) aux éléments figurés entraînés par les rivières. Dans le cas des eaux de

²⁷ Cameron, W.M. and Pritchard, D.W. (1963). *The sea*. In M.N. Hill Wiley Ed., Vol 2, 306-324.

barrage ou des lacs, le temps de séjour provoque une décantation naturelle des éléments les plus grossiers.

- présence de matière organique d'origine naturelle provenant de la décomposition des organismes vivants (végétaux ou animaux).
- présence de plancton : les eaux de surface sont le siège d'un développement important de phytoplancton (algues, ...) et zooplancton.
- pollution d'origine urbaine : rejets provenant de la collecte des eaux usées, après leur traitement en station d'épuration.
- pollution d'origine industrielle : polluants et micropolluants organiques (hydrocarbures, solvants, produits de synthèse, phénols) ou inorganiques (métaux lourds).
- pollution d'origine agricole : engrais et produits pesticides ou herbicides entraînés par les eaux de pluie et le ruissellement, ainsi que les rejets organiques dus à la présence d'élevages importants.
- tout autre type de pollution accidentelle.

Selon leur taille, les composés présents dans les eaux naturelles peuvent se regrouper en trois catégories :

- les MES d'origine minérale provenant du lessivage continental (sables, limons, argiles, oxydes de métaux) ou organique (polysaccharides, substances humiques, acides fulviques). A ceci s'ajoutent les carbonates de calcium et silicates, les débris cellulaires et les micro-organismes tels que bactéries, plancton, algues et virus.
- les matières colloïdales, de taille inférieure au micromètre. Ce sont des MES de même origine que les précédents mais de dimension plus petite, pour lesquelles les temps de sédimentation sont élevés (Loi de Stokes).
- les matières dissoutes, éléments de taille nanométrique, tels que les sels aqueux, les anions et cations hydratés, les pesticides et herbicides, ainsi que les matériaux anthropiques nanostructurés.

IV.2. Les nanotubes de carbone : la communauté scientifique pensait connaître toutes les formes du carbone...

Pour une connaissance théorique plus approfondie des points abordés dans ce paragraphe, le lecteur peut se reporter aux ouvrages de Dresselhaus (1996)²⁸, Endo (1997)²⁹, Ebbesen (1997)³⁰, Riichiro (1998)³¹, Harris (1999)³² et, récemment, celui de Dresselhaus (2001)³³.

Le carbone entre dans la combinaison chimique de tous les corps organiques (matière vivante, pétrole, charbon) et de beaucoup de corps inorganiques (carbonates de toutes sortes, gaz carbonique, etc.), alors même qu'il ne constitue que 0.2% de la croûte terrestre.

A l'état libre, le carbone est connu depuis l'Antiquité sous deux formes, l'une rare : le diamant, et l'autre abondante : le graphite.

Que ce soit sous ses formes cristallines (diamant et graphite) ou amorphes (noirs de carbone, pyrocarbone, ...), le carbone tient une place de choix comme matériau technologique. Il peut être cité pour mémoire les propriétés abrasives du diamant, lubrifiantes du graphite, sans oublier les

²⁸ Dresselhaus, M.S., Dresselhaus G. and Eklund P.C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego, 965 p.

²⁹ Endo, M., Iijima, S. and Dresselhaus, M.S. (1996). *Carbon nanotubes*. Pergamon, Oxford, 183 p.

³⁰ Ebbesen, T. W. (1997). *Carbon nanotubes: preparation and properties*. CRC Press, Boca Raton, 296 p.

³¹ Riichiro, S., Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.S. (1998). *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 259 p.

³² Harris, P.J.F. (1999). *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century*. Cambridge University Press, New York, 279 p.

³³ Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Avouris, P. (2001). *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications*. Springer-Verlag, Berlin, 448 p.

performances des fibres de carbone, de structure micro-graphitique, utilisées dans de nombreuses applications en raison de leurs exceptionnelles propriétés mécaniques.

Il y a une dizaine d'années encore, la communauté scientifique pensait connaître toutes les formes du carbone. Elle croyait la science de ce matériau arrivée à maturité. Pourtant, deux nouvelles formes de carbone inédites ont été découvertes.

Il y eût d'abord, en 1985, le fameux "ballon de foot", le "buckyball", soit 60 atomes de carbone arrangés en forme de cage, par Richard Smalley, qui lui valu en 1996 le prix Nobel de chimie. Puis toute une famille de cages, plus connus sous le nom de "fullérènes", en l'honneur de l'américain Buckminster Fuller.

Et, en 1991, apparentés aux fullérènes, les nanotubes de carbone, "carbon nanotubes" (CNT). C'est le chercheur japonais, Sumio Iijima³⁴, travaillant dans le département R&D du groupe Nippon Electric Company (NEC) qui en effectuant des recherches sur les conditions de synthèse de la molécule C₆₀ au microscope électronique, découvrit la structure des nanotubes de carbone.

Ces objets découlent d'architectures réalisées à partir d'hybridations sp² du carbone assemblées selon des principes géométriques simples. Un nanotube est un assemblage tridimensionnel d'atomes de carbone, qui forme un cylindre de structure graphitique fermé aux deux extrémités par un "chapeau" de type fullérène, c'est-à-dire contenant des pentagones (encadré ci-dessous). Les parois sont épaisses de seulement un atome. Ces ultimes fibres creuses de carbone peuvent être longues de plusieurs microns voire millimètres pour un diamètre de l'ordre du nanomètre.

NANOTUBE DE CARBONE



Suivant le détail de leur structure (diamètre, hélicité, ...), ces nanotubes sont des conducteurs ou semi-conducteurs électriques. De plus, ils possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles (par exemple, ils sont cent fois plus résistants et six fois plus légers que l'acier), qui pourraient en faire la base de multiples matériaux à hautes performances.

Il est difficile de déterminer à quels matériaux s'apparentent les nanotubes. Puisqu'ils sont faits de feuilles de graphite, il est amené à penser qu'ils ont les propriétés physiques et chimiques du graphite. Or des calculs théoriques suggèrent que les nanotubes, en raison de leur symétrie et de la courbure en cylindre de leurs plans de graphite, sont une forme intermédiaire entre le graphite et le diamant. D'autres recherches théoriques prédisent en outre que l'extrême petitesse de leur taille devrait leur donner des propriétés additionnelles spécifiques. Les expériences de laboratoire peinent néanmoins à mettre ces spécificités en évidence. Elles suggèrent plutôt que les nanotubes ont des propriétés proches de celles du graphite, et qu'il faut descendre à des températures très basses ou utiliser des techniques expérimentales très sophistiquées pour que certaines des spécificités prédites apparaissent.

Pour faciliter la compréhension des phénomènes qui régissent les processus d'agrégation des nanotubes de carbone en milieu aqueux, quelques notions théoriques fondamentales sont préalablement développées et font l'objet de la partie suivante.

IV.3. La théorie des processus d'agrégation physico-chimiques

³⁴ Iijima, S. (1991). Nature, 354, 56.

Le terme “agrégation” désigne les processus par lesquels les particules se “collent” entre elles et restent attachées les unes aux autres. Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l’atome libre et le solide.

L’agrégation est un phénomène qui intervient dans de nombreux contextes, qu’ils soient industriels, comme pour le traitement des eaux (potables et usées), ou naturels comme lors du transfert des matières en suspension en milieu aquatique. La diversité des thématiques concernées en fait un phénomène très étudié.

L’agrégation comporte deux aspects : la réactivité des particules et la cinétique de la réaction. Alors que la théorie DLVO³⁵ fonde les principes de stabilité des particules³⁶, les travaux de Smoluchowski³⁷ en 1917 fixent les bases mathématiques de l’étude cinétique.

L’échelle nanométrique (taille d’une molécule d’eau) à quelques centaines de nanomètres est le contexte spatial pour les molécules et leurs interactions. Les interactions sont “pures”, peu ou pas moyennées, les dimensions des objets sont de l’ordre de grandeur des longueurs de cohérence ou de corrélation, des libres parcours moyens, d’une longueur caractéristique d’un phénomène physique. Par exemple, si un conducteur a des dimensions (1 à 2 nm) de l’ordre de grandeur de la longueur d’onde de Fermi (0.5 nm), l’électron va “sentir” le bord de l’échantillon et donc avoir des propriétés particulières. De la même façon, si les dimensions d’un grain de matière approchent celles d’un coeur de dislocation, la mobilité de celui-ci sera fortement affectée.

Les propriétés fondamentales d’un matériau s’établissent à l’échelle du nanomètre, où les molécules, par effet de proximité lorsqu’elles s’assemblent en architecture, perdent leur caractéristiques de molécules isolées pour interagir entre elles, et conférer à la matière ses propriétés de base. Ce sont essentiellement ces architectures élémentaires qui contrôlent les propriétés fondamentales d’un matériau, qui sont ensuite marginalement affectées par des considérations microstructurales dès lors que l’échelle de la nanostructure est dépassée.

Les molécules interagissent et s’organisent selon des schémas où les surfaces, contenant quasiment plus d’atomes que l’intérieur des grains, prennent le pas sur le volume.

IV.3.1. Les conditions de stabilité

De part le fait que plus une particule est petite, plus sa surface spécifique est grande, les phénomènes de surface jouent un rôle primordial dans la stabilité des suspensions nanoparticulaires.

Les nanoparticules, présentes dans les eaux de surface, possèdent des charges électriques telles qu’elles contribuent à la stabilité de la suspension en empêchant leur agrégation³⁸.

Cependant, l’extrême petitesse des nanomatériaux induit une très forte réactivité, se faisant ressentir au niveau des énergies de surface et de joints de grains ; et la stabilité à long terme de telles structures reste difficile à assurer.

Pour comprendre la formation des agrégats, il est important de savoir dans quelle mesure des particules initialement dispersées ont la possibilité de se coller les unes aux autres. Pour cela, la première étape consiste à connaître les diverses forces qui s’exercent sur les particules lorsqu’elles se rapprochent.

³⁵ Du nom des auteurs; Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek.

³⁶ Derjaguin, B.V. and Landau, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim.* URSS, 14 : 733-762.

³⁷ Von Smoluchowski (1917). Versuch einer mathematischen theorie der koagulationkinetik kolloider lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 92 (129).

³⁸ Fillela, M. and Buffle, J. (1993). Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters. *Colloids and surface - A: physicochemical and engineering aspects*, 73, 255-273.

Parmi l'ensemble de ces forces, quatre catégories se distinguent : les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, les forces de proximité et les forces de solvation. La combinaison de ces forces permet de prédire les conditions de stabilité des agrégats.

IV.3.1.1. Les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals dépendent de la structure et de la forme des nanoparticules, ainsi que de la nature du milieu environnant.

En voulant expliquer pourquoi les gaz ne suivent pas la loi générale des gaz parfaits, le physicien néerlandais J.D. Van der Waals a pris en compte l'effet des forces attractives interatomiques. Il aboutit à l'équation d'état des gaz et des liquides suivante :

$$(P + (an^2/V^2)) (V-nb) = nRT \quad (1)$$

Avec, P : la pression,
V : le volume,
T : la température,
n : le nombre de molécules dans le volume V,
R : la constante des gaz parfaits.

Le terme b est introduit pour tenir compte du volume des molécules.

Le terme an^2/V^2 est ajouté à la pression pour prendre en compte les forces attractives intermoléculaires connues sous le nom de forces de Van der Waals.

Les forces d'attraction intermoléculaires résultent des interactions entre dipôles permanents ou induits. Trois types de forces se différencient :

- les forces d'induction ou forces de Debye - Van der Waals,
- les forces d'orientation ou force de Keesom - Van der Waals,
- les forces de dispersion ou force de London - Van der Waals.

Les forces d'orientation et d'induction agissent entre molécules, dont au moins une est polaire. Elles sont d'origine électrostatique. Les forces de dispersion sont d'origine purement quantique. Elles agissent indépendamment de la polarité des molécules.

IV.3.1.2. Les forces électrostatiques

Les forces électrostatiques, ou coulombiennes, résultent de la charge superficielle des nanomatériaux. Elles peuvent être :

- interatomiques : fortes liaisons chimiques (liaison de covalence (entre atomes), liaisons d'électrovalence ou ioniques (atomes-électrons))
- intermoléculaires : liens de cohésion entre molécules (liaison hydrogène)
- des forces attractives faibles : London, Van der Waals, qui assurent la liaison générale de l'ensemble.

Une surface minérale ou organique dans un milieu polaire présente généralement une charge de surface, connue sous le nom de "double couche électronique" et qui correspond au cortège de molécules d'eau et d'ions se déplaçant avec la particule. La première couche est adhérente à la particule, et le potentiel y décroît rapidement, alors que la seconde est plus diffuse, avec une diminution plus lente du potentiel (Théorie de Stern).

La charge de surface peut avoir diverses origines :

- elle peut être due à des remplacements ioniques isomorphiques comme dans le cas des argiles (par exemple, la substitution d'ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} crée un excès de charges négatives),
- elle peut provenir de l'ionisation de groupements de surface (carboxyle, sulfate, silanol, etc.),
- elle peut être liée à l'adsorption d'ions ou de polyions sur la surface.

Pour respecter l'électro-neutralité de la solution, la charge de surface, quelle que soit son origine, est compensée soit par une accumulation de charges de signe opposé (contre-ions) soit par une déplétion de charges de même signe (co-ions) près de la surface³⁹. Loin de l'interface solide / solution, la solution reste homogène.

La description des propriétés électrostatiques de la double couche est possible en combinant l'équation de Boltzmann et l'équation de Poisson.

L'équation de Boltzmann relie la distribution des ions i à une distance x d'une surface chargée au profil de potentiel électrostatique selon :

$$\rho_{xi} = \rho_{oi} \exp(-z_i e \psi_x / kT) \quad (2)$$

Ainsi, pour décrire la répartition des co-ions et des contre-ions par rapport à une surface chargée, il suffit de connaître l'évolution du potentiel ψ_x en fonction de x .

L'équation de Poisson donne l'excès net de charge à une distance x d'une surface chargée par :

$$\sum_i z_i e \rho_{xi} = \epsilon \epsilon_0 (\delta \psi^2 / \delta x^2) \quad (3)$$

avec, respectivement, ϵ et ϵ_0 les constantes diélectriques dans le milieu eau et dans le vide ($\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Il est alors possible de relier la densité de charge et le gradient de potentiel en combinant les deux équations précédentes (2) et (3).

IV.3.1.3. Les forces de proximité

A des distances d'approche très faibles (de l'ordre de l'angström, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), les couches électroniques des atomes commencent à interagir. Cette interaction explique la non-pénétration des molécules. C'est elle qui détermine la distance maximum d'approche.

Les forces répulsives de proximité sont très importantes à des distances de l'ordre de l'Å, et totalement négligeables pour des distances plus importantes. Diverses expressions sont proposées pour représenter cette énergie d'interaction. Par exemple, l'énergie de sphère dure ("hard sphere potential") :

$$W(r) = (\sigma/r)^n, \quad n = \infty \quad (4)$$

Dans ce cas, $W(r)$ est égal à 0 si $r > \sigma$, et $W(r) = \infty$ si $r < \sigma$ où σ est le rayon atomique.

Une certaine compressibilité des couches atomiques peut être introduite en utilisant une valeur entière pour le paramètre n . Ce sont typiquement des valeurs comprises entre 9 et 16.

IV.3.1.4. Les forces de solvation

³⁹ Israelachvili, J. (1992). *Intermolecular and surface force*. Academic Press, London, 1992.

L'attraction hydratante de l'eau (molécule bipolaire) revient à détruire complètement ou partiellement (en commençant par les plus faibles) les divers liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du corps à dissoudre pour les remplacer par de nouveaux liens avec ses molécules propres, et à forger de nouvelles structures. Il se produit une véritable réaction chimique, appelée "solvatation". Une solvatation complète est une dissolution.

Le solvant ne peut plus être considéré comme un milieu continu à des distances d'approche très courtes. En effet, lorsque la distance entre deux surfaces devient comparable à la taille des molécules de solvant, l'énergie de répulsion est une fonction oscillante amortie dont la période est de l'ordre du diamètre de la molécule de solvant.

La solubilité dans l'eau dépend de la nature du corps ou tout au moins de certains de ses groupements constitutifs, qui se classent en groupements caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes.

Dans certains cas, la solvatation se produit par l'intermédiaire d'un troisième constituant, qui abaisse la tension superficielle. Pour les actions de surface, il est appelé "agent de mouillage".

Le lien côté solvant est dû au groupe hydrophile, tandis que le lien côté matière à transformer peut être un lien chimique (action des bases et acides), ou un lien de cohésion. Il se forme alors des complexes d'agrégation ou d'adsorption à caractère hydrophile.

IV.3.2. La dimension fractale

Dans les eaux naturelles, les particules présentes (minérales ou organiques) sont à l'origine de la constitution d'agrégats plus ou moins compacts.

En utilisant les notions introduites par les travaux de Mandelbrot⁴⁰, Weitz et Oliviera⁴¹ ont montré qu'il était possible de décrire les agrégats comme des objets fractals.

La masse volumique d'un agrégat $\rho(r)$, observée à l'intérieur d'une sphère de rayon r et référencée en son centre varie comme⁴² :

$$\rho(r) \approx r^{D_f-3} \quad (5)$$

D_f , la dimension fractale, est comprise entre 1 et 3 pour un objet de l'espace euclidien tridimensionnel.

Un agrégat entièrement compact aura une dimension fractale de 3 avec un volume égal à la somme des volumes des particules constitutives. Les agrégats moins denses sont caractérisés par une dimension fractale inférieure à 3.

IV.3.3. Les cinétiques d'agrégation

La première tentative de formulation d'un modèle mathématique pour appréhender les cinétiques d'agrégation revient à Smoluchowski³⁷ au début du siècle. Plus tard ce modèle fut présentée sous une forme discrétisée par Friedlander⁴³, devenant ainsi la base de nombreux travaux.

⁴⁰ Mandelbrot, B.B. (1983). *The fractal geometry of nature*.

⁴¹ Weitz, D.A. and Oliveria, M. (1984). Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical Review Letter*, 52: 1433-1436.

⁴² Hess, W., Frisch, H.L. and Klein, R. (1986). On the hydrodynamic behavior of colloidal aggregates. *Phys. B-condensed Matter*, 64: 65-67.

⁴³ Friedlander, S.K. (1977). *Smoke, dust and haze: fundamentals of aerosols behavior*. John Wiley, New York.

Dans le cas d'une agrégation irréversible, basée sur le principe de conservation de la masse, l'évolution temporelle de la concentration en nombre de particules de taille d_k , notée n_k , au sein d'une suspension hétérodispersée, s'exprime par⁴⁴ :

$$dn_k/dt = (1/2) \sum_{i+j=k} \alpha(i,j) K(i,j) n_i n_j - n_k \sum_i n_i \alpha(i,k) K(i,k) \quad (6)$$

Le premier terme représente les particules de taille k formées lors de collision entre particules de taille i et j . Ce terme correspond à un gain en particules dans la classe k .

Le second terme exprime les pertes de la classe k dues aux collisions de ses particules avec des particules d'une autre taille.

Le paramètre α est le facteur d'efficacité des chocs ("sticking coefficient"). Il est supposé égal à 1 dans la formulation originelle de Smoluchowski. Il représente le pourcentage de chocs efficaces.

La structure des agrégats conditionne l'écoulement autour et dans les agrégats⁴⁵ et influence les fréquences de chocs⁴⁶.

Deux phénomènes de transport régissent l'agrégation:

- l'agrégation péri-cinétique liée à la diffusion brownienne (agitation thermique) qui n'intervient que pour les particules dont la taille est inférieure au micron,
- l'agrégation ortho-cinétique liée à l'énergie dissipée. Son efficacité est fonction du gradient de vitesse qui agit sur la probabilité de rencontre des particules, que le régime d'écoulement soit laminaire ou turbulent.

Le coefficient cinétique $K(i,j)$ représente la fréquence de collision entre agrégats de diamètre d_i et d_j . Il peut résulter de deux mécanismes dans le cas présent : diffusion brownienne ($K_B(i,j)$) et écoulement laminaire cisailé ($K_{sh}(i,j)$).

Des expressions de la fréquence de collision sont proposées par Smoluchowski dans le cas du mouvement brownien, qui correspond à l'ensemble des mouvements désordonnés dont est animée une très petite particule (1Å-1µm) par suite des chocs qu'elle reçoit de la part des molécules du liquide environnant et de l'écoulement cisailé :

$$K_B(i,j) = (2/3) (kT/\mu) (d_i+d_j)^2 / (d_i d_j) \quad (7)$$

$$K_{sh}(i,j) = (1/6) (d_i+d_j)^3 G \quad (8)$$

où k = constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

μ = viscosité dynamique du fluide ($\text{m}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$)

T = température absolue (K)

G = gradient de vitesse (s^{-1})

⁴⁴ Wiesner, M.R. (1985). *Optimal water treatment plant configuration: effects of raw water characteristics*. Ph.D. dissertation, John Hopkins University, Baltimore.

⁴⁵ Veerapaneni, S. and Wiesner, M.R. (1996). Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177: 45-57.

⁴⁶ Li, X. and Logan, B.E. (1997). Collision frequency between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid. *Enviro. Sci. Technol.*, 31: 1237-1242.

Li, X. and Logan, B.E. (1997). Collision frequency of fractal aggregates with small particles by differential sedimentation. *Enviro. Sci. Technol.*, 31: 1229-1236.

Serra, T. and Logan, B.E. (1999). Collision frequencies of fractal bacteria aggregates with small particles in a shear fluid. *Enviro. Sci. Technol.*, 33: 2247-2251.

L'équation (8) est valable pour l'agrégation de particules plus petites que l'échelle de Kolmogorov η , micro-échelle de la turbulence, indicative de la taille des petits tourbillons qui sont à l'origine de la dissipation de l'énergie cinétique : $10^{-2} < \eta \approx (v^3 / \tau)^{1/4} < 10^{-1}$ mm, τ = taux de dissipation par unité de masse.

Si ces deux mécanismes de collision entre particules sont supposés indépendants, la fréquence de choc $K(i,j)$ peut être calculée comme étant la somme des équations (7) et (8) :

$$K(i,j) = K_B(i,j) + K_{sh}(i,j) \quad (9)$$

IV.3.3.1. Agrégation brownienne

Pendant les stades initiaux d'une agrégation brownienne au sein d'une solution monodispersée ($d_i \approx d_j$), la valeur de $K_B(i,j)$ peut être approchée par :

$$K_B(i,j) = 8kT/3\mu \quad (10)$$

Cette approximation permet d'écrire la variation temporelle du nombre total d'agrégats $N(t)$ ⁴⁷ :

$$dN(t)/dt = - (4kT/3\mu) N(t)^2 \quad (11)$$

Soit, en intégrant : $1/N(t) - 1/N(0) = (4kT/3\mu) t$ (12)

Une distribution de taille sous forme de loi géométrique, valable uniquement dans les stades initiaux de l'agrégation, peut se substituer à l'équation (12) :

$$n_k(t)/N(t) = (1-p)p^{k-1} \quad (13)$$

où $p = (t/\tau)(1+t/\tau)$ et $\tau = 3\mu/\alpha_B 4k T N(0)$.

Cette formulation permet de faire apparaître α_B , le coefficient d'efficacité des chocs dans le cas d'agrégations browniennes.

IV.3.3.2. Agitation hydrodynamique laminaire

Dans le cas d'un écoulement cisailé en régime laminaire, la variation temporelle du nombre total d'agrégats suit une loi similaire, de la forme :

$$dN(t)/dt = - K_{sh} N(t)^2 = - (16/3) \alpha_{sh} (r_0)^3 G N(t)^2 \quad (14)$$

L'approximation obtenue pour α_{sh} est celle proposée par Van de Ven et Mason⁴⁸ :

$$\alpha_{sh} = (C_A)^{0.18} \quad (15)$$

⁴⁷ Adachi, Y. (1995). Dynamic aspects of coagulation and flocculation. *Advances in colloid and interface science*, 56: 1-31.

⁴⁸ Van de Ven, T.G. and Mason, S.G. (1977). The microrheology of colloidal suspension. *Colloid Polymer Sci.*, 255: 468-479.

avec $10^{-5} < C_A = A/36\pi\mu G(r_0)^3 < 10^{-1}$, A est la constante de Hamaker. Elle dépend de la nature des phases liquide et minérale en contact.

Après intégration, l'équation (14) devient :

$$1/N(t) - 1/N(0) = (16/3) \alpha_{sh} (r_0)^3 G t \quad (16)$$

L'analyse de résultats expérimentaux effectuée par certains auteurs⁴⁹ montre néanmoins que la loi proposée en (14) est susceptible de s'appliquer à l'ensemble d'une expérience et non pas uniquement aux stades initiaux de celle-ci. Le coefficient K_{sh} est dans ce cas réellement indépendant de la taille des particules.

Que le mouvement soit brownien ou l'écoulement laminaire, à G et r_0 constants, il existe une relation linéaire entre $1/N(t)$ et t. La pente des courbes $1/N(t) - 1/N(0) = f(t)$ est représentative de l'efficacité des chocs (α_B, α_{sh}), donc de la probabilité à former des agrégats.

IV.4. Etat actuel des connaissances et perspectives de recherche

Pour réussir à purifier les nanotubes, c'est-à-dire à les séparer des autres particules produites au moment de leur fabrication, une des solutions trouvées est de les "laver" avec un agent tensio-actif. Les molécules du tensio-actif contribuent à individualiser les nanoparticules et à les maintenir en suspension dans le solvant.

De plus une augmentation de la concentration du tensio-actif fait s'agglomérer les nanotubes, alors qu'elle laisse dispersées les nanoparticules. Ce tri par taille permet d'obtenir des échantillons de nanotubes purs en quantité macroscopique.

La production de quantités significatives de nanomatériaux anthropiques engendre inévitablement l'introduction de ces composés dans l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Le devenir, la persistance, les voies d'exposition, et les interactions avec d'autres espèces chimiques sont les problèmes principaux à traiter.

Etudier les propriétés et le comportement de matériaux d'origine anthropique, comme les nanotubes de carbone, en présence de nanoparticules couramment présentes dans les eaux de surface correspond à la démarche scientifique envisagée.

Les modes possibles de transport et de transformation de ces nanoparticules sont nombreux. Les trois principaux sont la bio-accumulation, le déplacement et les processus d'agrégation, les interactions et l'adsorption avec des composés-cibles.

Pour procéder à l'étude et à la réalisation de modèles numériques simulant, à l'échelle moléculaire, l'interaction des nanotubes de carbone avec le milieu aqueux, plusieurs approches sont envisageables et différents paramètres sont à prendre en considération.

Ceci nécessite de tenir compte à la fois de la chimie des nanoparticules et de la mécanique des fluides en définissant comment la composition des nanoparticules, leur morphologie, taille et chimie de surface influencent leur agrégation et leur déplacement dans les eaux de surface.

IV.4.1. Comportement chimique

⁴⁹ Lee, K.W. and Chen, H. (1983). *Aerosols Sci. Technol.*, 3: 327.

En ce qui concerne les processus de sorption / désorption qui affectent les transports simples de contaminants, de nombreuses études ont été réalisées ces dernières années sur leur transport par l'intermédiaire de colloïdes sub-microniques⁵⁰.

Cependant, beaucoup de représentations sont à même de suggérer que la contribution des nanoparticules dans les réactions environnementales, est tout à fait différente. Leur petite taille favorise davantage un transport par diffusion et leur grande surface spécifique induit inévitablement une importante surface de contact avec la phase liquide.

IV.4.1.1. Association avec des composés chimiques

De part leur composition moléculaire, les nanotubes de carbone sont non-polaires et se comportent comme des composés hydrophobes (insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants), constituant ainsi des cibles privilégiées pour l'adsorption de la plupart des polluants organiques.

Cependant, un changement des propriétés de surface des nanotubes, soit en les recouvrant par une couche de polymères, soit par association de groupes fonctionnels, peut substantiellement modifier leur capacité à se lier à des composés organiques.

De plus, leur forme allongée permet de les disperser par la sonication, et d'obtenir des nanotubes solvatés en solution aqueuse comme des colloïdes. Kirschner⁵¹ a montré que, pour des échantillons extrêmement dilués, les nanotubes sont si dispersés qu'ils peuvent être considérés comme complètement dissous.

Aussi, les modèles traditionnels pour les phases en solution avec des surfaces colloïdales chargées s'avèrent mal adaptés pour décrire un système où l'échelle spatiale des interactions ioniques est similaire à celle de la taille des particules.

Beaucoup plus important, la surface des nanostructures abordées ici diffère de manière significative des particules colloïdales polycristallines. En particulier, les nanocristaux comme les nanotubes de carbone sont des cristaux simples qui, alors qu'ils possèdent une superficie de surface élevée, ont quelques défauts cristallins.

Hunter⁵² a trouvé que les défauts sur les gros minéraux colloïdaux influencent le caractère hydrophile et la détermination des courbes d'hystérésis d'adsorption. Les méthodologies adaptées à ces précédents résultats peuvent être mises en oeuvre afin de tester l'hypothèse que la nature d'un monocristal de nanostructures sélectionnées permet l'obtention de cycles d'hystérésis réduits dus à des réactivités modifiées par les contaminants.

Après avoir préalablement étudié l'impact des nanoparticules sur la chimie de polluants en solution homogène, des colloïdes modèles sélectionnés et connus, sédiments et sols peuvent être ajoutés aux systèmes expérimentaux pour déterminer si la réactivité des nanoparticules est modifiée. Les contaminants environnementaux incluraient des composants organiques hydrophobes représentatifs, des surfactants ioniques et non-ioniques, des cations métalliques.

Des mesures par dispersion de la lumière laser multi-angle peuvent être faites pour quantifier la structure des agrégats et leur cinétique d'agrégation.

La densité de charge surfacique, la morphologie des particules nanoscopiques, et les structures chimiques de nanoparticules naturelles échantillonnées dans les eaux de surface sont aussi à étudier. L'utilisation de méthodologies, développées antérieurement par Wiesner et Bottero, pour isoler et

⁵⁰ Grout, H., Wiesner, M.R. and Bottero, J.-Y. (1999). Analysis of colloidal phases in urban stormwater runoff. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 831-839.

⁵¹ Kirschner, A.N., Erlanger, B.F. and Wilson, S.R. (2000). *A biosensor for fullerenes and carbon nanotubes*. Special Conference Issue of The Eighth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, November 3-5, 2000, Bethesda, Maryland - <http://www.foresight.org/conferences>

⁵² Hunter, M.A., Kan, A.T. and Tomson, M.B. (1996). Development of a surrogate sediment to study the mechanisms responsible for adsorption/desorption hysteresis. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2278-2285.

caractériser les particules de taille nanométrique présentes sous la forme d'assemblages complexes dans les rivières, les lacs et les rejets urbains sont envisagées.

Ces nanoparticules d'origine naturelle seront soumises pour les processus d'agrégation et de transport à un protocole expérimental similaire à celui utilisé pour les nanomatériaux d'origine anthropique.

IV.4.1.2. Influence de la matière organique

Un autre point abordable concerne les processus d'agrégation organo-minérale.

La chimie de surface des nanoparticules relâchées dans les environnements aquatiques est rapidement modifiée par l'adsorption de matière organique naturellement présente dans les eaux de surface.

Les phénomènes d'adsorption et d'hétéro-agrégation de la matière organique avec les nanoparticules agissent sur les propriétés de stabilité et de solvation des nanoparticules et influencent le transport.

En prenant modèle sur les stratégies de solvation en cours, les effets des agents surfaciques couvrant sur la propension de nanoparticules à se déposer et/ou à s'agréger dans les systèmes naturels peuvent être abordés.

Par exemple, il est fort probable que les fractions polysaccharides, de grande taille, diminuent la stabilité des nanoparticules, alors que les fractions de poids moléculaire plus faible favoriseraient leur stabilité.

De plus, une approche modélisation des systèmes prenant en compte les différentes échelles ("multi-scale modeling"), décrivant le transport, la transformation et le devenir des nanoparticules dans l'environnement est envisagée.

IV.4.2. Comportement dynamique

IV.4.2.1. Hydrophobicité

La dimension de certaines impuretés que contiennent les eaux de surface, sous les trois états solide, liquide et gazeux correspondent à celle d'une particule isolée ou celle d'un amas structuré. Le degré d'hydrophobicité des impuretés joue un rôle important dans ces structures.

Pour aborder la théorie des surfaces hydrophobes, il serait nécessaire de caractériser, par exemple, le maintien d'une goutte d'eau sur une surface plane de graphite puis de transposer au comportement d'une goutte déposée sur un ensemble de nanotubes de carbone.

Il s'avèrerait également intéressant d'étudier le comportement d'un nanotube pénétrant une surface libre, les oscillations générées et le mouvement d'une "goutte" d'eau se déplaçant au sein même d'un nanotube. En faisant abstraction de tout mouvement propre au fluide d'immersion, cela nécessiterait de déterminer, entre autres, les forces de friction exercées sur la goutte, les angles de contact statiques et dynamiques et les équations régissant le mouvement de la goutte dans le nanotube.

IV.4.2.2. Anisotropie

La modélisation des interactions entre particules doit prendre en compte les cinétiques de collision des nanoparticules, mais aussi l'influence de l'orientation des nanotubes sur le régime des écoulements.

Comme les nanotubes de carbone sont fortement anisotropiques et virtuellement rigides, ils sont supposés s'orienter préférentiellement dans les écoulements dès que le gradient de vitesse dépasse une valeur critique, adoptant un comportement similaire aux polymères en forme de batonnets rigides⁵³.

D'une part, la fonction de distribution anisotrope obtenue doit être prise en compte pour modéliser le transport des nanotubes dispersés dans les solvants en mouvement et, d'autre part, la dynamique brownienne pour simuler le comportement des solutions semi-diluées de nanotubes dans les écoulements fluides. Ces simulations feraient appel à des expériences antérieures concernant les polymères semi-flexibles⁵⁴, le challenge supplémentaire étant de modéliser de manière réaliste les agrégations particules / particules induites par les interactions de Van der Waals qui se répartissent sur toute la longueur des nanotubes.

Les méthodes pour étudier le transport particulaire et les phénomènes d'agrégation de particules sub-microniques, sous des conditions d'écoulement rigoureusement contrôlées, sont appliquées depuis plusieurs dizaines d'années par Wiesner et d'autres chercheurs. Dans un premier temps, les expériences d'agrégation seraient réalisées en régime laminaire (Equations de Navier Stokes au premier ordre).

⁵³ Doi, M. and Edwards, S.F. (1986). *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, Oxford.

⁵⁴ Pasquali, M., Shankar, V. and Morse, D.C. (submitted). Viscoelasticity of dilute solutions of semi-flexible polymers. *Phys. Rev. Lett.*

V. CONCLUSIONS

Les avancées scientifiques confirment que les nanotechnologies apportent une révolution dans les domaines de l'électronique, des matériaux, de la médecine ou encore de l'énergie. La thématique "nanostructures de carbone", une famille de matériaux du 21^{ème} siècle, est en pleine émergence.

Les Etats-Unis ayant récemment récupéré la place de leader mondial pour les nanotechnologies, ceci a accéléré les décisions afin de porter les recherches dans ces domaines au niveau national et de rendre plus efficaces les dépenses en matière de Recherche et Développement .

Les nanotubes de carbone ont été découverts au début des années 1990, dans la foulée de la découverte des fullérènes. Il s'est rapidement avéré qu'ils avaient des propriétés physiques, chimiques, électriques et catalytiques très intéressantes.

Il reste toutefois un point sombre au tableau, celui de la production en masse de ces matériaux. Ce rapport s'inscrit dans cette problématique. Il traite des processus physico-chimiques et organo-minéraux pouvant affecter les nanotubes de carbone dans l'environnement "eaux de surface". Le point est fait sur l'état actuel des connaissances et plusieurs perspectives de recherche envisageables sont proposées.

La part des phénomènes d'agrégation et leur rôle dans le comportement de ces particules anthropiques de taille nanométrique au sein d'un tel milieu résultent de propriétés chimiques et physiques à très petite échelle.

Pour procéder à l'étude et à la réalisation de modèles numériques simulant, à la dimension moléculaire, l'interaction des nanotubes de carbone avec le milieu aqueux, il est nécessaire de tenir compte à la fois de la chimie des nanoparticules, de leur réactivité, de la dimension fractale des agrégats et de la mécanique des fluides, en définissant comment la composition des nanoparticules (association de groupes fonctionnels), leur morphologie (forme anisotrope), la chimie de surface (comportement hydrophobe), les distributions de taille (matières en suspension), la présence de matière organique et de contaminants (composés organiques, métaux lourds) influencent leur agrégation et leur déplacement dans les eaux de surface (fréquences de collisions, conditions hydrodynamiques de mélange, régime d'écoulement).

Plusieurs approches sont envisageables et différents paramètres sont à prendre en considération. Cependant, beaucoup de représentations sont à même de suggérer que la contribution des nanoparticules dans les réactions environnementales diffère des résultats acquis antérieurement sur les colloïdes sub-microniques. La taille nanométrique des éléments favorise davantage un transport par diffusion et leur grande surface spécifique induit une importante surface de contact avec la phase liquide. Le challenge à accomplir est de réussir à modéliser de manière réaliste l'ensemble de ces processus.