

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Sétif 1  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés  
**MEMOIRE DE MASTER**

**DOMAINE:** Sciences et Techniques

**FILIÈRE:** Génie des Procédés

**OPTION :** Génie Chimique

Thème :

***Réduction du 4-Nitrophénol par un  
catalyseur à base d'or supporté sur argile***

Présenté Par : MEDJDOUB Nafissa

Encadré Par : F. AMMARI

Date de soutenance:

22/06/2014

**Jury de Soutenance:**

Président:	M. BOUTAHALA	Professeur	U.Sétif-1-
Encadreur:	F. AMMARI	M.C.A	U.Sétif-1-
Examineur:	F. DJARBOUA	M.C.A	U.Sétif-1-

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A **mes parents** .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler.*

*Que dieu leur procure  
bonne santé et longue vie.*

*A mon frère: **AHMED Abd Arrahmen.***

*A **mes cousines SARA , Manel et NADA***

*A **mes grands-parents** et à toute ma famille*

*A **mes chères amis Imane et Imen,***

*A **Sofien ;Fatiha, Sihem** Et toute les étudiantes de  
Génie chimique*

*Et a tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour  
que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

## *Remerciements*

*Avant tout, je remercie **ALLAH** de m'avoir donné la force physique et morale pour accomplir ce travail*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université SETIF-1.*

*Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Madame **F.AMMARI**. Je peux maintenant lui dire qu'elle a été ma joie de préparer ce mémoire sous sa direction. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention particulière et son soutien moral.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur **M. BOUTAHALA**, qui me fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je tiens à témoigner aussi ma reconnaissance à **Ms F.DJARBOUA** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.*

*Nafissa*

## SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE : .....	1
-------------------------------	---

### Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Généralité sur l'or: .....	3
I.1.1.Propriétés physico-chimiques de l'or métal .....	4
I.1.2. Les Nanoparticules d'or (NP).....	5
I.2. Méthodes de préparation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or: .....	6
I.2.1. Synthèses par méthodes chimiques : .....	6
a) Généralités : .....	6
b) Synthèse de Brust : .....	6
I.2.2.Synthèses par méthodes physiques : .....	7
□ Déposition par impulsion laser .....	7
I.3.Les argiles : .....	7
I.3.1.Généralité et définition : .....	7
□ <b>La montmorillonite</b> : .....	8
I.3.2 Structure : .....	8
I.3.3.L'activation des argiles.....	9
I.4.Les nitrophénols : .....	10
I.4.1. Le para-nitrophénols (4-nitrophénol) : .....	10
I.4.2.Réduction catalytique du 4-nitrophénol : .....	11
I.5. But de travail : .....	12

### Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Elaboration de nanoparticules d'or stabilisées par montmorillonite: .....	14
II.1.1. Préparation de la montmorillonite activée: .....	14
II.1.1.1.Purification de la montmorillonite : .....	14
II.1.1.2.Préparation d'une montmorillonite homoionique « sodique » : .....	15

II.1.1.3.Activation de la montmorillonite sodique : .....	15
II.1.2. Méthode de préparation des catalyseurs : .....	16
II.2. Réduction de 4-nitrophénol : .....	17
II.3. Méthodes de caractérisation : .....	18
II.3.1.Spectroscopie UV-Visible : .....	18
II.3.2.Diffraction des rayons X (D.R.X.) : .....	19
II.3.3. Spectrométrie infrarouge.....	20
II.3.4. Mesure de l'aire spécifique et du volume poreux (BET) : .....	20
II.3.5.Microscopie électronique à transmission (M.E.T) : .....	21
Chapitre III: Résultats de caractérisation physico-chimiques et de réactivité catalytique des Catalyseurs	
III.1. Caractérisation de la montmorillonite:.....	23
III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF : .....	23
III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	25
III.1.3 Mesure de surface spécifique et du volume poreux.....	26
III.2. Caractérisation des catalyseurs Au/montmorillonite: .....	29
III.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible : .....	29
III.2.2 Diffraction de rayons-X (DRX) : .....	32
III.2.3. Mesure de surface spécifique BET : .....	38
III.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET) : .....	41
III.3. Test catalytique des catalyseurs dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol : .....	45
III.3.1. Evolution de l'activité du catalyseur en fonction de la durée d'activation de la MMT : .....	46
III.3.2. Evolution de l'activité du catalyseur en fonction du pourcentage d'or : .....	49
temps de disparitions complète du 4-NP.....	49
III.3.3. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation : .....	51

## Chapitre IV : Discussion générale et conclusion

Discussion générale et Conclusion :.....	53
--	----

## Listes des figures :

<b>Figure I.1 :</b> La coupe de Lycurgus (a) en lumière réfléchie, (b) en lumière transmise...	3
<b>Figure I.2 :</b> synthèse de nanoparticules d'or par la voie $\text{NaBH}_4$ .....	7
<b>Figure I.3 :</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite .....	8
<b>Figure I.4:</b> Mécanisme d'acidification.....	10
<b>Figure I.5 :</b> Structure chimique du 4-nitrophénol.....	11
<b>Figure I.6 :</b> Schéma de la réduction catalytique de 4-nitrophénol de 4-aminophénol par $\text{NaBH}_4$ sur la surface métallique.....	12
<b>Figure II.1 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysée par les nanoparticules d'or.....	17
<b>Figure III.1 :</b> spectre IR de la montmorillonite sodique et activée.....	24
<b>Figure III.2.a :</b> Diffractogramme des rayons X pour la montmorillonite sodique et activée 1h, 2h ou 4h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $0^\circ$ et $80^\circ$ .....	26
<b>Figure III.2.b :</b> Diffractogramme des rayons X pour la montmorillonite sodique et activée 1h, 2h ou 4h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $10^\circ$ et $80^\circ$ .....	26
<b>Figure III.3 :</b> l'isotherme d'adsorption désorption de MNTA1h.....	28
<b>Figure III.4 :</b> l'isotherme d'adsorption désorption de MNTA2h.....	28
<b>Figure III. 5 :</b> Spectre UV-visible typique du précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en solution en présence de $\text{NaBH}_4$ (après réduction).....	30
<b>Figure III.6 :</b> Spectre UV-visible de l' $\text{Au}^0$ du catalyseur 2AuMNTA2h en suspension après 15 min 30min et 60min de réduction + imprégnation.....	31
<b>Figure III.7 :</b> Spectre UV-visible de l' $\text{Au}^0$ du catalyseur 2AuMNTA4h en suspension après 30min et 60min de réduction + imprégnation.....	31
<b>Figure III.8 :</b> Spectre UV-visible de l' $\text{Au}^0$ du catalyseur 5AuMNTA2h en suspension après 30, 45 et 60min de réduction + imprégnation.....	32
<b>Figure III.9.a :</b> Diffractogramme des rayons X pour la montmorillonite activée 2h et le catalyseur 2AuMNTA2h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $10^\circ$ et $80^\circ$ .....	33

<b>Figure III.9.b :</b> Diffractogramme des rayons X pour la MNTA2h et le catalyseur 2AuMMTA2h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $33^\circ$ et $40^\circ$ .....	33
<b>Figure III.10.a :</b> Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa, 2AuMMTA1h et 2AuMMTA4h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $30^\circ$ et $80^\circ$ .....	34
<b>Figure III.10.b :</b> Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa, 2AuMMTA1h et 2AuMMTA4h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $33^\circ$ et $40^\circ$ .....	34
<b>Figure III.11.a :</b> Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa et 5AuMMTNa dans le domaine de $2\theta$ compris entre $10^\circ$ et $80^\circ$ .....	35
<b>Figure III.11.b :</b> Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa et 5AuMMTNa dans le domaine de $2\theta$ compris entre $33^\circ$ et $40^\circ$ .....	36
<b>Figure III.12.a :</b> Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTA2h et 5AuMMTA2h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $10^\circ$ et $80^\circ$ .....	36
<b>Figure III.12.b :</b> Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTA2H et 5AuMMTA2h dans le domaine de $2\theta$ compris entre $33^\circ$ et $40^\circ$ .....	37
<b>Figure III.14 :</b> Les Isothermes d'adsorption désorption de catalyseur 2AuMMTA1h.....	39
<b>Figure III.15 :</b> L'Isotherme d'adsorption désorption catalyseur 2AuMMTA2h.....	40
<b>Figure III.16 :</b> Clichés de MET pour le catalyseur 2AuMMTA2h.....	44
<b>Figure III.17 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium par la montmorillonite activée 2h seul.....	46
<b>Figure III.18 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysée par le <b>2AuMMTNa</b> .....	47
<b>Figure III.19 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-nitrophénol par le $\text{NaBH}_4$ catalysée par le <b>2Au MMTA2h</b> .....	47
<b>Figure III.20 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-NP par le $\text{NaBH}_4$ catalysée par le <b>2Au MMTA4h</b> .....	48
<b>Figure III.21 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-NP par le $\text{NaBH}_4$ catalysée par le 2AuMMTNa et 5AuMMTNa.....	49
<b>Figure III.22 :</b> Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-NP par le $\text{NaBH}_4$ catalysée par le <b>2AuMMTA2h</b> et <b>5AuMMTA2h</b> . ....	50



<b>Figure III.23 :</b> la représentation linéaire de $\ln(C/C_0)=f(t)$ . ....	51
<b>FigureIII.24 :</b> Diagramme d'Arrhenius des constantes de vitesse de la réduction du p-NP par $\text{NaBH}_4$ en présence deAuNPs.....	52

**Liste des tableaux :**

<b>Tableau I.1 :</b> Quelques propriétés physico-chimiques de l'or.....	5
<b>Tableau I.2 :</b> Propriétés physico-chimiques du P-NP.....	13
<b>Tableau II.1 :</b> Analyse chimique de l'argile brute.....	14
<b>Tableau II.2:</b> Liste des catalyseurs préparés.....	16
<b>Tableau III.1:</b> Quelques bandes d'absorption caractéristiques de la montmorillonite.....	23
<b>Tableau III.2:</b> Surface spécifique et diamètre moyen de pore de la montmorillonite.....	27
<b>Tableau III.3 :</b> Tailles de particules des catalyseurs 2%Au/montmorillonite.....	35
<b>Tableau III.4 :</b> Effet de l'augmentation du pourcentage d'or sur la taille des particules....	37
<b>Tableau III.5:</b> Surface spécifique.....	38
<b>Tableau III.6 :</b> Effet de durée d'activation sur la durée de la réaction.....	48
<b>Tableau III.7 :</b> évaluation de la réduction de 4-NP en fonction de la durée d'activation...	49

## INTRODUCTION GENERALE :

Les nanotechnologies et nanosciences reçoivent aujourd'hui toute l'attention d'un grand nombre de chercheurs. Elles couvrent en effet des domaines extrêmement variés tels que la science des matériaux, les cosmétiques, la microélectronique, la médecine, la chimie, etc. Elles élaborent de nouveaux matériaux, les nanomatériaux, dont une dimension au moins est de l'ordre du nanomètre, pour obtenir de nouvelles propriétés (optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, etc.). Ainsi, les nanosciences exploitent-elles des phénomènes nouveaux qui n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

En catalyse, les nanomatériaux sont déjà très largement développés d'abord pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, puis pour des applications catalytiques courantes (pots catalytiques, réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrogénation et réaction d'oxydation des hydrocarbures

L'or a été considéré comme inactif et il a été le métal noble le moins utilisé en catalyse homogène et hétérogène. Peu à peu les catalyseurs à base d'or apparaissent en catalyse homogène dans l'oxydation sélective d'alcool d'amine en acides aminés ou dans la synthèse d'arènes. Après la découverte de Haruta et al. [1] montrant que les nanoparticules d'or supportées possédaient des propriétés extraordinaires pour la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone (CO). Le nombre de publications dans le domaine de la catalyse hétérogène sur l'or a considérablement augmenté. Cependant, le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle.

Une fois formées, les nanoparticules présentent l'inconvénient majeur de s'agréger lorsqu'elles sont en solution, du fait des interactions qui existent entre elles. Pour empêcher cette agglomération la présence d'un agent stabilisant localisé à leur surface est donc nécessaire. Cet agent stabilisant peut être présent dès l'étape de formation des nanoparticules, afin de contrôler leur taille et leur forme, ou être ajouté à posteriori de la synthèse. L'obtention de nanoparticules d'or donc n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter. La préparation de catalyseurs performants nécessite donc le contrôle de nombreux paramètres.

Le 4-nitrophénol ou p-nitrophénol (p-NP) est l'un des polluants dangereux rencontrés dans les effluents d'industrie chimique, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et

## INTRODUCTION GENERALE

---

les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Sa réduction catalytique en p-aminophénol (p-AP) en utilisant le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) est une réaction du plus grand intérêt dans le domaine de l'industrie plastique et biomédicale [2, 3]. Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été réalisés pour trouver le procédé performant pour la dégradation du 4-nitrophénol.

Nous avons choisi d'étudier la réaction de réduction catalytique du 4-nitrophénol par des catalyseurs à base de nanoparticules d'or car elle représente un enjeu industriel, elle est largement utilisée dans le domaine pharmaceutique car c'est notamment l'une des étapes de la synthèse du paracétamol. De plus, elle est facile à mettre en œuvre et peut être catalysée par des nanoparticules d'or. En plus cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules d'or.

Dans l'étude bibliographique, nous présentons premièrement des généralités sur l'or et ces propriétés physico chimiques ensuite les différentes méthodes de préparations des catalyseurs à base nanoparticules d'or sont exposées. Enfin les principaux travaux qui traitent les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or dans différentes réactions dans le domaine de la catalyse hétérogène et spécialement celle de la réduction de 4-nitrophénol sont regroupés.

### I.1.Généralité sur l'or:

L'or a depuis toujours fasciné les hommes. Par son aspect jaune et brillant, sa rareté et sa maniabilité, il a toujours fait l'objet de convoitise. L'Histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours.

La synthèse de solutions colloïdales de métaux nobles est connue depuis l'antiquité romaine. On les utilisait par exemple pour colorer les verres et les vitraux. L'une des pièces les plus connues est la coupe de Lycurgus datant du IV<sup>e</sup> siècle après JC (figure 1). On sait aujourd'hui que le verre qui la compose contient des nanoparticules d'or et d'argent, ce qui lui confère la caractéristique particulière d'être verte quand elle est éclairée en réflexion et d'être rouge quand elle est éclairée en transmission.



Figure 1 - La Coupe de Lycurgus (a) en lumière réfléchie, (b) en lumière transmise.

**Figure I.1 :** La coupe de Lycurgus (a) en lumière réfléchie, (b) en lumière transmise

C'est en 1857, que Michael Faraday synthétise la première solution de nanoparticules d'or pur. Il explique alors de manière empirique comment les nanoparticules métalliques modifient la couleur des vitraux [4]. Il faut attendre 1908 pour que G. Mie [5] et P. Lilienfeld [6] élabore une théorie qui explique la couleur des vitraux en fonction de la taille

## Etude Bibliographique :

---

des nanoparticules. Aujourd'hui les nanoparticules d'or sont toujours utilisées pour colorer certains verres.

Depuis le début des années 90 on assiste à une véritable « ruée vers les nanoparticules d'or ». Le nombre de publications concernant les études sur les nanoparticules d'or connaît une montée exponentielle

À l'état naturel, l'or se trouve sous forme métallique soit pur, soit sous forme d'alliages, généralement avec l'argent. Il est largement dispersé et les minerais aurifères n'en contiennent que de très faibles quantités dans l'univers. [7]

### **I.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'or métal**

L'or est un métal relativement mou, présentant une grande conductivité thermique et électrique. Il est le plus malléable et ductile des métaux. De tous les métaux, l'or est le moins électropositif. C'est là une conséquence de la stabilité de l'électron 6s qui est fortement lié au noyau, il en résulte une faible activité chimique, l'or ne réagissant qu'avec des systèmes oxydants ou lorsque des ligands fortement donneurs permettent la formation de complexes peu dissociés. Cette propriété explique que l'or ne se rencontre pas sous forme de composés ioniques. Comme tous les métaux précieux, l'or a une nette tendance à former des composés covalents. Ses ions sont hydratés en solution aqueuse.

Les états d'oxydation de l'or sont Au(V), Au(III) et Au(I). Au(III) est l'état le plus commun des composés de l'or.

La masse atomique de l'or est de  $196,9655 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa masse volumique de  $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ . C'est un élément de la période 6 et appartient au groupe 11 du tableau périodique des éléments. Plus généralement, les éléments de ce groupe (l'argent et le cuivre en particulier) font partie des métaux de transition. Le numéro atomique de l'or est 79 ce qui signifie qu'il possède 79 protons dans son noyau. L'or possède donc 79 électrons répartis autour du noyau suivant la configuration électronique suivante :  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$  (tableau 1). Ceci signifie que l'orbitale 5d de l'or est complètement remplie et qu'il possède un unique électron sur son orbital 6s.

On peut citer quelque propriété dans le tableau suivant :

**Tableau I.1 :** Quelques propriétés physico-chimiques de l'or

<i>Au</i>	
Numéro atomique	79
Masse atomique	196.9665
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Structure	fcc
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm <sup>-3</sup> )	19,32
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Enthalpie de sublimation (kJ mol <sup>-1</sup> )	343 ± 11
Première énergie d'ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	890

### I.1.2. Les Nanoparticules d'or (NP)

Au niveau électronique, la principale différence entre un métal à l'état massif et une nanoparticule métallique, outre la taille, est le confinement électronique imposé par l'échelle nanométrique même. Ce confinement a pour conséquence une amplification de l'absorption ainsi que l'apparition d'une résonance. Cette résonance, appelée plasmon de surface, est identifiée dans le spectre d'absorption par une bande : la bande plasmon. La position spectrale et la largeur de cette bande dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement diélectrique dans lequel se trouvent les nano particules [8].

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. La position de la résonance du plasmon est déterminée suivant les dimensions des nanoparticules.

### **I.2. Méthodes de préparation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or:**

#### **I.2.1. Synthèses par méthodes chimiques :**

##### **a) Généralités :**

Michael Faraday a été le premier à étudier la formation de colloïdes [9]. La méthode qu'il utilisait était basée sur la réduction d'ions  $\text{AuCl}_4^-$  par un agent phosphoré. Depuis ces travaux, nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules d'or décrites utilisant différents types de réducteurs et conduisant à des tailles et des morphologies différentes. Cette réduction aisée d'Au (III) ou Au (I) sous forme de sels en Au (0) par différents types de réducteurs est due au fait que l'or est le plus électronégatif des métaux de transition.

Les différentes méthodes de synthèse de colloïdes d'or sont basées sur le contrôle de la réduction de l'Au (III) en Au (0). Ces méthodes utilisent généralement l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) mais varient considérablement dans la nature du réducteur, l'ordre de l'addition des réactifs, les paramètres physiques (concentration, température et vitesse d'agitation), et bien sûr la taille finale des nanoparticules.

De nombreuses méthodes de synthèse ont été élaborées en faisant varier la nature de sel d'or et surtout celle du réducteur employé. Parmi ces méthodes, nombreuses sont celles qui ont mené à des nanoparticules instables ou des protocoles complexes qui ont limité leur développement et leurs applications. La méthode de Brust développée en 1994 marque une véritable révolution dans la synthèse de nanoparticules d'or avec l'obtention de nanoparticules stables et redispersables par un protocole simple de mise en œuvre.

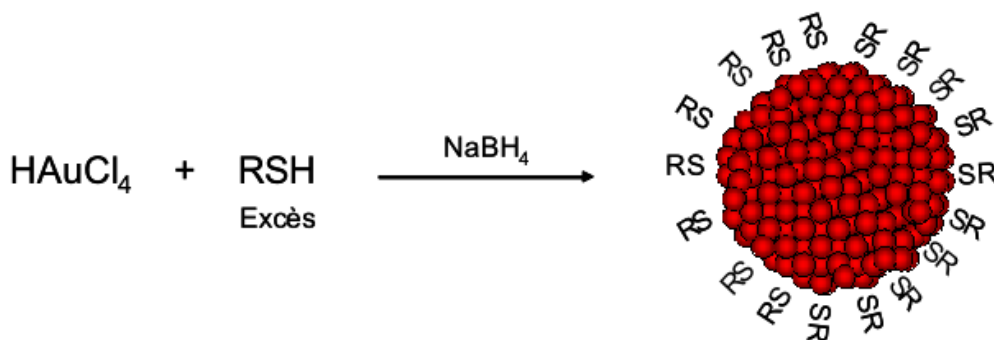
##### **b) Synthèse de Brust :**

La méthode de Brust développée en 1994 [10] marque une véritable révolution dans la synthèse de nanoparticules d'or avec l'obtention de nanoparticules stables et redispersables par un protocole simple de mise en œuvre.

Cette méthode est basée sur la réduction d'un sel d'or mais de très vite empêcher l'agrégation de ces nanocristaux par des ligands formant une couche moléculaire protectrice solidement fixée (liaisons covalentes avec l'or). La synthèse repose sur le transfert du sel d'or de sa solution aqueuse initiale vers une solution organique au moyen d'un agent de transfert de phase tel que le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Puis l'ajout d'un thiol (terminaison S-H) organique entraîne une polymérisation des monomères thiol-or. Un agent



réducteur puissant doit alors être ajouté comme  $\text{NaBH}_4$  (borohydrure de sodium) pour provoquer la formation du cœur métallique d'or [11, 12].



**Figure I.2 :** synthèse de nanoparticules d'or par la voie  $\text{NaBH}_4$ .

### I.2.2.Synthèses par méthodes physiques :

Ces méthodes de synthèses partent souvent du même principe de génération d'atomes métallique en phase gazeuse poursuivi par une condensation contrôlée en nanoparticules.

Ces synthèses métal-vapeur sont réalisées dans un milieu dispersant adapté aux caractéristiques voulues pour la condensation et donc les nanoparticules. De nombreuses modifications de cette technique ont été publiées.

#### ✓ Dépôt par impulsion laser

Cette méthode a été proposée par Guzzi et coll. [13]. Elle consiste à déposer de l'or sur le support sous vide et sous faisceau laser afin d'évaporer la solution et avoir une déposition uniforme de l'or.

### I.3.Les argiles :

#### I.3.1.Généralité et définition :

Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple). En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates.

## Etude Bibliographique :

---

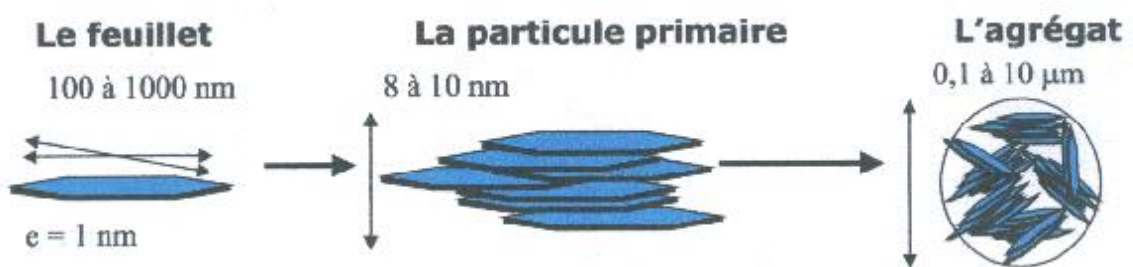
Les phyllosilicates sont des silicates dans les quels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels.

- **La montmorillonite :**

La montmorillonite est un minéral appartenant au groupe de la smectite de la famille des phyllosilicates.

### I.3.2 Structure :

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [14]. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure suivante :



**Figure I.3 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite

#### a) Le feuillet [15]:

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions de calcium ou de sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

Les cations compensateurs eux même, peuvent être échangés en présence d'un excès de solution saline, d'où le nom de cations échangeables qu'on leur donne également dans les

smectites. Du fait de la possibilité d'ouverture de ses feuillets, la montmorillonite développe une grande surface accessible qui est d'un intérêt tout particulier pour les phénomènes d'adsorption en général. [16]

### **b) La particule primaire [17] :**

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan (x;y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [18].

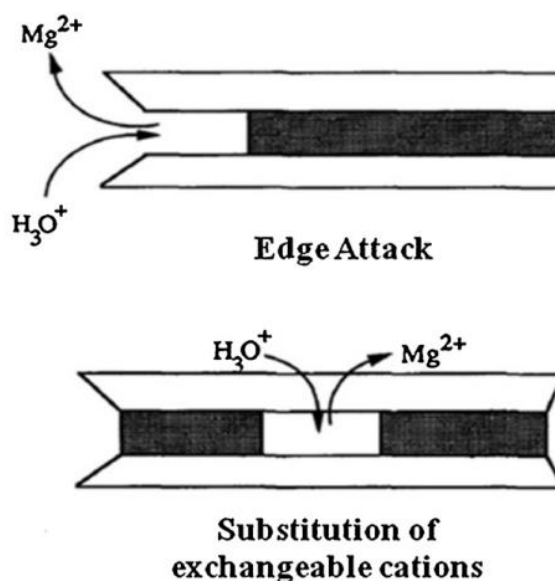
### **c) L'agrégat [14] :**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats.

### **I.3.3.L'activation des argiles**

Le traitement d'acidification est le procédé de modification chimique le plus fréquent utilisée pour l'activation des argiles [19]. En général l'activation acide consiste en deux étapes : 1) la substitution des cations échangeables par protons et 2) dissolution des cations métalliques par une dépopulation de la couche octaédrique (fig. ) [20, 21]. Une similaire description a été reportée par Madejova et al [22], ces auteurs ont remarqué que durant l'attaque d'argile par un acide les cations échangeables entre feuillets sont remplacés par des protons et aussi une dissolution des cations de la couche octaédrique ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) a été remarquée.



**Figure I.4:** Mécanisme d'acidification.

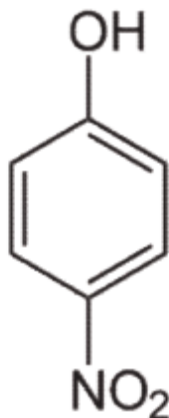
### I.4. Les nitrophénols :

Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse [23].

Parmi les mono-nitrophénols, le para-nitrophénols (p-NP), aussi connu sous le nom de 4-nitrophénols (ou 4-NP), est le plus commun et le plus important polluant de l'environnement (en termes de quantités construites).

#### I.4.1. Le para-nitrophénols (4-nitrophénol) :

Le 4-nitrophénol (4-NP) aussi appelé p-nitrophénol (p-NP) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire est  $C_6H_5NO_3$ .



**Figure I.5 :** Structure chimique du 4-nitrophénol.

Le 4-nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâles.

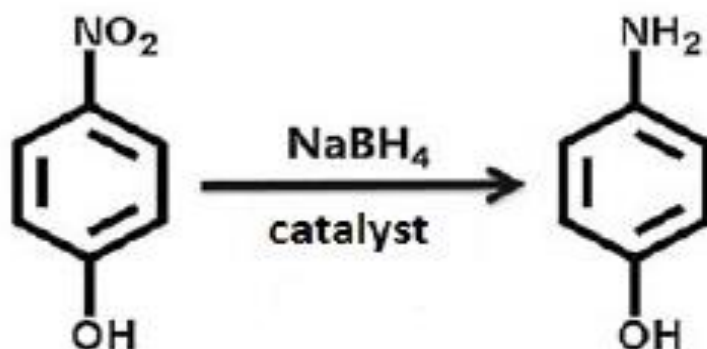
### **I.4.2.Réduction catalytique du 4-nitrophénol :**

Le 4-nitrophénol ou p-nitrophénol (p-NP) est l'un des polluants dangereux rencontrés dans les effluents d'industrie chimique, sa réduction en p-aminophénol (p-AP) en utilisant le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) est une réaction très du plus grand intérêt dans un le domaine de l'industrie plastique et biomédicale [24, 25].

Cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux noble. [26-28]

Le  $\text{NaBH}_4$  est un réducteur puissant très utilisé en chimie organique pour les réactions de réduction. Il est utilisé pour réduire les aldéhydes et les cétones en alcools primaire et secondaire. Néanmoins, il s'est avéré que les composés tels que le 4-nitrophénol (4-NP) et le 4-nitroaniline (4-NA) sont inertes au  $\text{NaBH}_4$ .

La réduction de 4-NP de 4-aminophénol (4-AP) avec une quantité en excès de  $\text{NaBH}_4$  a été souvent utilisée comme une réaction modèle pour étudier les performances catalytiques des NPs métalliques.



**Figure I.6 :** Schéma de la réduction catalytique de 4-nitrophénol de 4-aminophénol par  $\text{NaBH}_4$  sur la surface métallique.

Le tableau suivant résume quelques propriétés physico-chimiques du 4 nitrophénol.

**Tableau I.2 :** Propriétés physico-chimiques du P-NP [29].

Nom	4-Nitrophénol, P-Nitrophénol
Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$
Structure chimique	
Etat physique	Solide cristallin
Couleur	Jaune pale
Masse molaire (g/mole)	139.11
Densité à 20°C	1.48
Solubilité dans l'eau à T=20°C (mg/l)	11600
pKa	7.15
Température de fusion ( $T_f$ )	169°C
Température d'ébullition ( $T_{\text{éb}}$ )	279°C

## I.5. But de travail :

Nous avons préparé des nanoparticules d'or stabilisées sur une montmorillonite sodique ou activée avec différents pourcentage en or ces nanoparticules d'or seront testées dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol, réaction qui montre une grande sensibilité à la taille de particules d'or.

## Etude Bibliographique :

---

Après cette étude bibliographique, les méthodes utilisées pour l'activation du support, la préparation des catalyseurs Au/montmorillonite ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos catalyseurs sont exposées dans le deuxième chapitre. Parmi ces méthodes, la diffraction des rayons-X (DRX), la mesure d'aire spécifique (BET), la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les caractérisations de tous nos catalyseurs font l'objet du deuxième chapitre. Les résultats catalytiques et les relations structure-réactivité discutées pour chaque système catalytique sont présentés dans le troisième chapitre. Une discussion générale et les conclusions sont données en fin manuscrit.

### II.1. Elaboration de nanoparticules d'or stabilisées par montmorillonite:

Pour la préparation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or nous avons suivi deux étapes :

1) réduction du  $\text{Au}^{3+}$  du sel précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ) en  $\text{Au}^0$  en solution en présence d'un agent réducteur ; le tétrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ).

2) la stabilisation de nanoparticules d'or formées (AuNPs) par une montmorillonite activée. Cette méthode consiste à stabiliser les nanoparticules d'or préformées par réduction du sel précurseur dans les pores de la montmorillonite activée les nanocomposites or-montmorillonite obtenus sont utilisés après comme catalyseurs.

#### II.1.1. Préparation de la montmorillonite activée:

Pour la préparation la préparation de la montmorillonite activée nous avons suivi trois étapes :

- Purification de la montmorillonite.
- Préparation d'une montmorillonite homoionique « sodique ».
- Préparation de la montmorillonite activée par l'acide chloridrique HCL.

L'argile brut de type montmorillonite utilisée pour la préparation des catalyseurs provient du gisement de Roussel (maghnia). L'analyse chimique de cette argile est donnée dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 :** Analyse chimique de l'argile brute [30].

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As
%	69,4 1	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05

##### II.1.1.1.Purification de la montmorillonite :

La purification de la montmorillonite consiste à éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath.....) et les grosses particules.

Pour la sédimentation, 10 g d'argile naturelle est mise dans 1L d'eau distillée pendant 3 heures, puis gardée 24 heures dans une éprouvette de 1L pour la sédimentation. La fraction



correspondant au 2/3 de la partie supérieure des particules en suspension est séparé et séchée ensuite à 80°C dans l'étuve. Le résidu sec et finalement broyé. La taille des particules obtenues est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  d'après des travaux précédents par utilisation de cette même méthode de purification.

### **II.1.1.2.Préparation d'une montmorillonite homoionique « sodique » :**

Le traitement préliminaire de la montmorillonite naturelle par homoionisation sodique consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Les échantillons de montmorillonites sont donc traités pendant 78 h par une solution de NaCl 1M sous agitation, après centrifugation les impuretés cristalline et des sels résiduels sont éliminés ensuite par un lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif en présence de nitrate d'argent.

### **II.1.1.3.Activation de la montmorillonite sodique :**

La montmorillonite activée par acide a été obtenue par chauffage à reflux de 5g de la montmorillonite sodique avec 50 ml d'une solution de HCl concentration 4M à la température ambiante ou à  $T = 60^\circ\text{C}$  sous agitation pendant 1h, 2h ou 4heures, les deux résidus ont été centrifugés puis lavés plusieurs fois par de l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d' $\text{AgNO}_3$ ). Les échantillons obtenus ont été ensuite séchés à 60°C puis broyés.

Le sel précurseur métallique que nous avons utilisé est:

- $\text{HAuCl}_4.3(\text{H}_2\text{O})$ , acide tétrachloroaurique Au (3+), Sigma Aldrich.

-L'agent réducteur :  $\text{NaBH}_4$ , Sigma Aldrich.

Nous avons préparé des catalyseurs contenant 2% et 5% d'or Au par réduction du sel précurseur  $\text{HAuCl}_4.3(\text{H}_2\text{O})$  en solution contenant la quantité donnée d'or en présence d'un agent réducteur qui est le  $\text{NaBH}_4$ . Cet agent réducteur est ajouté à la préparation afin de réduire l'or trivalent ( $\text{Au}^{3+}$ ) en or métallique ( $\text{Au}^0$ ).

### **Les supports utilisés :**

- Montmorillonite sodique, notée MNTNa
- Montmorillonite activée (1h, 2h ou 4h) à T ambiante notée MNTA1h MNTA2h et MNTA4h respectivement.

## Chapitre II : Partie Expérimentale

Suite à la sensibilité des solutions contenant  $\text{Au}^{3+}$ , à la lumière, nous avons effectué les préparations de nanoparticules d'or à l'abri de la lumière.

### II.1.2. Méthode de préparation des catalyseurs :

Nous avons préparé des catalyseurs à base d'or supportés par la méthode d'imprégnation décrite précédemment. Nous avons préparé des catalyseurs avec 2% et 5% d'or par la stabilisation des nanoparticules d'or préformées par la montmorillonite activée ou sodique en solution contenant la quantité donnée d'or en présence d'un agent réducteur qui est le  $\text{NaBH}_4$ . Cet agent réducteur est ajouté à la préparation afin de réduire l'or trivalent ( $\text{Au}^{3+}$ ) en or métallique ( $\text{Au}^0$ ).

Pour la préparation des catalyseurs avec 2% et 5% d'or, 2ml ou 5ml du sel précurseur ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) est dilué dans 10ml d'eau distillé dans un bécher sous agitation ensuite une suspension de support (0.5g) dans l'eau distillé préalablement agitée est mise en contact avec les particules d'or (0.02g, 0.05g) d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pour les catalyseurs avec 2% et 5% d'or respectivement en présence d'une solution du borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  (150mg) de  $\text{NaBH}_4$ , la réduction est effectuée lentement et goutte à goutte, nous avons observé pendant cette étape un changement rapide de la couleur de la solution d'or du jaune en gris violacé foncé juste après l'introduction de  $\text{NaBH}_4$ . Le mélange est mis sous agitation rigoureuse pendant 1h. Les suspensions ont été ensuite centrifugées, lavées plusieurs fois par l'eau distillée puis séchées à  $60^\circ\text{C}$  à l'étuve puis la poudre obtenue est enfin broyée et stockée à l'abri de la lumière.

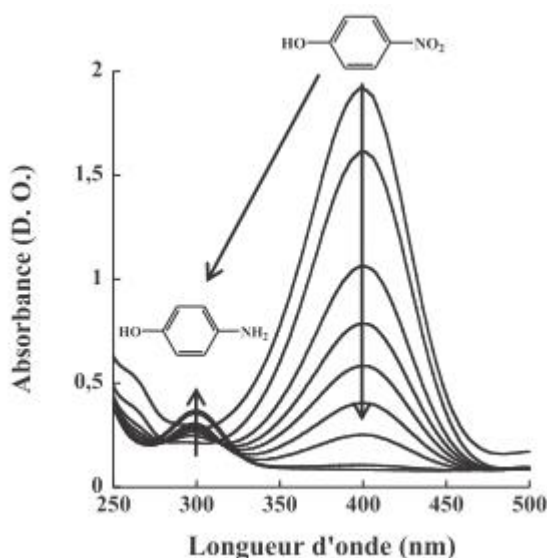
**Tableau II.2:** Liste des catalyseurs préparés

Catalyseur	Notation
2 % Au/MNTNa	2AuMNTNa
2% Au/MNTA1h	2AuMNTA1h
2% Au/MNTA2h	2AuMNTA2h
2% Au/MNT4h	2AuMNTA4h
5% Au/MNTA2h	5AuMNTA2h
5% Au/MNTNa	5AuMNTNa

### II.2. Réduction de 4-nitrophénol :

La réduction du p-nitrophénol (p-NP) en p-aminophénol (p-AP) en utilisant le borohydrure de sodium a été utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité de nos catalyseurs préparés cette réaction est justement très sensible à la taille de particules des nanoparticules d'or.

Dans 10ml d'eau, 10mg du catalyseur 2AuMNTA2h sont mis en solution sous agitation pendant 10min, ensuite 10ml d'une solution de  $\text{NaNH}_4$  avec une concentration de 1M seront ajoutés à la solution préalablement préparée. À ce mélange, 10ml d'une solution de 4-nitrophénol ayant une concentration de  $10^{-2}$  M sont ajoutés sous agitation. Le rapport des concentrations de Au:4-NPh:NaBH<sub>4</sub> est 1 :10 :1000 respectivement. La réaction a été suivie par UV-Visible, L'évolution du pic caractéristique du p-NP à 400 nm diminue progressivement et un nouveau pic à 300 nm apparaît, correspondant à la formation du p-Aminophénol p-AP. La figure suivante montre un spectre UV – visible typique obtenu en suivant la réaction du 4-nitrophénol.



**Figure II.1 :** Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysée par les nanoparticules d'or.

### II.3. Méthodes de caractérisation :

#### II.3.1. Spectroscopie UV-Visible :

- **Définition :**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert la densité optique des solutions est déterminée par une spectrophotométrie préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

- **Principe :**

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log_{10}(I_0/I) \dots \dots \dots \text{II.1}$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0 \qquad \text{c'est-à-dire que} \qquad A = -\log T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à longueur du trajet optique (Distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l \dots \dots \dots \text{II.2}$$

- $A_\lambda$  est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$  ;
- $c$  (en mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- $l$  (en cm) est la longueur du trajet optique ;
- $\epsilon_\lambda$  (en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

## Chapitre II : Partie Expérimentale

---

L'analyse est effectuée sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700 à double faisceau, dans des cuves de verre de 5cm de trajet optique auxquels les échantillons sont placés dans des flacons.

### II.3.2. Diffraction des rayons X (D.R.X.) :

L'utilisation de cette technique nous permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans nos échantillons. L'identification des différentes phases cristallines se fait par une comparaison de la position des raies de diffractions obtenues ainsi que de leur intensité avec celles données par la banque de données JCPDS (the Joint Committee of Powder Diffraction Standards), qui ressemble tous les spectres correspondant à environ 30000 substances.

La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker D8 advance, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre ( $K\alpha$ ) avec une longueur d'onde fixe ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) et un angle de Bragg  $\theta$  variable. La détection des rayons diffractés par les argiles et catalyseurs, qui sont sous forme d'une poudre, est assurée à l'aide d'un détecteur électrique ou des compteurs des photos X reçoivent le faisceau diffracté et le transformé en signaux électriques. Nous obtenons les résultats sous forme de diffractogrammes.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des différentes phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges.

Cette technique nous permet également d'estimer la taille des particules grâce à la mesure de la largeur à mi-hauteur des raies observées. Ainsi nous pouvons faire un lien avec les autres techniques comme la microscopie électronique.

La taille moyenne des grains ( $t$ ) est calculée selon la formule :

$$t = k\lambda / \varepsilon \cos\theta \dots \dots \text{II.3}$$

$\lambda$  : est la longueur d'onde

$\varepsilon$  : est la largeur angulaire à mi-hauteur des raie, avec  $\varepsilon = \Delta(2\theta)/2$ , exprimée en radians.

$\theta$  : est l'angle de Bragg.

$k$  : est la constante de Scherrer ( $k=0.9$ )

### II.3.3. Spectrométrie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

- **Principe :**

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ }\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ }\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ }\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

- **Appareillage**

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; AVATAR320 FT-IR, THERMO -NICOLET).

### II.3.4. Mesure de l'aire spécifique et du volume poreux (BET) :

En catalyse hétérogène, l'activité catalytique dépend de la surface active disponible, plusieurs paramètres peuvent influencer l'accessibilité de cette surface au réactif, tels que le

nombre, la forme et les dimensions des pores. La technique utilisée pour calculer la surface spécifique est basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte, généralement l'azote, à la température de l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Pour déterminer la surface spécifique, deux méthodes de calcul sont appliquées :

-méthode de Langmuir [31] : qui peut être appliquée seulement si on a formation d'une monocouche.

-méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), cette méthode repose sur l'hypothèse qui considère que l'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche sont considérées comme des sites d'adsorption pour la couche suivante. Le principe de calcul consiste à suivre le moment où la monocouche du gaz est formée sur la surface du catalyseur [32].

Pour nos catalyseurs, les mesures de surface spécifique et de volume poreux ont été effectuées dans un appareil Coulter SA 3100 automatisé permettant de faire le calcul des différents paramètres. Avant de faire les mesures, les échantillons sont prétraités ex-situ à différentes températures dans les mêmes conditions que celles utilisées pour faire la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde, dégazé 60 minutes à  $250^{\circ}\text{C}$ . La physisorption de l'azote est ensuite effectuée à une température fixe ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

### **II.3.5. Microscopie électronique à transmission (M.E.T) :**

Le microscope à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux, à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques angströms en haute résolution. Il permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformations, limites de grains, phases amorphes, etc. La microscopie électronique à transmission et la diffraction d'électrons sont souvent combinées pour l'étude de matériaux cristallisés. L'utilisation du M.E.T. a nécessité les compétences techniques de Y. Zimmermann.

- **Mesure des tailles des particules :**

Pour obtenir une distribution de la taille de nos particules, nous avons compté les diamètres sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon, à partir de plusieurs clichés

## Chapitre II : Partie Expérimentale

---

afin de minimiser l'erreur de mesure. Ceci nous a permis de construire des histogrammes donnant le pourcentage de particules pour chaque dimension par rapport à la somme totale.



Nous présentons premièrement les résultats de caractérisations obtenus sur les différents supports utilisés (montmorillonite sodique ou activée) et ceux des catalyseurs à base de nanoparticules d'or préparés, ensuite nous allons présenter les résultats de test catalytiques de la réaction de réduction du 4-nitrophénol.

### **III.1. Caractérisation de la montmorillonite:**

#### **III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF :**

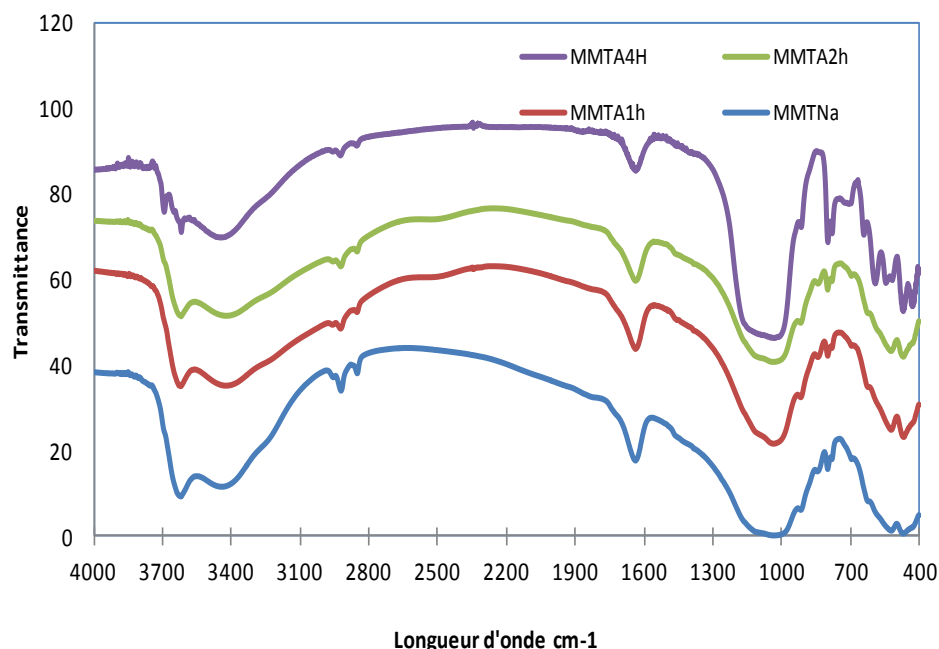
La figure III.1 montre les spectres infrarouges dans la région spectrale 400- 4000  $\text{cm}^{-1}$  des différentes montmorillonites ; la sodique et activée à 1h, 2h et 4h.

**Tableau III.1:** Quelques bandes d'absorption caractéristiques de la montmorillonite.

Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration
3650	al. O—H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3448	al. O—H de l'eau
1627	déf. O-H de l'eau adsorbée entre feuillets
1035-1043	al. Si—O
912	déf. Al—Al—OH
835	déf. Al—Mg—OH
443-529	déf. Si—O—Al <sup>VI</sup> et Si—O—Mg <sup>VI</sup>

al: allongement, déf : déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique.

Les pics de vibration caractéristiques des groupements hydroxyles, des silicates et des cations octaédriques sont présents dans les spectres IR enregistrés. Pour la montmorillonite, la position des pics est en accord avec celle donnée dans la littérature [33-35] nous observons principalement deux pics à 3650 et 3448  $\text{cm}^{-1}$  dans la région spectrale de nombre d'onde au-dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , la région spectrale de nombre d'onde au-dessous de 3000  $\text{cm}^{-1}$  nous donne des informations concernant les liaisons Si-O.



**Figure III.1** : spectre IR de la montmorillonite sodique et activée.

Nous observons principalement des pics de vibration caractéristiques de la montmorillonite situés à  $3650$ ,  $3448$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $528\text{ cm}^{-1}$  et  $467\text{ cm}^{-1}$ .

La faible intensité de doublet à  $799\text{--}780\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence de quartz dans le spectre de la montmorillonite sodique confirme la purification de la montmorillonite.

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre  $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  centrée à  $1646\text{ cm}^{-1}$  :

- 1) la bande située dans l'intervalle  $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ , avec un épaulement à  $3652$  et  $3442\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond respectivement aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à  $1\text{Al} + 1\text{Mg}$  ; et à la vibration de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) la bande centrée vers  $1646\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets.

la bande intense située entre  $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1040\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

les bandes situées à  $528$  et  $468\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg.

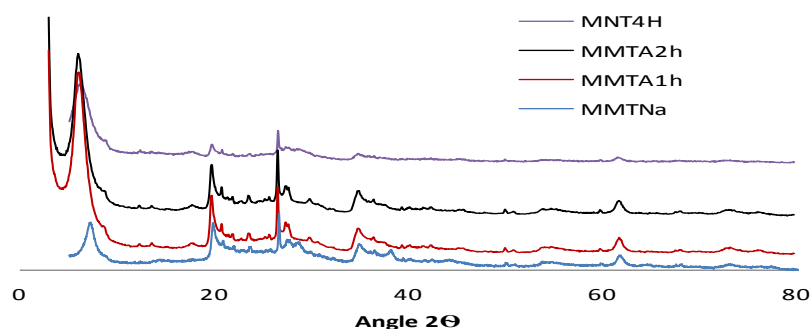
Le traitement d'acidification n'attaque pas la structure de la montmorillonite, par contre, une diminution dans l'intensité des deux bandes d'absorption à 1600 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , relatives au groupement OH est observée surtout après le traitement d'acidification de 4h, ceci peut être due au remplacement des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par celles d' $\text{H}^+$  après le traitement d'acidification par HCl.

### **III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

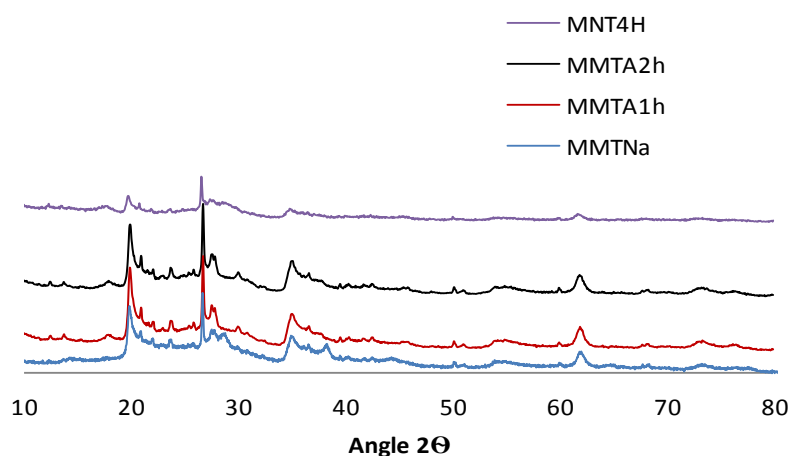
Les résultats de réflexions obtenus pour les échantillons d'argile sodique, l'activée 1h et activée 2h sont donnés sur la **figure ( III.2)** dans un domaine en  $2\theta$  compris entre  $5^\circ$  et  $80^\circ$ .

Sur l'échantillon d'argile sodique **figure (III.2)**, les raies observées sont typique de la montmorillonite purifiée généralement observée. Nous observons un pic qui est le plus intense à  $2\theta = 7,2^\circ$  qui est attribué à la réflexion  $d_{001}$  caractéristique de la montmorillonite avec une distance interlamellaire de  $12,28\text{\AA}$ . D'autres raies de diffraction sont également observées qui révèlent la présence de quartz comme principale impureté. Après le traitement d'acidification et contrairement à ce qui est généralement observé le pic caractéristique de la réflexion  $d_{001}$  apparaît plus intense et plus étroit que celui observé dans le spectre de la montmorillonite sodique, ceci a été également remarqué par L. Zatta et coll [36].

Le traitement d'acidification n'affecte pas donc la structure cristalline de la montmorillonite, ceci est en accord avec les résultats d'analyse par FTIR, les cations échangeable de la structure de la montmorillonite sont donc remplacées par les ions  $\text{H}^+$  suite au traitement d'acidification.



**Figure III.2.a :** Diffractogramme des rayons X pour la montmorillonite sodique et activée 1h, 2h ou 4h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $0^\circ$  et  $80^\circ$



**Figure III.2.b :** Diffractogramme des rayons X pour la montmorillonite sodique et activée 1h, 2h ou 4h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$

Nous observons également que l'intensité du pic caractéristique du quartz situé à  $2\theta$  de  $26,6^\circ$  ( $d_{011}$ ) qui constitue la principale impureté diminue nettement après le traitement d'acidification à 4h un traitement de la montmorillonite par l'acide chloridrique pour 4h élimine donc les impuretés.

### III.1.3 Mesure de surface spécifique et du volume poreux

Les mesures expérimentales des quantités d'azote adsorbées et désorbées (volume V) en fonction de la pression réduite  $P/P_0$  sont représentées sous forme de courbes d'isothermes

d'adsorption dans les figures (III.3, III.4) pour la montmorillonite activée 1h et pour l'activée 2h.

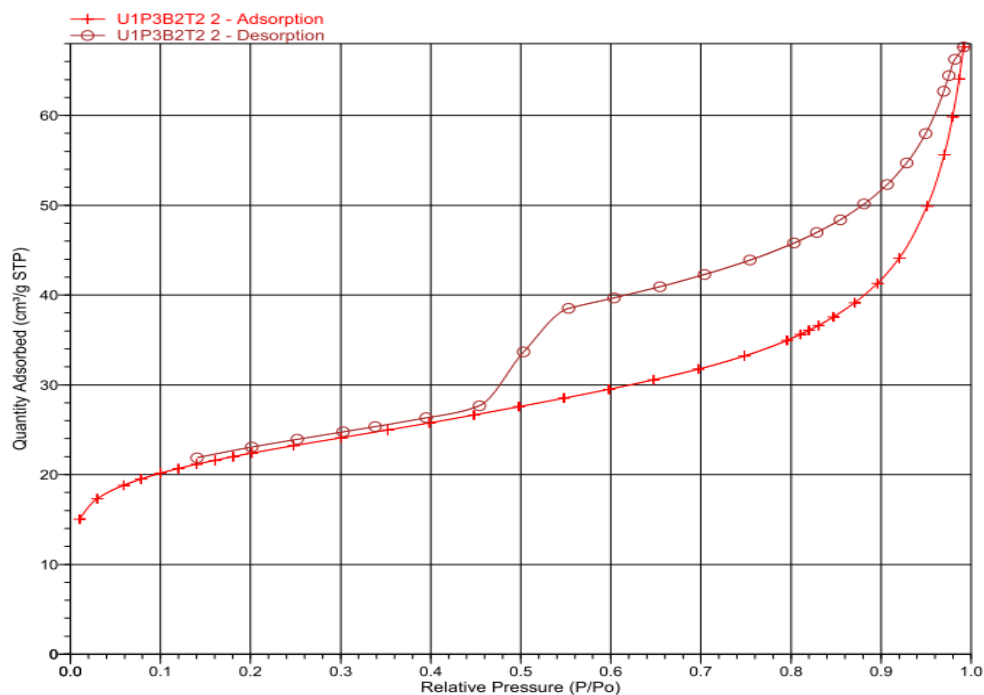
Dans le tableau III.2, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique, que nous avons déterminé à partir des isothermes d'adsorption, et du diamètre moyen de pores pour la montmorillonite activée à 1h ou à 2h obtenus expérimentalement. Pour la montmorillonite sodique une valeur de BET de  $56,56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a été reportée par Korichi et coll [37] et par Bouras pour une montmorillonite sodique de Mghnia purifiée par la même méthode que nous avons utilisée.

**Tableau III.2:** Surface spécifique et diamètre moyen de pore de la montmorillonite.

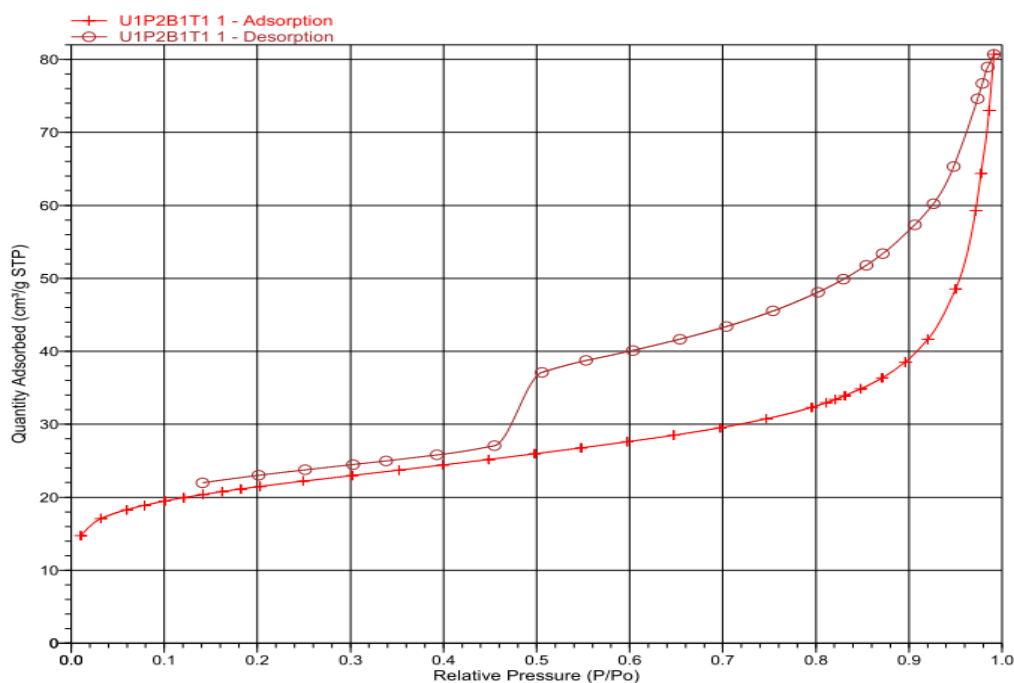
	BET( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	diamètre moyen de pore ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) (BJH modèle)
MNTNa	56.56	
MNTA1h	78.4	11.7
MNTA2h	74.7	8.5

Après le traitement d'acidification la surface spécifique, la surface, auparavant de  $56,56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , augmente à  $78,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour la montmorillonite activée pendant 1h et de même la montmorillonite MNTA2h, nous observons une augmentation de  $56,56$  à  $74,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Globalement les mêmes valeurs de surface spécifique sont obtenues pour MNTA1h et la MMTA2h.

Les résultats de diamètre de pore montrés dans le tableau III et qui ont été calculés suivant le modèle e Barret, Joyner et Halenda (BJH) confirme la présence de mésopores de taille de 8,5nm pour la montmorillonite activée 1h et de 11,7nm pour la montmorillonite activée 2h.



**Figure III.3 :** l'isotherme d'adsorption désorption de MNTA1h



**Figure III.4 :** l'isotherme d'adsorption désorption de MNTA2h

Nous observons que les deux courbes montrent une évolution semblable et que les deux courbes sont de type IV d'après la classification de l'IUPAC, en effet ce type d'isotherme a la particularité de présenter des hystérèses que se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes justement sont obtenues lorsque l'adsorbant contient des pores de petit diamètre (mésopores)

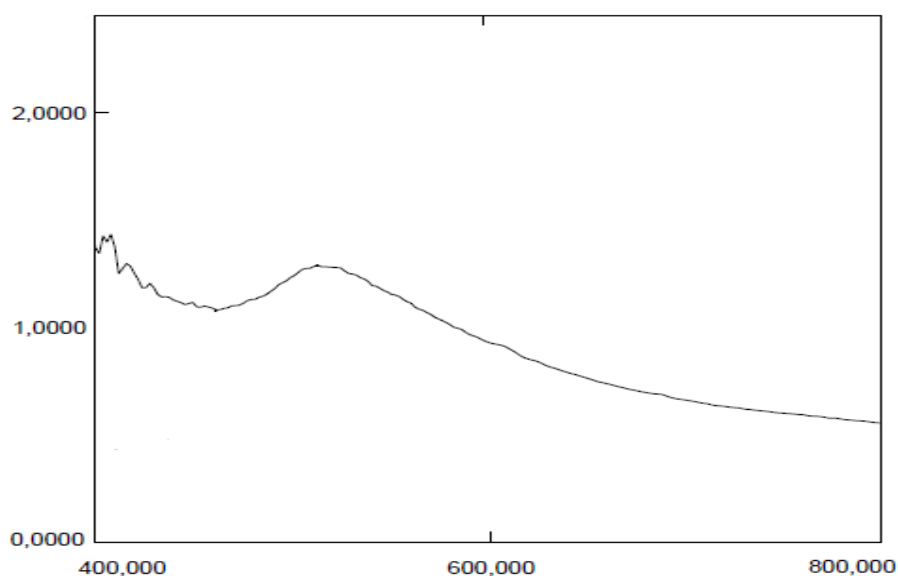
En effet nous observons sur nos courbes d'isotherme la séparation des courbes adsorption/désorption à une pression relative  $P/P_0$  de 0.4 qui indique la présence de mésopores de petite taille dans la montmorillonite activée et ceci quelque soit la durée d'activation [38].

## **III.2. Caractérisation des catalyseurs Au/montmorillonite:**

### **III.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :**

La coloration particulière des NP d'or est intimement liée au phénomène de résonance de plasmon. Pour des particules sphériques de taille comprises entre 3 et 80 nm, cette résonance se traduit par une très forte absorption de la lumière autour de 520 nm. Pour suivre la formation des nanoparticules pendant la préparation de nos catalyseurs, nous avons analysé l'or en solution par UV-visible dans le domaine de longueur d'onde  $\lambda$  compris entre 200 et 800nm.

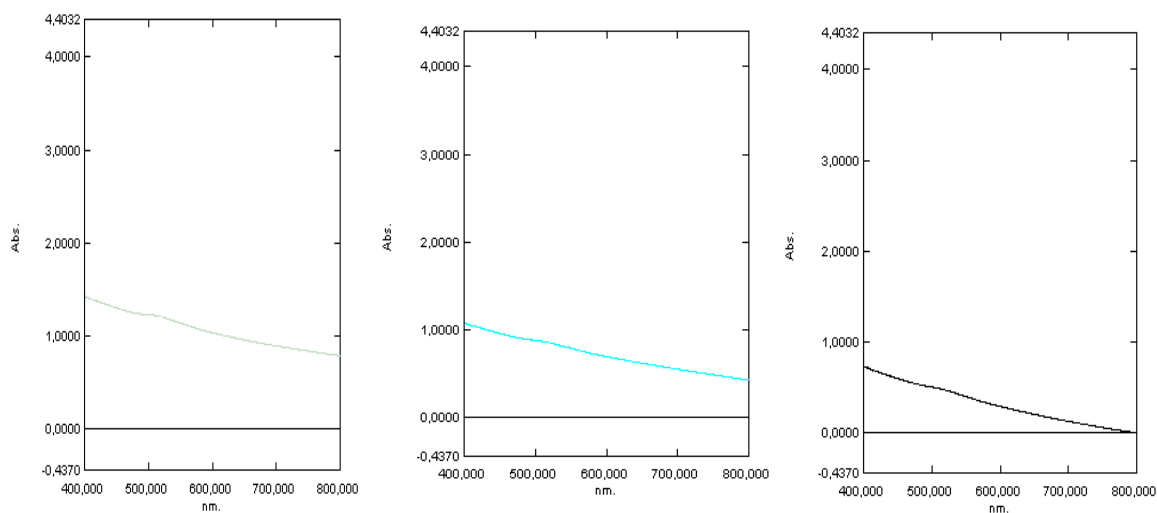
Le spectre UV-visible du mélange en solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (sans argile) et du  $\text{NaBH}_4$  présente une bande d'absorption centrée sur 520 nm (**figure III.5**) caractéristique des nanoparticules d'or nues de petite taille dispersée dans l'eau.



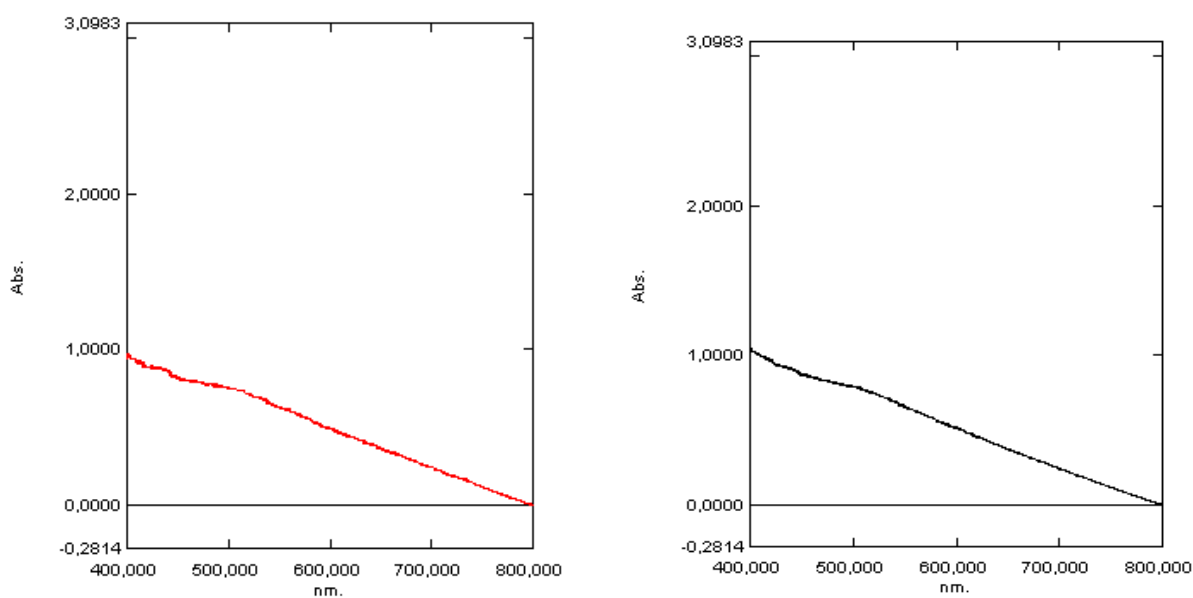
**Figure III. 5 :** Spectre UV-visible typique du précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en solution en présence de  $\text{NaBH}_4$  (après réduction)

La formation de nanoparticules d' $\text{Au}^0$  dans les catalyseurs 2AuMNTA2h, 2AuMNTA4h et 5AuMNTA2h est rapidement confirmée par les analyses UV-visible (**figure III.6, III.7, III.8**), ainsi nous observons sur ces figures une bande large d'absorption de la lumière plus ou moins intense autour de 520 nm. L'augmentation de la largeur et donc la diminution de l'intensité et en relation avec la diminution de la taille de nanoparticules [39]. D'après les spectres UV enregistrés, la taille des particules augmente avec l'augmentation du pourcentage d'or de 2% à 5%, en plus la taille des particules dépend de la durée de traitement une taille de particules faible est obtenue après le traitement d'activation et parallèlement une large bande d'adsorption avec une intensité faible est observée.

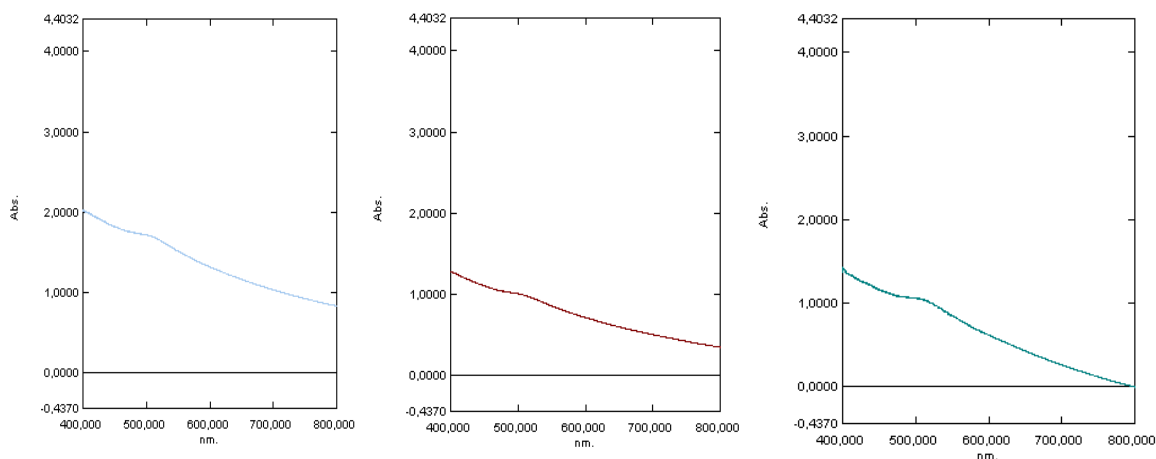




**Figure III.6 :** Spectre UV-visible de l' $\text{Au}^0$  du catalyseur 2AuMNTA2h en suspension après 15 min 30min et 60min de réduction + imprégnation



**Figure III.7 :** Spectre UV-visible de l' $\text{Au}^0$  du catalyseur 2AuMNTA4h en suspension après 30min et 60MINde réduction + imprégnation



**Figure III.8 :** Spectre UV-visible de l' $\text{Au}^0$  du catalyseur 5AuMNTA2h en suspension après 30 45 et 60min de réduction + imprégnation

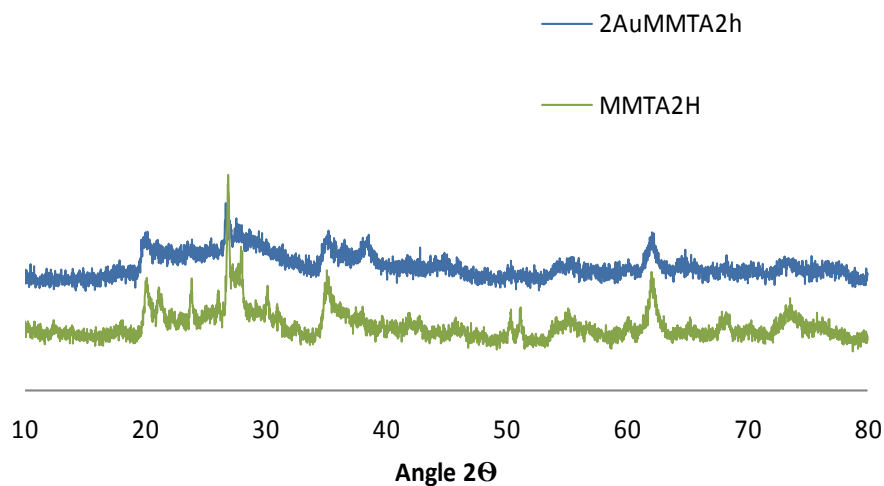
### III.2.2 Diffraction de rayons-X (DRX) :

Nous présentons dans la **figure III.9** et **III.10** les résultats obtenus sur le catalyseur 2%Au/montmorillonite activée à différentes durées, nous présentons à titre d'exemple également le spectre DRX obtenu sur l'échantillon de support (la montmorillonite activée 2h) dans un domaine en  $2\theta$  compris entre  $30^\circ$  et  $80^\circ$  avec le spectre de son catalyseur correspondant 2AuMNTA2h.

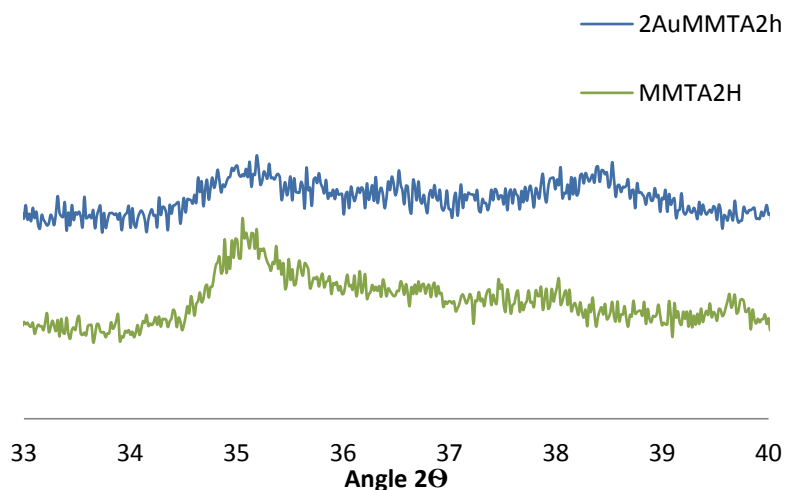
Les spectres enregistrés des catalyseurs montre, outre les raies de la montmorillonite, une raie avec une intensité maximale située à  $2\theta = 38,2^\circ$ . Cette raie correspond à la raie (111) de l'or métallique.

Nous observons globalement quatre pics intenses correspond à l'or métallique  $\text{Au}^0$  : Au(111) à  $38,2^\circ$ , Au (200) à  $44,5^\circ$ , Au (220) à  $64,6^\circ$  et Au (311) à  $77,6^\circ$ , ceci confirme que les particules d'or métalliques sont introduits dans le support avec succès.

Nous représentons le spectre DRX dans un domaine en  $2\theta$  compris entre  $33^\circ$ - $40^\circ$  pour mieux discerner la raie Au(111) dans **figure III.9.b** dans cette figure la raie 111 de l'Au est bien visible et apparait avec une faible intensité qui est en relation avec une petite taille de particules.

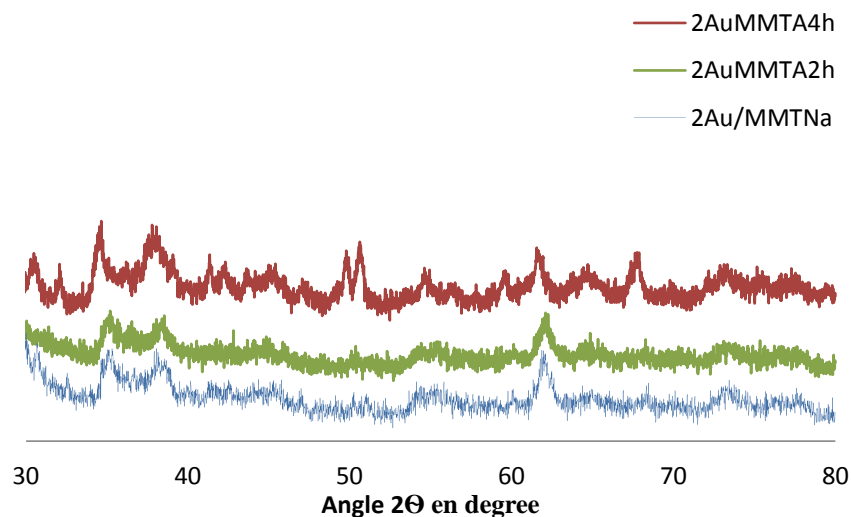


**Figure III.9.a :** Diffractogramme des rayons X pour la montmorillonite activée 2h et le catalyseur 2AuMNTA2h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$

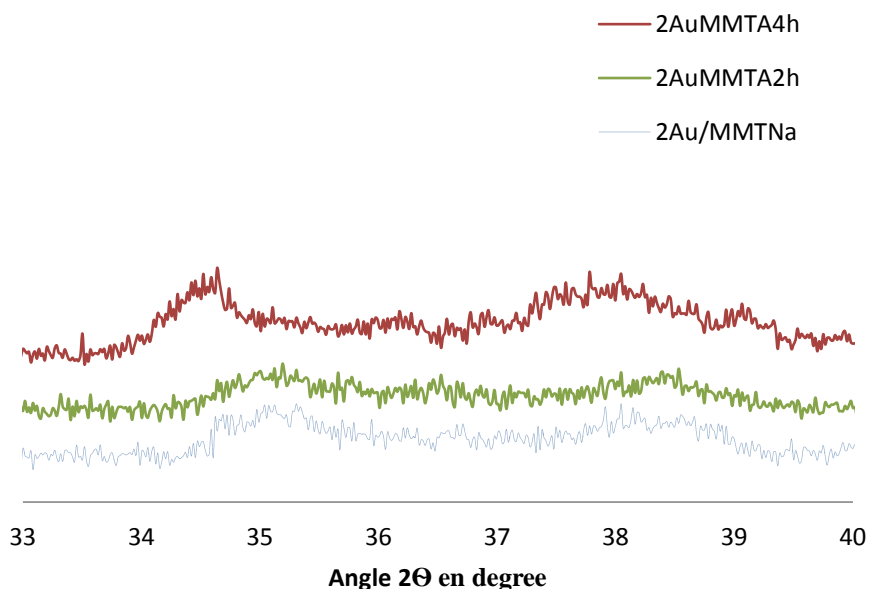


**Figure III.9.b :** Diffractogramme des rayons X pour la MNTA2h et le catalyseur 2AuMMTA2h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $33^\circ$  et  $40^\circ$

L'effet de la durée d'activation est montré dans la figure suivante où les diffractogrammes enregistrés pour les catalyseurs à 2% Au ; 2AuMNTNa le 2AuMNTA2h et 2AuMNTA4h sont présentés.



**Figure III.10.a :** Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa, 2AuMMTA1h et 2AuMMTA4h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $30^\circ$  et  $80^\circ$



**Figure III.10.b :** Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa, 2AuMMTA1h et 2AuMMTA4h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $33^\circ$  et  $40^\circ$

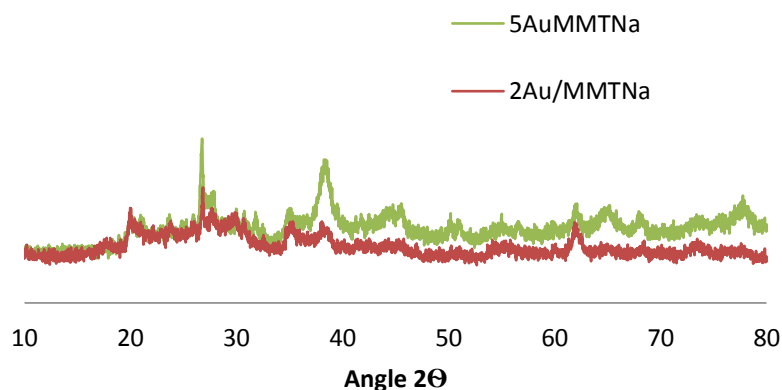
La mesure de tailles des particules ( $t$ ) des nanoparticules d'or est obtenue par la formule de Debye- Scherrer, citée dans le chapitre précédent, les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3 : Tailles de particules des catalyseurs 2% Au/montmorillonite**

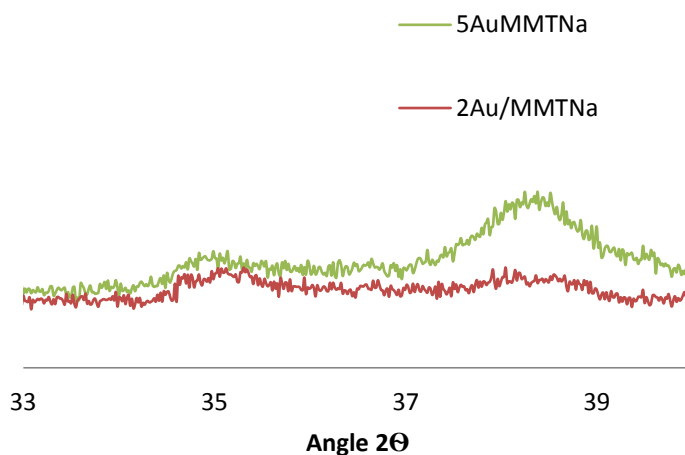
	2AuMMTNa	2AuMMTA1h	2AuMMTA2h	2AuMMTA4
<b>t de particules d'or (nm)</b>	6.7	x	6.7	6

Nous avons également préparé et analysé par DRX deux catalyseur à 5%Au un supportés sur une montmorillonite sodique et un catalyseur à 5%Au à base d'or supportée sur montmorillonite activée les spectres obtenus sont présentés dans **la figure III.11 et III.12** dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$ .

Les spectres révèlent la formation de l'or métallique de petite taille de particules sur ce type de catalyseur et confirme la fiabilité de cette méthode de préparation. La mesure des tailles des particules (t) des nanoparticules d'or obtenues sur les différents catalyseurs à 2%Au, donne une taille de particules autour de **6.7 nm pour 2AuMMTNa et AuMNT2h** et une taille des particules autour de **6nm** pour le catalyseur **2AuMNTA4h**.

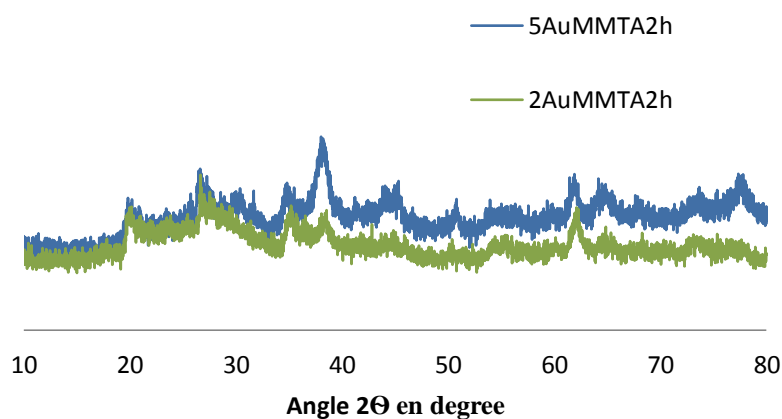


**Figure III.11.a : Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa et 5AuMMTNa dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$**

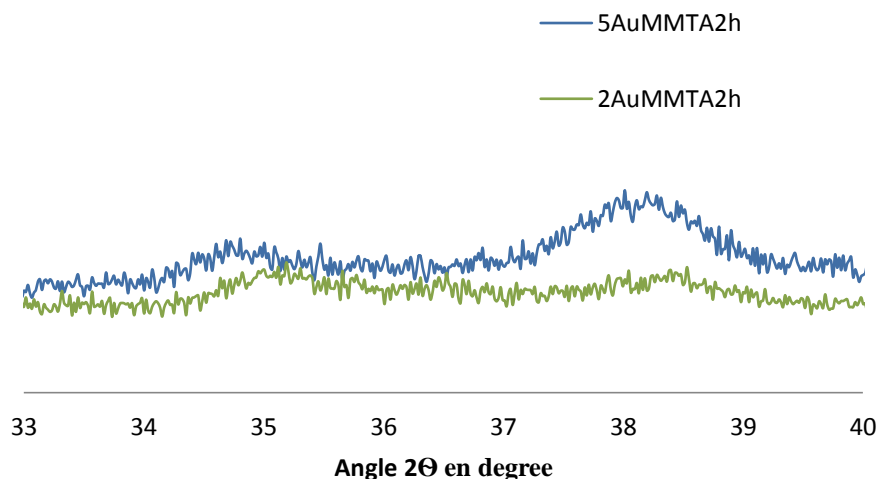


**Figure III.11.b :** Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTNa et 5AuMMTNa dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $33^\circ$  et  $40^\circ$

Pour les catalyseur 5AuMMTA2h les diffractogramme obtenus sont présentés dans la figure suivante :



**Figure III.12.a :** Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTA2h et 5AuMMTA2h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$



**Figure III.12.b :** Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs 2AuMMTA2H et 5AuMMTA2h dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $33^\circ$  et  $40^\circ$

Pour les catalyseurs AuMMTNa et AuMMTA2h Nous observons que la taille de particules d'or augmente avec l'augmentation de la quantité d'or déposée de 2 à 5%.

La mesure de tailles des particules (t) des nanoparticules d'or est obtenue par la formule de Debye- Scherrer, citée dans le chapitre précédent, les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

**Tableau III.4 :** Effet de l'augmentation du pourcentage d'or sur la taille des particules

	2AuMMTNa	5AuMMTNa	2AuMMTA2h	5AuMMTA2h
<b>T particules (nm)</b>	6.73	8.63	6.7	8.14

La mesure de tailles des particules (t) de nanoparticules d'or obtenues sur les catalyseurs 5%Au par la formule de Debye- Scherrer donne une taille de particules autour de **8 nm pour 5AuMMT2h**. Une augmentation de la taille de particules de l'or avec l'augmentation du contenu en or de 2 à 5 % est observée.

### **III.2.3. Mesure de surface spécifique BET :**

L'évolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée après l'introduction de l'or dans la porosité de la montmorillonite est représenté dans la **figure (III.14)** pour le catalyseur 2AuMMTA1h et dans la **figure(III.15)** pour 2AuMMTA2h.

Nous observons que toutes les courbes montrent une évolution semblable et sont de type IV d'après la classification de l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) , comme pour le support seul. Après le dépôt de l'or nous remarquons une nette diminution dans les quantités d'azote adsorbées par rapport aux quantités adsorbées sur montmorillonite seule.

Les résultats de surface spécifique BET montrés dans le **tableau III.5** obtenus sur les catalyseurs sont comparés à ceux obtenus sur leurs support

**Tableau III.5:** Surface spécifique

	BET(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
MMTA1h	78.4
2AuMMT1h	24,8
MMTA2h	74.7
2AuMMTA2h	13.3

Après le dépôt d'or, la surface BET diminue de 78,4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> à 24.8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> pour le catalyseur 2AuMMTA1h et de 74,7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> à 13.3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> pour le catalyseur 2AuMMTA2h.

Cette diminution de surface spécifique peut être due à l'introduction de nanoparticules dans la porosité de surface de la montmorillonite et donc les particules d'or bouchent les pores de la montmorillonite et une diminution de la surface spécifique est observée.



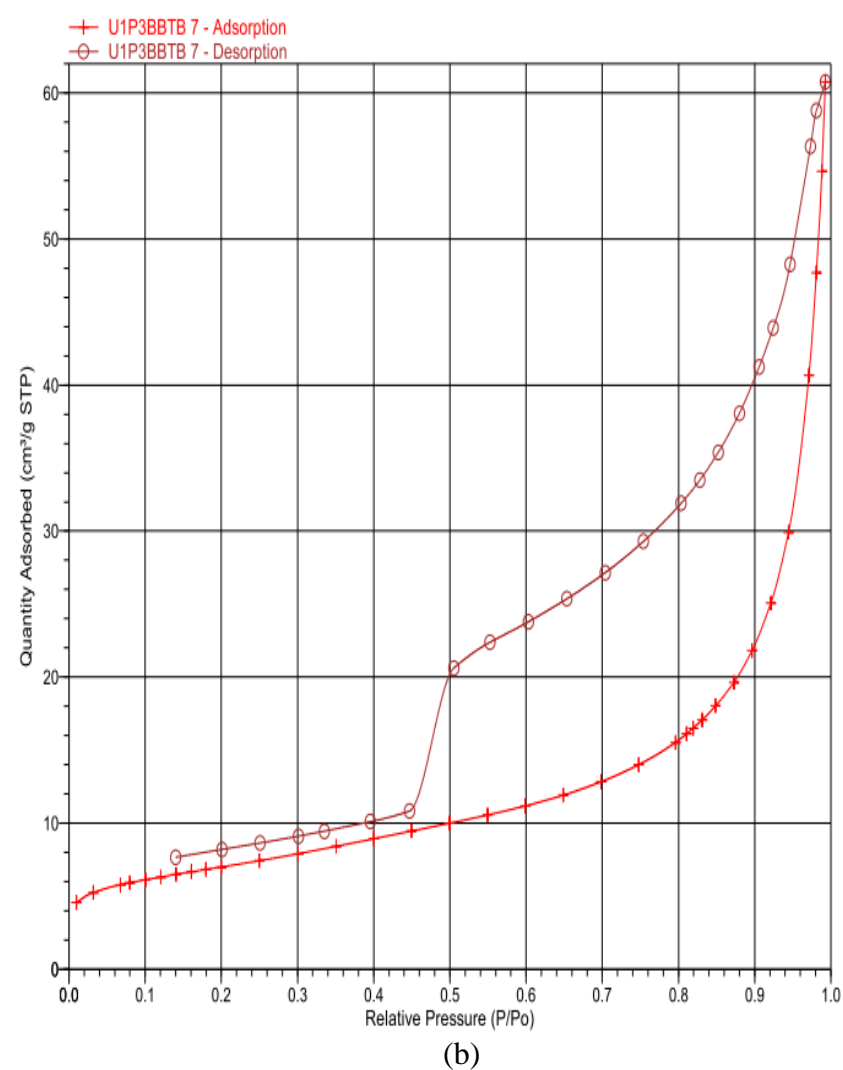
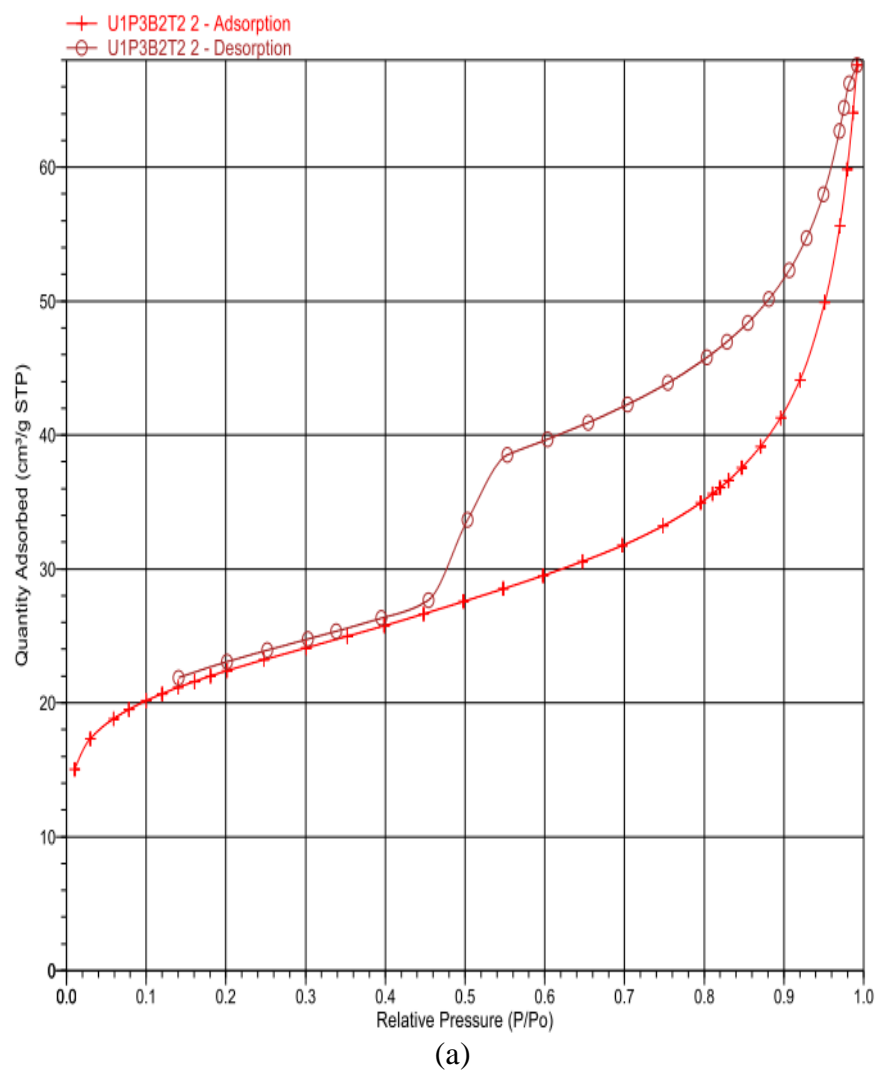
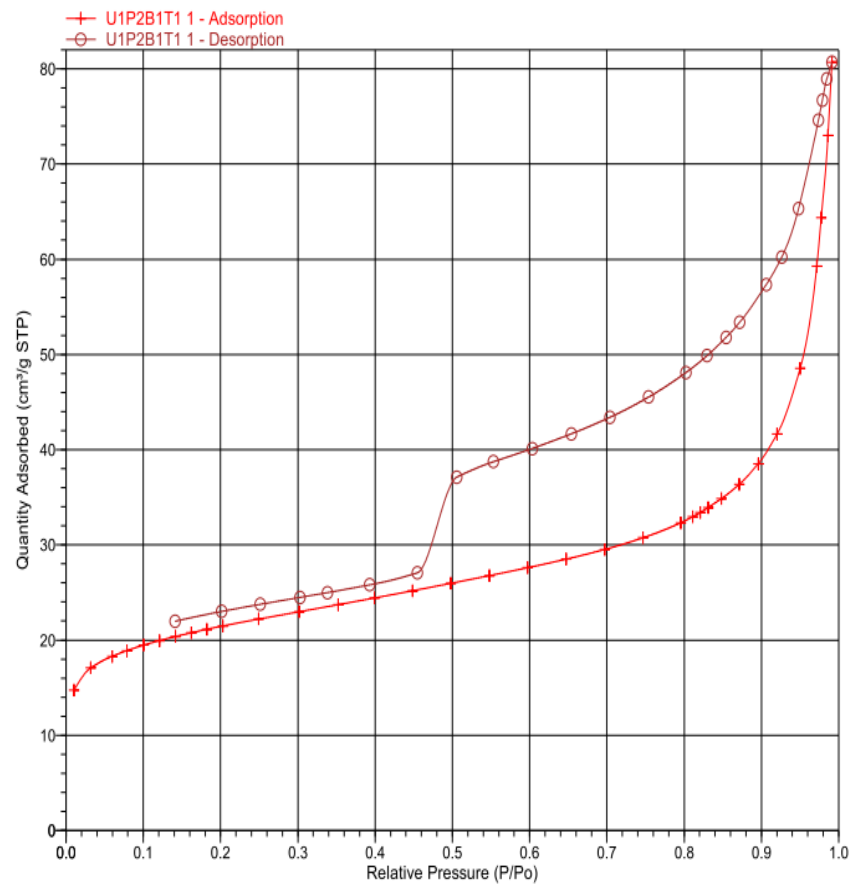
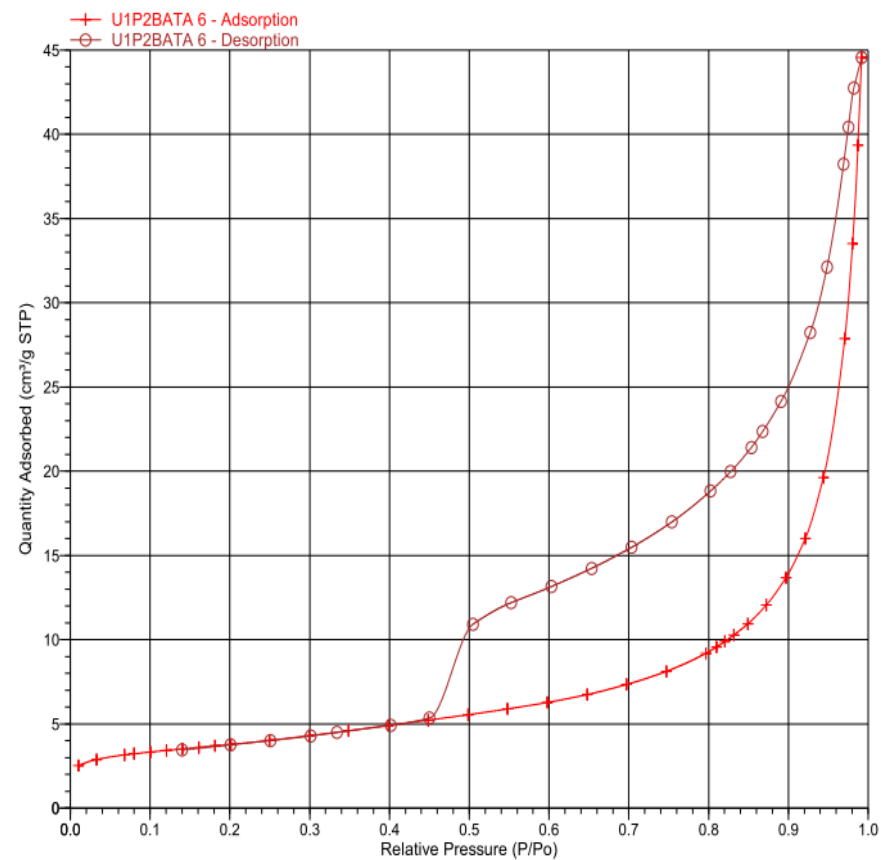


Figure III.14 : les Isothermes d'adsorption désorption de catalyseur 2AuMMTA1h



(a)



(b)

**Figure III.15 :** Isotherme d'adsorption désorption catalyseur 2AuMMTA2h

#### **III.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET) :**

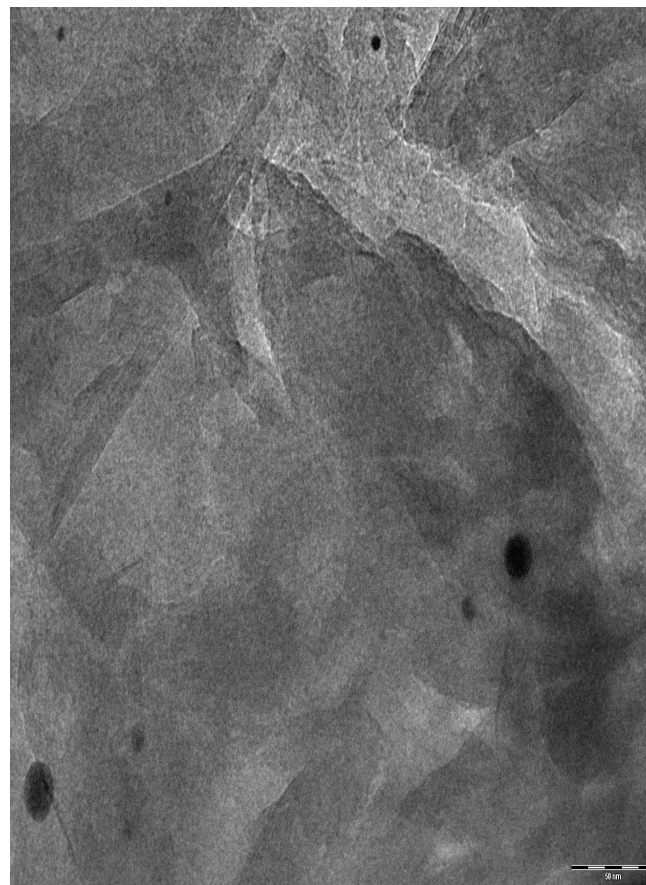
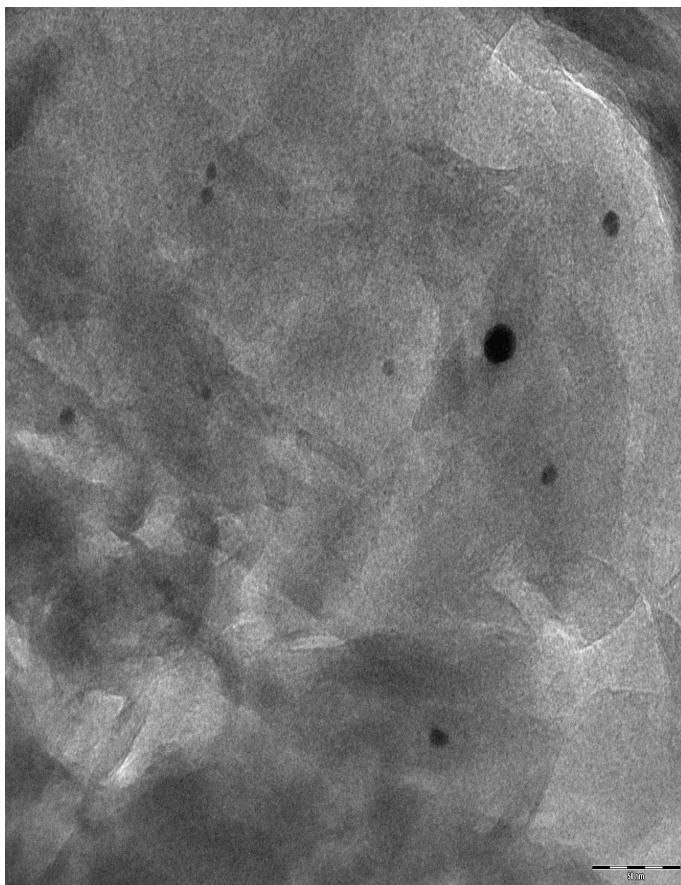
Nous avons utilisé cette technique afin d'estimer la taille moyenne des particules d'or stabilisée par la montmorillonite.

Nous avons analysé par MET que le catalyseur 2AuMMTA2h, nous avons regardé systématiquement toutes les particules visibles sur les images enregistrées sur ordinateur prises dans différents endroits de la grille, avec différents agrandissements. Pour obtenir une distribution en taille des particules nous avons fait un comptage des particules et une mesure de diamètre sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon.

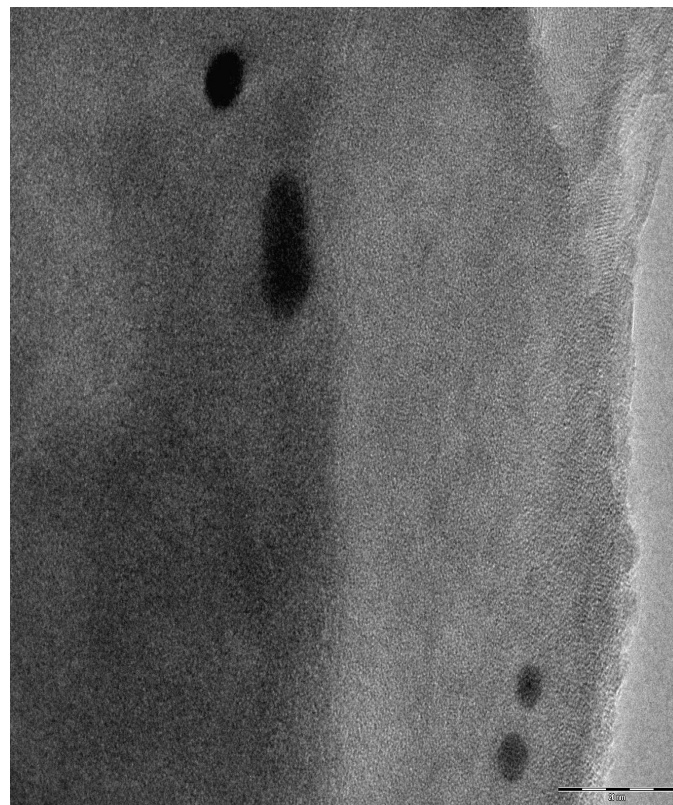
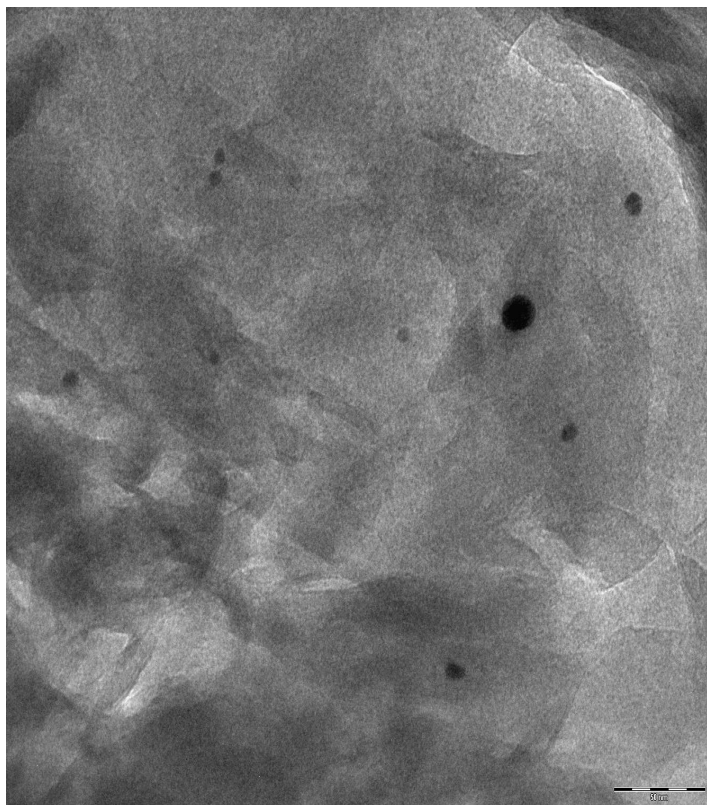
Les images enregistrées sur ce catalyseur sont représentées dans **la figure III.16** et montrent la formation de nanoparticules d'or de petite taille et située entre **4 et 7nm**.

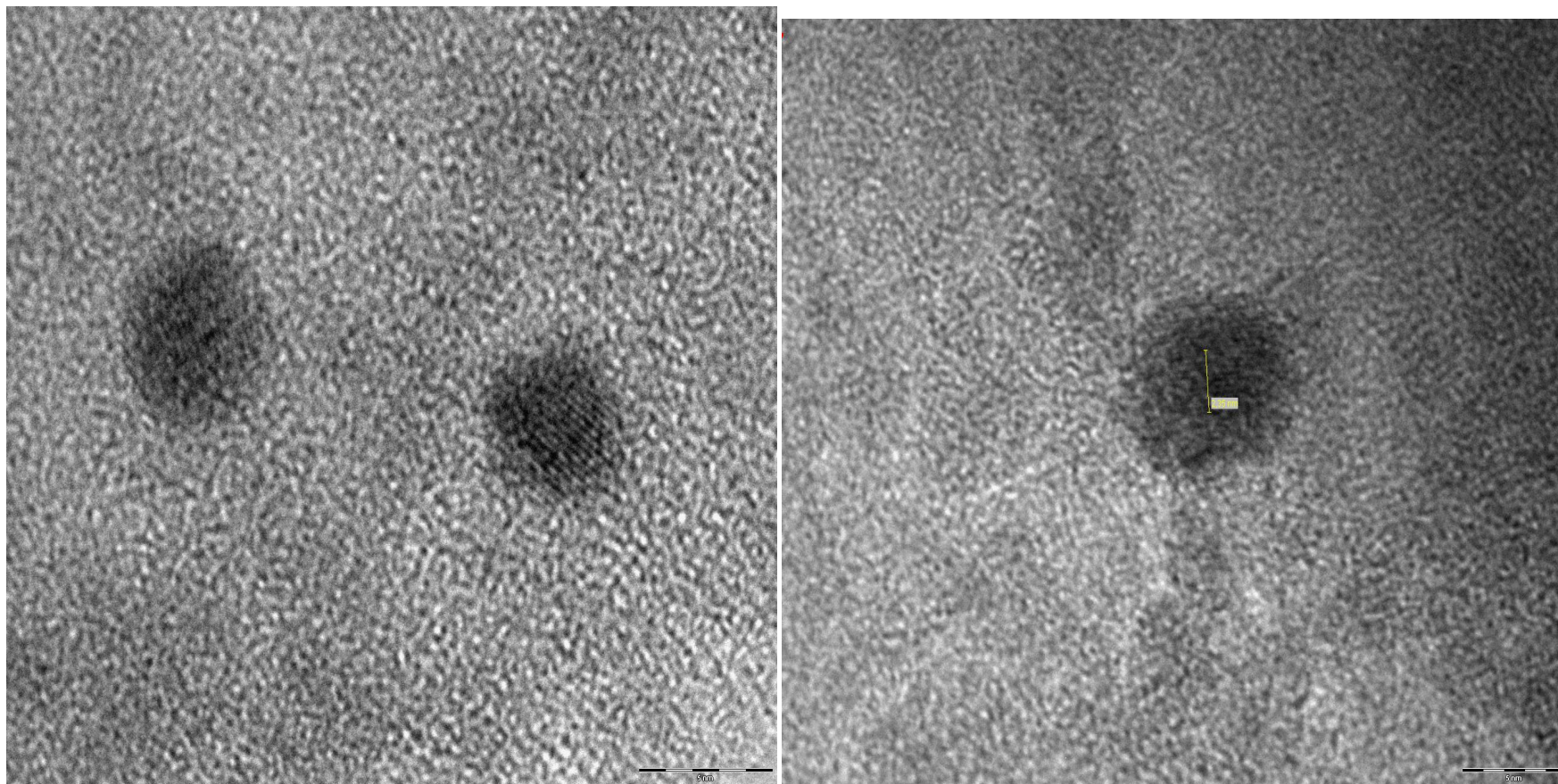
Une valeur de diamètre moyen de **5,7nm** est obtenue sur ce catalyseur et confirme la fiabilité de notre méthode de synthèse.

Nous observons également que certaines particules dans des image HRTEM haute résolution, dont une bien visible montrent des rangées régulièrement espacées d'une distance qui correspond à la distance interréticulaire d'un plan de réseau cristallin. Ainsi une valeur a été mesurée pour ces distances interréticulaires, **d=0,235nm**. Ces valeurs correspondent respectivement à la distance interréticulaire des plans (111) de l'or métallique.









**Figure III.16** : Clichés de MET pour le catalyseur 2AuMMTA2h



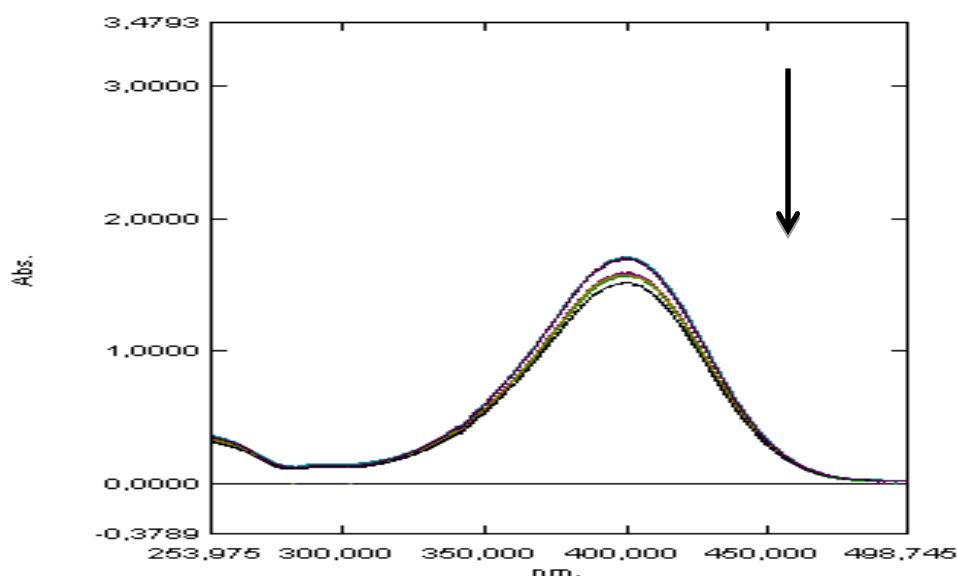
### III.3. Test catalytique des catalyseurs dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol :

La réduction du 4-nitrophénol en p-aminophénol en utilisant le borohydrure de sodium a été utilisée comme réaction modèle.

La réaction a été suivie par UV-Visible. Le p-nitrophénol existe en solution en équilibre sous sa forme phénol (incolore) et phénate (jaune vif). C'est en fait ce dernier qui est responsable de l'absorbance à 400 nm. Le pKa de ce couple est à 7,08 à 22°C. Or l'ajout d'un fort excès de NaBH<sub>4</sub> fait drastiquement augmenter le pH de la solution jusqu'à 11,5, ce qui est suffisant pour considérer que 100% du p-nitrophénol est sous sa forme phénate, et on peut donc corréler l'absorbance à 400 nm avec la concentration en p-nitrophénol. L'évolution du pic caractéristique du p-nitrophénol à 400 nm diminue progressivement et un nouveau pic à 300 nm apparaît, correspondant à la formation du p-aminophénol.

Le 4-nitrophénol (4-NP) est inertes au NaBH<sub>4</sub>. Cependant, il a été reporté dans la littérature que la réduction de ces substances par le NaBH<sub>4</sub> pouvait être catalysée par des nanoparticules d'Au.

Nous avons tout d'abord vérifié que, dans nos conditions expérimentales excès en NaBH<sub>4</sub> et sous une température ambiante au laboratoire de 22° la montmorillonite seule n'a pas d'activité catalytique (**figure III.17**) même après 30min de mise en contact avec le p-nitrophénol et ceci et pour la MMTNa et pour MMTA2h. Puis nous avons examiné la réactivité des nanoparticules d'or stabilisées dans la porosité de la montmorillonite.



**Figure III.17 :** Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium par la montmorillonite activée 2h seul.

Une étude comparative sera faite entre les catalyseurs préparés à partir de différentes montmorillonite activée ou sodique. Pour les mêmes types de catalyseurs, nous comparerons les résultats en fonction du pourcentage d'or 2% et 5%.

- **Conditions opératoires**

Les tests catalytiques ont été effectués en phase liquide en présence de  $\text{NaBH}_4$  en excès à la température ambiante de  $22^\circ\text{C}$ .

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

**p-NP** : para-nitrophénol

**p-AP** : para-aminophénol.

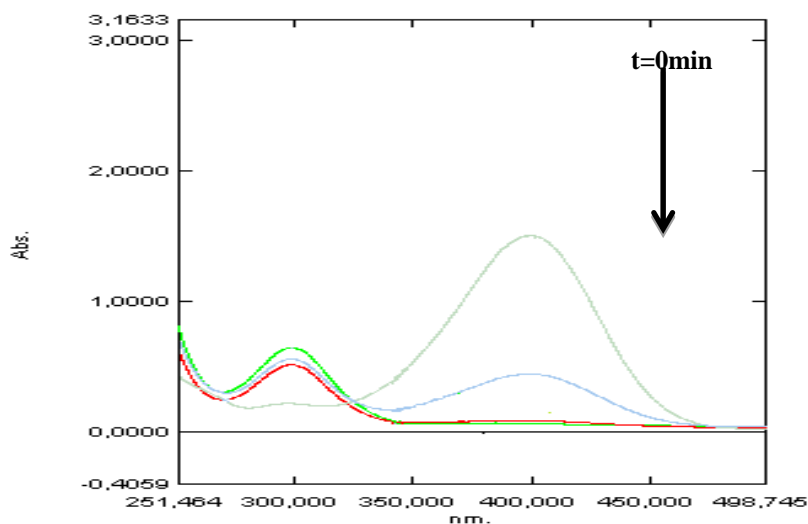
### **III.3.1. Evolution de l'activité du catalyseur en fonction de la durée d'activation de la MMT :**

L'activité catalytique des nanoparticules au cours de ces réactions est suivie par spectroscopie UV-Visible. Elle se traduit ici par la disparition du pic caractéristique des nanoparticules d'or sur le spectre d'absorption de la solution lorsqu'on mélange le 4-NP aux nanoparticules.

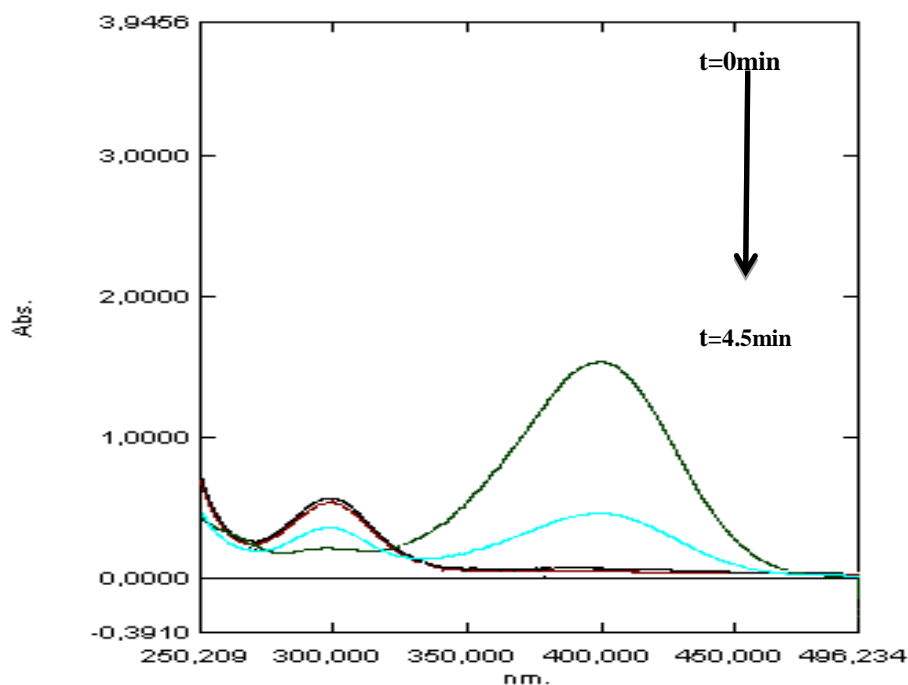


## Chapitre III : Résultats de caractérisation physico-chimiques et de réactivité catalytique des Catalyseurs

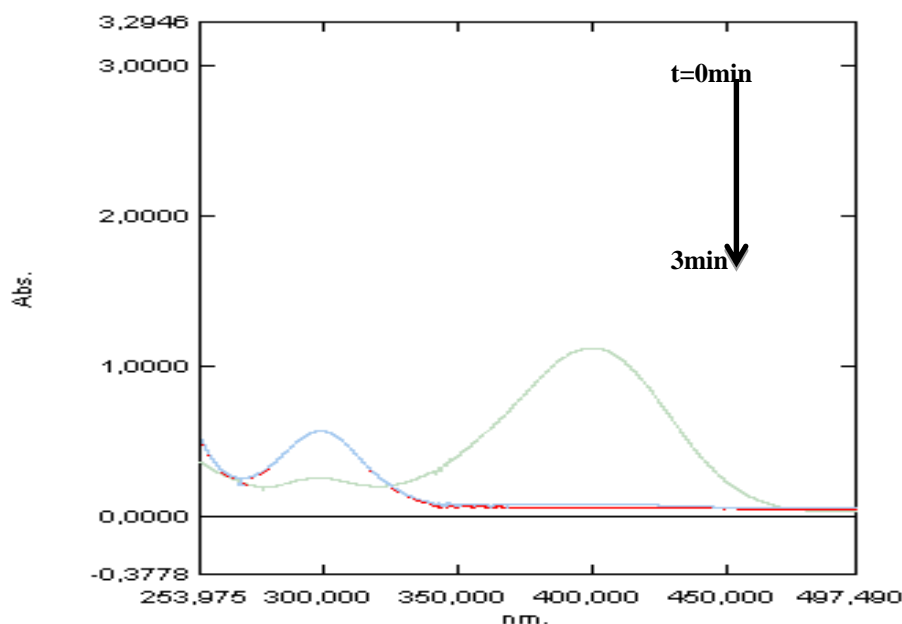
Dans la **figure III.18** suivante nous reportons les courbes obtenues sur les catalyseurs 2% AuMMTNa et 2% AuMMTA2h 2% AuMMTA4h



**Figure III.18 :** Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysée par le **2AuMMTNa**



**Figure III.19 :** Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-nitrophénol par le  $\text{NaBH}_4$  catalysée par le **2AuMMTA2h**



**Figure III.20** : Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-NP par le  $\text{NaBH}_4$  catalysée par le **2Au MMTA4h**

Nous reportons la durée de la réaction équivalente à une disparition complète 4-NP dans le tableau suivant :

**Tableau III.6** : Effet de durée d'activation sur la durée de la réaction

	<b>Temps correspond à la fin de la réaction 100% de conversion</b>
<b>2AuMMTNa</b>	4 min
<b>2AuMMTA2h</b>	4.5 min
<b>2AuMMTA4h</b>	3 min

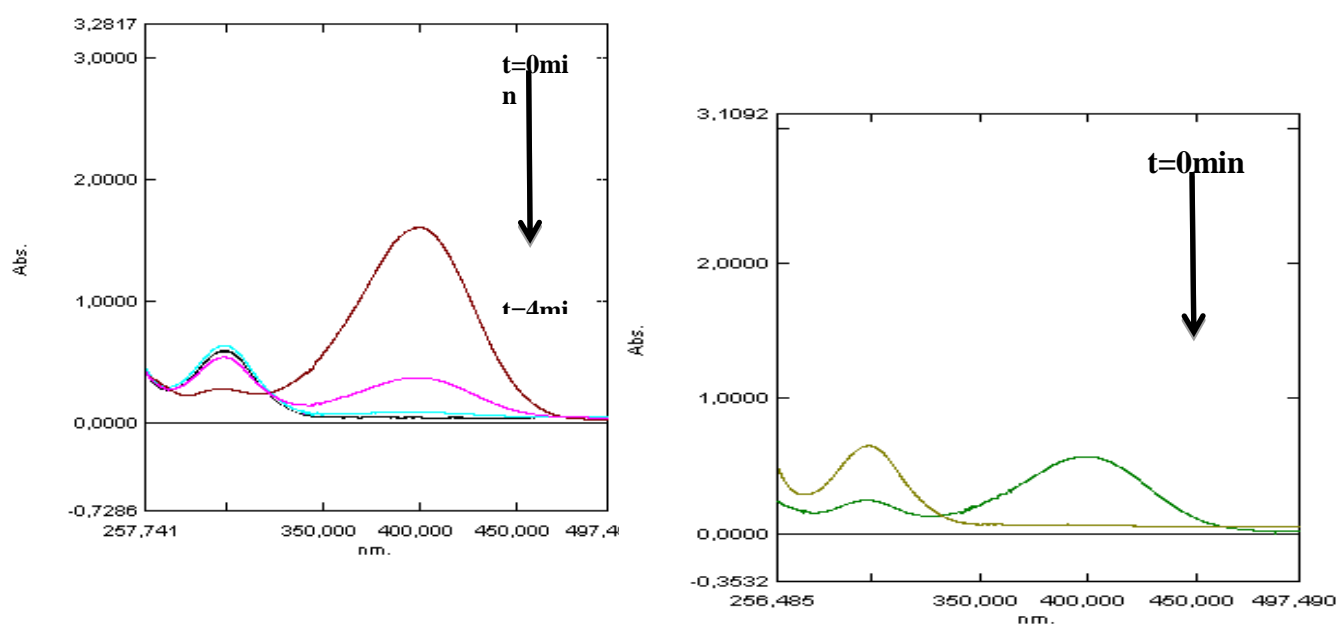
Nous observons globalement une très grande activité de nos catalyseurs dans la réaction de réduction du 4-NP en plus une nette amélioration est remarquée pour les nanoparticules stabilisées par une montmorillonite activée 4h ou une grande vitesse de réaction est obtenue avec un temps final de réaction de seulement 3min.

## Chapitre III : Résultats de caractérisation physico-chimiques et de réactivité catalytique des Catalyseurs

### III.3.2. Evolution de l'activité du catalyseur en fonction du pourcentage d'or :

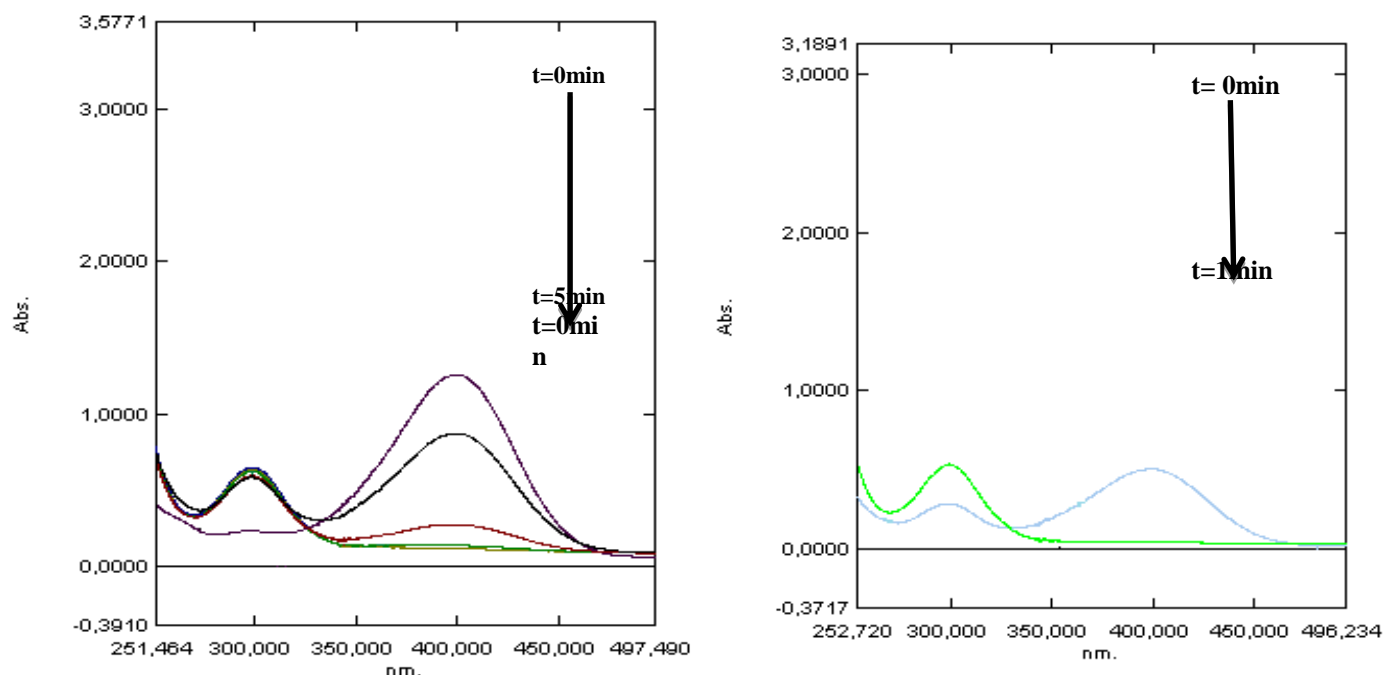
Nous présentons les résultats des tests de réduction du 4-NP sur des catalyseurs à base de 5%Au et que nous allons les comparés avec ceux préparés à partir de 2Au% les valeurs sont reportées dans le **tableau III.7** suivant et les spectres UV-visible obtenus sont montrés dans la **figure III.21**.

	2AuMMTNa	5AuMMTNa	2AuMMTA2h	5AuMMTA2h
<b>temps de disparitions complète du 4-NP</b>	4min	1min	4min	1min



**Figure III.21 :** Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-NP par le NaBH<sub>4</sub> catalysée par le 2AuMMTNa et 5AuMMTNa.

## Chapitre III : Résultats de caractérisation physico-chimiques et de réactivité catalytique des Catalyseurs



**Figure III.22 :** Evolution du spectre UV-Visible de la réduction du p-NP par le  $\text{NaBH}_4$  catalysée par le **2AuMMTA2h** et **5AuMMTA2h**.

Nous observons une nette diminution du temps final de réaction et parallèlement une nette augmentation donc de la vitesse de la réaction quand le pourcentage d'or augmente de 2 à 5% et ceci quel que soit le type de la montmorillonite utilisée MMTNa ou l'activée 2h.

- **Calcul de la constante de vitesse de la réaction :**

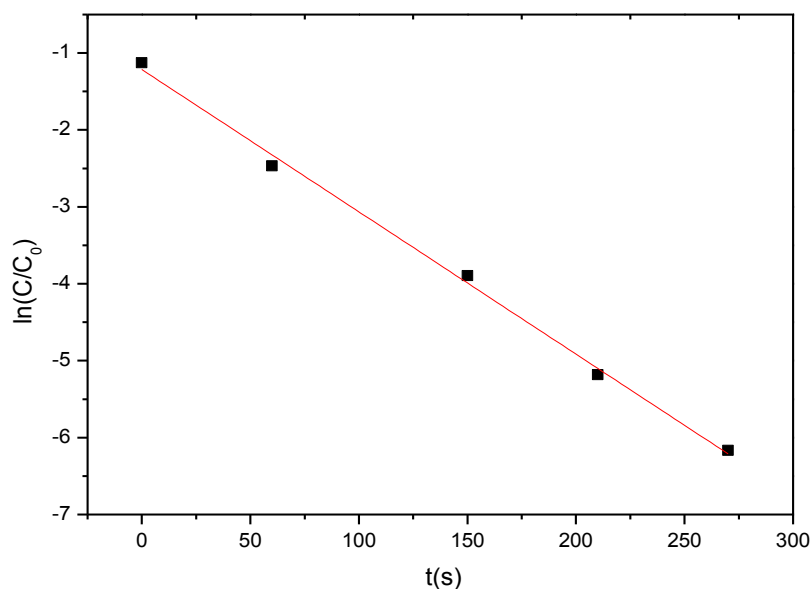
Nous avons estimé la constante vitesse  $k$  pour le catalyseur 2AuMMTA2h les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Temps (S)	abs	C	$C/C_0$	$\ln(C/C_0)$
0	1,1975	450,3234	0,323717	-1,1278841
60	0,7846	118,0205	0,08484	-2,4669921
150	0,188	28,27918	0,020329	-3,8957242
210	0,0519	7,806859	0,005612	-5,1828473
270	0,0194	2,918171	0,002098	-6,1668931

## Chapitre III : Résultats de caractérisation physico-chimiques et de réactivité catalytique des Catalyseurs

---

Le tracé de la courbe  $\ln(C/C_0)$  est montré dans la **figure III.23** nous observons l'obtention d'une droite linéaire le calcul de la pente nous donne la valeur de la constante de vitesse  $k$



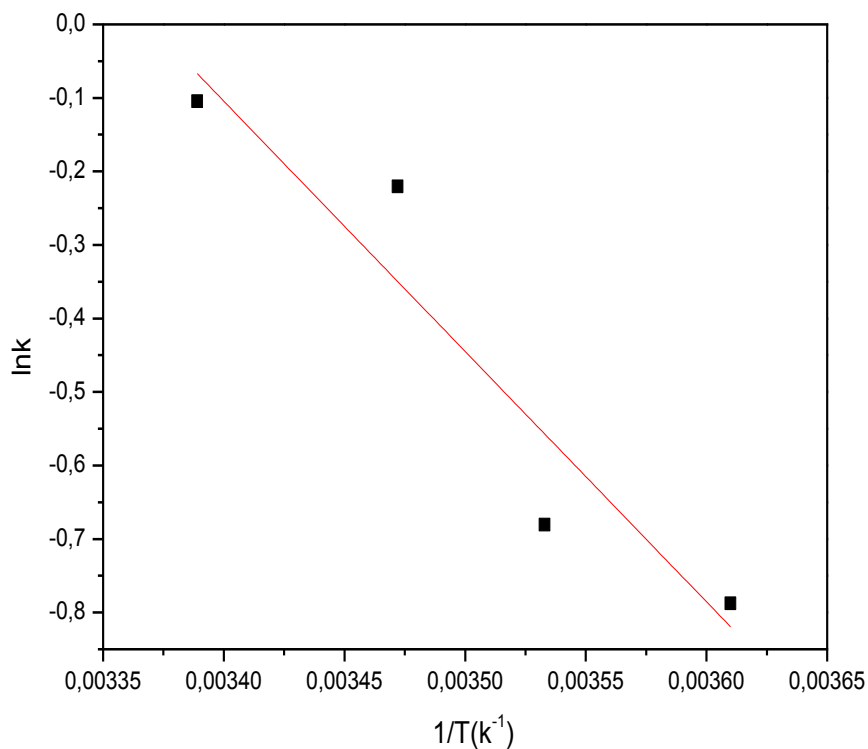
**Figure III.23** : la représentation linéaire de  $\ln(C/C_0)=f(t)$ .

La valeur de la constante de vitesse  $k=0.0185s^{-1}$ .

### III.3.3. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation :

Nous avons également étudié l'effet de la variation de température de 4° à 23° sur l'activité catalytique du catalyseur 2AuMMTA2h

La valeur de l'énergie d'activation calculée à partir du tracé d'Arrhenius (Figure III.24) à différentes température est de 34,37kJ/mole ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature par exemple une valeur d'énergie d'activation de 38 kJ/mole a été obtenue pour des NPs (6,9 nm) sur billes de PMMA.



**Figure III.24 :** Diagramme d'Arrhenius des constantes de vitesse de la réduction du p-NP par  $NaBH_4$  en présence de AuNPs

$-E_a/R = -4.32$  pente

$E_a = 34.37$  kJ/mole

Le tracé nous donne une valeur d'énergie d'activation de 34.37 KJ/mol qui est très proche à celle obtenue sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or.

### **Discussion générale et Conclusion :**

Dans ce mémoire, un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique nous montre que les nanoparticules d'Au trouvent des applications dans un large domaine d'applications.

En fonction des applications visées, les nanoparticules peuvent être obtenues par diverses méthodes. Il ressort également de cette étude que la préparation de catalyseurs performants à base de nanoparticule d'or nécessite le contrôle de nombreux paramètres. Suite à la grande réactivité de surface des particules d'or nanométriques, les nanoparticules s'agrégent rapidement après leur formation, leur taille de particules augmente et donc une forte diminution de leur activité est généralement observée.

Rappelons que l'objectif de notre travail était la préparation contrôlée des nanoparticules d'or stabilisée par une argile locale activée et d'utiliser ces nanoparticule d'or pour catalyser dans l'eau la réduction du p-NP par le borohydrure de sodium. En effet le 4-nitrophénol ou para-nitrophénol (p-NP) est l'un des polluants dangereux rencontrés dans les effluents d'industrie chimique, sa réduction en p-aminophénol (p-AP) en utilisant le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) est une réaction très du plus grand intérêt. En plus cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux noble.

Dans cette étude, des nanocomposites nanoparticules d'or Au –montmorillonite à différents contenu en or ont été préparés, caractérisés et testés dans la réduction du 4-nitrophénol par le  $\text{NaBH}_4$ .

Les nanocomposites Au-MMT ont été préparés par stabilisation des nanoparticules d'or préformées par réduction de l'or par le  $\text{NaBH}_4$  dans la porosité d'une montmorillonite sodique ou activée par traitement à l'acide chloridrique.

Les résultats de caractérisation BET UV-visible DRX et MET révèlent la fixation de nanoparticules d'or dans les mésopores de la montmorillonite et valident notre méthode de préparation. Les résultats de DRX et MET montrent la formation de nanoparticules d'or bien disperses et de petite taille.

Globalement des particules sphériques inférieures à 6nm (pour des catalyseurs 2%Au) et une taille de particules autour de 8nm pourtant avec 5%Au par l'utilisation de la

## ***Chapitre IV : Discussion générale et Conclusion***

---

montmorillonite sodique ou activée 2h ou 4h, comme agent stabilisant avec un meilleur résultat de la plus petite taille obtenu sur 2AuMMTA4h.

Ces nanocomposites de nanoparticules d'or et de montmorillonite préparés ont été testé dans la réduction du 4-nitrophénol à son amine correspondant le 4-aminophénol. Des résultats intéressants d'activité catalytiques de nos catalyseurs dans ce type de réaction sont obtenus et cela quel que soit le type d'activation utilisé avec une meilleure activité obtenu sur le 2AuMMTA4h qui montre une faible taille de particule d'or obtenue ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface spécifique de la montmorillonite après le traitement d'acidification et donc à une meilleure dispersion de particules de taille petite.

Nous observons une nette augmentation de l'activité a été observée quand le pourcentage d'or augmente de 2% à 5%. Le calcul de l'énergie d'activation a donné une valeur très proche de celle reportée dans la littérature.



## Références Bibliographiques

---

- [1]. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chemistry Letters 2 (1987) 405-408.
- [2]. K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, Langmuir 20 (2004), 237et 243.
- [3]. Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y.Kawase, Aerobic biodegradation of p nitrophenolby acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, Process Biochemistry, 46, (2011), 284-289.
- [4]. M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc, Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light, Vol. 147, 1857, p 145.
- [5]. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, s.l. : Annalen der Physik, 1908.
- [6]. P.Lilienfeld, Gustav Mie, the person; Applied Optics , Vol. 30, 33, 1991, p4696-4698.
- [7]. P. COSTA, Nanomatériaux : Propriétés et applications ; Technique de l'ingénieur, m3011
- [8]. K. Lance Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," J. Phys. Chem. B 107, (2003), p668-677 .
- [9]. M. Faraday, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 147 (1857), pp , 145-181.
- [10]. Burst M., Walker M., Bethell D, Schiffrin D. J., Whyman R., "Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a 2-phase Liquid-Liquid system," chem. commun., 1994,p801-802,
- [11]. M.P-J Debouttière, Thèse d'état : " Elaboration de nanoparticules d'or fonctionnalisées pour la détection et l'imagerie biologiques ", l'université claudes bernard - lyon 1-, 2006.
- [12]. M.carriere et O.Pluchery, Nanoparticules d'or, Technique de l'ingénieur nm900.
- [13]. L. Guczi, D. Horvath, Z. Paszti, G. Peto, "Effect of treatments on gold nanoparticles", Catalysis Today, 2002, 72,p 101.
- [14]. J. Mering, , Trans. Faraday Soc, " On the hydration of montmorillonite ", 42B, (1946), p205-219.

## Références Bibliographiques

---

- [15]. O. Bouras, Thèse: “ Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles ” ;synthèse et caractérisation, Université de Limoges, (2003).
- [16]. F. Annabi-Bergayaz, Thèse : Organisation de molécules polaires adsorbées par la montmorillonite, Université d’Orléans, (1978), p3.
- [17]. A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnet, Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l’hectorite saturée par différents cations, Bull. Soc. Miner. Cristal, 74 (1951),p 439–455.
- [18]. G. Didier, Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision, Thèse Sci : Université Claude Bernard, Lyon (1972) 109.
- [19]. J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, Spectrochim. Acta A 54 (1998) ,p1397–1409.
- [20]. C. Fernandes, C. Catrinescu, P. Castilho, P.A. Russo, M.R. Carrott, C. Breen, Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite, Appl. Catalysis A: Gen. 318 (2007),p 108–120.
- [21]. H. kaviratna, T.J. Pinnavaia, Acid hydrolysis of octahedral Mg 2+ sites in 2:1 layered silicates: an assessment of edge attack and gallery access mechanisms, Clays Clay Miner, 42 (1994),p717–723.
- [22]. C. Breen, J. Madejová, P. Komadel, Correlation of catalytic activity with infrared, 29 Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites, Appl. Clay Sci. 10 (1995) ,p219–230.
- [23]. A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct photo-transformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, Chemosphere 80 (2010) ,p759-763.
- [24]. N. Sahiner, H. Ozay, O. Ozay, N. Aktas, Applied Catalysis B: Environmental 101(2010) ,p137.
- [25]. S. Gazi, R. Ananthakrishnan, Applied Catalysis B: Environmental 105 (2011)317.
- [26]. E. Murugan, J.N. Jebaranjitham, J. Mol. Catal. A Chem. 365 (2012) 128e135
- [27]. N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Colloids Surf. A 196 (2002) 247e257.

## Références Bibliographiques

---

- [28]. K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir* 20 (2004) 237e243.
- [29]. Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y. Kawase, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, *Process Biochemistry* 46, (2011), p 284-289.
- [30]. O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).
- [31]. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918), p1361.
- [32]. S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, (1938), 309.
- [33]. Madejová, J., *Vibrational Spectroscopy* 31, 2003; p 1–10.
- [34]. Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., *Spectrochimica Acta A* 54, 1998, p1397–1406.
- [35]. Temuujin, J., Jadambaa, T.S., Burmaa, G., Erdenechimeg, Sh., Amarsanaa, J., MacKenzie, K.J.D, *Ceramics International* 30, 2004, p 251–255.
- [36]. L Zatta et al *APPLIED CLAY SCIENCE* 80-81 (2013) à 236-244.
- [37]. S. Korichi et al. ,*Applied Clay Science*, 59–60, (2012) ,p76–83.
- [38]. P.Kumar, R.V.Jasra, T.S.G.Bhat ,*Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 1995, p 1440-1448.
- [39]. B.J.Borah, Dipanka Dutta, Dipak Kumar Dutta, *Applied Clay Science*, 49 (2010), p317–323.
- [40]. Zhang, M. M.; Liu, L.; Wu, C. L.; Fu, G. Q.; Zhao, H. Y.; He, B. L. *Polymer*, 48, 2007, p 1989-1997.

## **Résumé :**

L'objectif de notre travail était stabilisation de nanoparticules d'or par différents types de montmorillonites locales activées. Les nanocomposites Au-montmorillonite obtenus ont été utilisés pour catalyser la réduction du p-NP par NaBH<sub>4</sub>. Les nanocomposites Au-MMT ont été préparés par stabilisation des nanoparticules d'or préformées par réduction de l'or par le NaBH<sub>4</sub> dans la porosité d'une montmorillonite sodique ou activée par traitement à l'HCl. Les résultats de caractérisation BET UV-visible DRX et MET révèlent la fixation de nanoparticules d'or dans les mésopores de la montmorillonite. Des résultats intéressants d'activité catalytiques de nos catalyseurs dans la réduction de 4-nitrophénol sont obtenus et cela quel que soit le type d'activation utilisé avec une meilleure activité obtenu sur le 2AuMMTA4h

**Mots clés** : nanoparticules d'or, montmorillonite, 4-nitrophénol.

## **Abstract:**

The objective of our work was the stabilization of gold nanoparticles by different local activated clays. The obtained Au-montmorillonite nanocomposite were used for application in the reduction of 4-nitrophenol by NaBH<sub>4</sub>. Au-MMT nanocomposites were prepared by stabilization of Au nanoparticles previously formed by reduction by sodium borohydride into the montmorillonite MMTNa or activated by HCl. The characterization results of BET UV-visible XRD and TEM revealed the gold nanoparticles fixation into the montmorillonite mesopores.

Interesting results of catalytic activity of our catalysts in 4-nitrophenol reduction is obtained and whatever the type of activation used with better activity obtained on 2AuMMTA4h.

**Key words**: gold nanoparticles, montmorillonite, 4-nitrophenol.