

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET FORMATION
DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATION



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POST GRADUATE SCHOOL FOR
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE

DOCTORAL RESEARCH UNIT FOR
CHEMISTRY AND APPLICATION

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTIC CHEMISTRY LABORATORY

**Synthèse de nanoparticules à base de cuivre sur une kaolinite
anionique fonctionnalisée par des groupes sulfonates : Application
à la réduction catalytique de quelques composés nitroaromatiques**

THÈSE

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat/Ph.D en Chimie**

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Analytique

Par :

SIEGNIN Raïssa

Matricule : 13P2621

Master en Chimie

Sous la codirection de :

KENNE DEDZO Gustave

Maître de Conférences

Université de Yaoundé I

et

NGAMENI Emmanuel

Professeur

Université de Yaoundé I



Année 2024

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET FORMATION
DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATION



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POST GRADUATE SCHOOL FOR
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE

DOCTORAL RESEARCH UNIT FOR
CHEMISTRY AND APPLICATION

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTIC CHEMISTRY LABORATORY

**Synthèse de nanoparticules à base de cuivre sur une kaolinite
anionique fonctionnalisée par des groupes sulfonates : Application
à la réduction catalytique de quelques composés nitroaromatiques**

THÈSE

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat/Ph.D en Chimie**

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Analytique

Par :

SIEGNIN Raïssa

Matricule : 13P2621

Master en Chimie

Sous la codirection de :

KENNE DEDZO Gustave

Maître de Conférences

Université de Yaoundé I

et

NGAMENI Emmanuel

Professeur

Université de Yaoundé I

Année 2024

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail - Patrie
UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROUN
Peace – Work - Fatherland
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

P.O. Box 812 Yaoundé

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY


Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de Thèse de Doctorat/Ph.D de Madame SIEGNIN Raïssa, Matricule 13P2621, soutenance autorisée par la correspondance N° 10783-2025/UYI/CRFD-STG/25 du 21 mars 2025 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées à la candidate lors de cette évaluation faite le 30 Avril 2025 ont été réellement effectuées et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

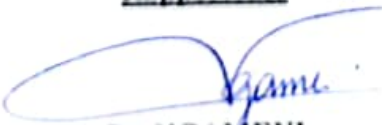

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Yaoundé.....

Président


Pr. NANSEU NJIKI
Charles. P

Rapporteurs


Pr. NGAMENI
Emmanuel

Pr. KENNE DEDZO
Gustave

Membres


Pr. NJANJA Evangéline
Epsc BETNGA

Pr. KAMGANG YOÛBI

Dédicace


Je dédie ce travail à :

● *Ma mère : SEMO Suzanne*

● *Mon époux : TCHAKOUTE KOUAMO Hervé*

● *Mes enfants : Tchakouté Kylian
Tchakouté Pharell
Tchakouté Alexandra*

« Dans notre complicité, chaque silence devient une conversation »



Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Physique et Analytique appliquées (LCPAA) de l'université de Yaoundé I. Les personnes que je vais de ce pas remercier sont celles-là qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation.

Je remercie le Professeur NGAMENI Emmanuel chef de l'équipe de recherche Electrochimie Analytique et Génie des matériaux de l'université de Yaoundé I de m'avoir accepté dans son équipe de recherche et d'avoir accepté examiner ce travail. Merci également professeur pour les moyens mis à la disposition de chaque étudiant au laboratoire pour la bonne marche des travaux de recherche.

Je remercie le Professeur KENNE DEDZO Gustave qui m'a tenu la main de l'initiation à la recherche jusqu'à ce jour. Malgré ses multiples occupations et mon statut de femme au foyer, il a toujours su ménager de son temps pour que ce travail avance suivant le chronogramme préétabli. Au-delà de la recherche, j'ai appris de vous la rigueur pendant le travail, l'optimisme et surtout la ponctualité. Merci encore professeur.

Je remercie le professeur NANSEU-NJIKI Charles Péguy pour les contributions qu'il a apportées pour mener à bien ce travail. Merci également professeur car vous n'avez jamais cessé d'œuvrer pour le bon fonctionnement du laboratoire.

Je remercie tous les enseignants-chercheurs du LCPAA de l'université de Yaoundé I pour leurs conseils. Particulièrement les PROFESSEURS PENGOU Martin, TCHÉUMI Hervé et docteurs NGASSA, KAMENI, NJIMOU, NDJINE, NGUELO, TCHOUMENE, NGANA, POUANGAM pour leurs multiples encouragements.

Je remercie madame MOUAFO Edwige pour son assistance lors des manipulations d'électrochimie.

Je remercie mes camarades de promotion et de laboratoire NGNOKAM Valérie, BOUTIANALA Michèle, SAMBANG lionnel, MBIAGAING Cyril, TAGNE Junior, JAKPOU Nadine, HANGA Sonita pour tous nos moments de four rire et surtout pour les débats qui nous animaient au laboratoire

Je remercie mes frères et sœurs pour leurs assistances et les multiples encouragements pendant mes moments de faiblesse

J'adresse les remerciements particuliers aux membres du jury qui ont bien voulu prendre de leur temps pour examiner ce travail.



Sommaire

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iv
LISTE DES ABREVIATIONS	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
RESUME.....	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	4
I-1- Argiles et minéraux argileux	4
I-1-1- Genèse et structures.....	4
I-1-2- Kaolinite	11
I-2- Modifications de la kaolinite et applications.....	16
I-2-1- Modifications	16
I-2-2- Applications des kaolinites greffées.....	22
I-3- Nanoparticules métalliques supportés par la kaolinite.....	24
I-3-1- Nanoparticules métalliques	24
I-3-2- Utilisation des minéraux argileux comme supports de nanoparticules métalliques : cas de la kaolinite	29
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	36
II-1 - Réactifs chimiques	36
II-2- Modification de la kaolinite	38
II-2-1- Collecte de la fraction fine de la kaolinite	38

II-2-2- Intercalation du DMSO.....	39
II-2-3- Greffage du propane sultone.....	39
II-2-4- Synthèse des nanoparticules de cuivre sur les particules de kaolinite fonctionnalisées	39
II-3- Techniques de caractérisation.....	40
II-3-1- Diffraction de rayons X (DRX).....	40
II-3-2- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone13 (RMN ¹³ C) et du silicium 29 (RMN ²⁹ Si).....	41
II-3-3- Spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier (IRTF).....	42
II-3-4- Analyses thermogravimétriques (ATG).....	43
II-3-5- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
II-3-6- Microscopie électronique en transmission (MET) couplée à l'EDX.....	44
II-3-7- Point de charge nulle.....	45
II-3-8- Dosage des sites acides des matériaux.....	46
II-3-9- Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique.....	46
II-4- Adsorption du bleu de méthylène.....	49
II-4-1- Isothermes d'adsorption du BM.....	49
II-4-2- Interactions entre le BM et les matériaux.....	50
II-5- Réduction catalytique des composés nitro-aromatiques.....	50
II-5-1- Enregistrement des données expérimentales.....	50
II-5-2- Cinétique de réduction des composés nitro-aromatiques.....	51
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	56
III-1- Caractérisations des matériaux.....	56
III-1-1- Greffage du PS.....	56
III-1-2- Décoration de la kaolinite par des NPs de Cu.....	75
III-2- Décoration de la kaolinite par des NPs de Cu.....	75
III-2-1- Adsorption du BM.....	75

III-2-2- Evaluation des interactions par spectroscopie Visible entre le bleu de méthylène et les différents matériaux	78
III-3- Réduction catalytique des composés nitroaromatiques sur les matériaux nanocomposites	88
III-3-1- Suivi de la réduction catalytique des composés nitroaromatiques	88
III-3-2- Influence de quelques paramètres expérimentaux sur la réduction catalytique des composés nitroaromatiques	99
III-3-3- Mécanismes de réduction catalytique des composés nitroaromatiques.....	107
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114
LISTES DE COMMUNICATIONS ET ARTICLES SCIENTIFIQUES TIRES DE CE TRAVAIL	131



Liste des abréviations

4-NC : 4-nitrocathécol

4-NP : 4-nitrophénol

ATG : Analyse thermogravimétrique

BM : Bleu de méthylène

CNA : 4-chloro-2-nitroaniline

CV /K-S : Carbone vitreux modifié par le 1,3-Propane sultone

CV : Carbone vitreux

CV/K : Carbone vitreux modifié par un film de kaolinite

DRX : Diffractométrie de Rayons X

EPC : Electrode à pâte de carbone

EPC/ K/Cu : Électrode a pâte de carbone modifiée par les nanoparticules de cuivre supportées par la kaolinite

EPC/K-S/Cu : Électrode à pâte de carbone modifiée par les nanoparticules de cuivre supportées par la kaolinite fonctionnalisée

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

K : Kaolinite

K-D : kaolinite modifiée par intercalation du DMSO

K/Cu : Nanoparticules de cuivre supportées par la kaolinite

K-S /Cu : Nanoparticules de cuivre supportées par la kaolinite fonctionnalisée par le 1,3-Propane sultone

K-S : Kaolinite modifiée par greffage du propane sultone

K-S/M :Kaolinite modifiée par greffage du 1,3-propane sultone puis lavé au méthanol

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MET/EDX : Microscopie Electronique à Transmission couplée à la Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie

NPs : Nanoparticules

PS : 1,3-propane sultone

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire




Liste des figures

Figure 1: Eléments structuraux de base des minéraux argileux : plans anioniques, tétraèdre et couche tétraédrique, octaèdre et couche octaédrique.	6
Figure 2: Structures d'une sépiolite et d'une palygorskite	7
Figure 3: Structure des minéraux argileux 1:1.....	8
Figure 4: Structure générale des phyllites 2:1.....	9
Figure 5: Classification des minéraux argileux.....	10
Figure 6: Alternances de feuillets de différents minéraux argileux au sein de minéraux argileux interstratifiés.	11
Figure 7: Structure de la kaolinite et représentation des interactions interfeuillets.	13
Figure 8: Représentation d'une plaquette de kaolinite et image obtenue par microscopie électronique à balayage, montrant l'agrégation des plaquettes de kaolinite.....	14
Figure 9: Organisation des feuillets de la kaolinite avant et après délamination.	17
Figure 10: Mécanisme d'intercalation d'un composé entre les feuillets de la kaolinite	19
Figure 11: Mécanisme de greffage d'un alcool dans l'espace interfoliaire de la kaolinite.....	20
Figure 12: Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques	26
Figure 13: Formule chimique du 1,3-propane sultone.	37
Figure 14: Structure du 4-NP, du PNC et du CNA.	37
Figure 15: Principe de la loi de bragg.	40
Figure 16: Programmation en potentiel dans une expérience de voltammetrie cyclique.....	47
Figure 17: Dispositif électrochimique d'analyse.	48
Figure 18: Etapes de préparation d'une électrode à pâte de carbone.	49
Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite (K) et de la kaolinite intercalée par le DMSO (K-D).....	57
Figure 20: Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite, de la kaolinite intercalée au DMSO et de la K-S.....	58
Figure 21: Spectres RMN ¹³ C de K-D, du propane sultone (PS), de K-S et de K-S/M.....	60
Figure 22: RMN ²⁹ Si des matériaux avant et après fonctionnalisation.....	62

Figure 23: Spectres IR de la kaolinite et de K-D dans le domaine 4000 – 400 cm ⁻¹	63
Figure 24: Spectres IRTF de K, K-S, et K-S/M.	65
Figure 25: Spectres IRTF de K, K-S/M, K-S et PS enregistrés dans les domaines spectraux compris entre (3800 cm ⁻¹ – 3500 cm ⁻¹ , 3100 cm ⁻¹ – 2700 cm ⁻¹ et 1500 cm ⁻¹ – 700 cm ⁻¹).	66
Figure 26 : Proposition de la réaction du 1,3-propane sultone avec un groupe hydroxyle de l'espace interfoliaire de la kaolinite.	67
Figure 27: Courbes ATG et DTG de la kaolinite et de K-D.	68
Figure 28: Thermogrammes de la kaolinite et de la kaolinite fonctionnalisée à différentes étapes de synthèse.	70
Figure 29: Images MEB de la kaolinite et des différents matériaux hybrides synthétisés à différents grossissements.	72
Figure 30: Détermination des PCN de la kaolinite et de K-S. Évolutions de la différence entre le pH final (pH _f) et le pH initial (pH _i) en fonction du pH initial. la figure en inset représente un agrandissement dans le domaine proche des PCN.	74
Figure 31: Isotherme d'adsorption du BM sur la kaolinite et K-S.	76
Figure 32: Spectre visible (entre 400 nm et 800 nm) d'une solution de BM 10 μM.	79
Figure 33: Spectres visibles du BM de concentrations variés (entre 1 μM et 20 μM) en présence de 3 mg de K-S.	80
Figure 34: Spectres des suspensions obtenues à partir de 3 mg de K + BM 5μM ou 3 mg de K-S + BM 5 μM à celui du BM 5 μM.	82
Figure 35: Diffractogrammes sur poudres de K, K-S, K/Cu et K-S/Cu.	83
Figure 36: Images TEM de K-S/Cu (a,b) et K/Cu (c,d) à différents agrandissements.	84
Figure 37: Distributions du silicium, de l'aluminium et du cuivre sur K/Cu et K-S/Cu obtenues par EDX.	85
Figure 38: Voltammogrammes multicycliques enregistrés sur (a) EPC-K-S/Cu à 50 mV s ⁻¹ dans NaNO ₃ 0,1 M, (b) EPC-K/Cu et (c) EPC-K-S/Cu à 50 mV S ⁻¹ dans le mélange NaNO ₃ 0,1 M et HNO ₃ 0,1 M. (d) premiers signaux enregistrés à 50 mV S ⁻¹ sur EPC, EPC-K/Cu et EPC-K-S/Cu dans le mélange NaNO ₃ 0,1 M et HNO ₃ 0,1 M.	86

Figure 39: Illustration du processus de modification et de décoration de la kaolinite fonctionnalisée par des nanoparticules de cuivre.....	88
Figure 40: Spectres UV-vis d'une solution de 4-NP 0,1 mM avant et après ajout du NaBH ₄ 4 mM.	89
Figure 41: Spectres UV-visibles traduisant la réduction du 4-NP 0,1 mM par le NaBH ₄ 4 mM en présence de K-S/Cu 40 mg/L. Inset, évolution de l'absorbance à 426 nm en fonction du temps.	90
Figure 42: Simulation des données expérimentales à partir de la forme linéarisée de l'équation 20.....	92
Figure 43: Spectres UV-Vis d'une solution de CNA 0,1 mM avant et après ajout de l'agent réducteur (NaBH ₄ 4 mM).....	93
Figure 44: Spectres UV-visibles traduisant la réduction du CNA 0,1 mM par le NaBH ₄ 4 mM en présence de K-S/Cu 40 mg/L. Inset, évolution de l'absorbance à 426 nm en fonction du temps.	94
Figure 45: Spectre UV-visible du 4-NC (0,1 mM) en solution aqueuse en l'absence et en présence du NaBH ₄ 4 mM.....	95
Figure 46: Spectres UV-visibles traduisant la réduction du 4-NC 0,1 mM par le NaBH ₄ 4 mM en présence de K-S/Cu 40 mg/L. Inset, évolution de l'absorbance à 426 nm en fonction du temps.	96
Figure 47: Evolution des pourcentages résiduels des composés nitroaromatiques en fonctions du temps en utilisant comme catalyseurs K, K-S, K/Cu et K-S/Cu.	98
Figure 48: Influence de la concentration du catalyseur (entre 8 mg/L et 160 mg/L) sur la réduction catalytique du 4-NP, CNA et 4-NC. La concentration du NaBH ₄ est fixée à 4 mM et celle des composés nitro-aromatiques à 0,1 mM.	100
Figure 49: Variations (A) des temps d'induction et (B) des temps de réaction totale en fonction de la concentration du catalyseur lors des réductions catalytiques du CNA, du 4-NC et du 4-NP.....	101
Figure 50: Variations des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration du catalyseur lors des réductions catalytiques du CNA, du 4-NC et du 4-NP.	102

Figure 51: Influence de la concentration des composés nitroaromatiques (entre 0,02 mM et 0,16 mM) sur la réduction catalytique du 4-NP, CNA et 4-NC, la concentration du catalyseur est fixée à 40 mg/L et celle du NaBH ₄ à 4 mM.....	104
Figure 52: Variations (A) des temps d'induction et (B) des temps de réaction totale en fonction de la concentration initiale des composés nitroaromatiques (CNA, 4-NC et 4-NP) lors des réductions catalytiques.....	105
Figure 53: Variations des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des composés nitroaromatiques (CNA, 4-NC et 4-NP) lors des réductions catalytiques.	106
Figure 54: Effet du temps de contact imposé (A) entre le catalyseur et le 4-NP, (B) entre le catalyseur et le NaBH ₄ avant la réduction catalytique. Inset : évolutions de la constance de vitesse de la réaction en fonction du temps de contact considéré.	107
Figure 55: Proposition du mécanisme de réduction catalytique des composés nitroaromatiques sur K-S/Cu.....	109



Liste des tableaux

Tableau I: Domaines d'application de la kaolinite	15
Tableau II : Quelques kaolinites hybrides obtenues par greffage dans l'espace interfoliaire. .	21
Tableau III: Quelques exemples de nanoparticules supportées par les minéraux argileux et applications.....	30
Tableau IV: Quelques travaux effectués sur la synthèse des nanoparticules métalliques utilisant la kaolinite comme support.	32
Tableau V: Réactifs chimique utilisés.....	36
Tableau VI: Constantes de Langmuir et de Freundlich associées à l'adsorption de BM sur K et K-S.	77
Tableau VII: Temps d'inductions et constantes de vitesses de pseudo-premier ordre des réactions de réduction catalytiques du 4-NP, 4-NC et CNA en présence de K-S/Cu.	92
Tableau VIII: Données cinétique obtenues lors de la mise en évidence de la contribution des différents constituants du catalyseur (K-S/Cu).	98



Résumé

Dans le cadre de ce travail, une kaolinite a été modifiée par greffage d'un composé organique (1,3-propanesultone) dans l'espace interfoliaire, l'objectif visé étant l'obtention d'un matériau échangeur cationique, pouvant servir de support pour des nanoparticules à base de cuivre, destinées à la réduction catalytique des composés nitroaromatiques. Les différentes caractérisations physico-chimiques (DRX, IRTF, RMN ^{13}C , RMN ^{29}Si , MEB, MET et ATG) effectuées sur les matériaux à différentes étapes de la modification, ont permis de mettre en évidence pour la première fois à notre connaissance, la synthèse d'une kaolinite anionique (dénommée K-S). Ce nouveau matériau est caractérisé par une distance interlamellaire plus importante que celle de la kaolinite native (1,22 nm au lieu de 0,71 nm). Une délamination partielle à l'origine de la diminution de l'épaisseur des agrégats du minéral argileux a également été observée par microscopie électronique à balayage. La quantification du composé organique greffé par analyse thermogravimétrique a conduit à la détermination de la formule chimique de la kaolinite hybride : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.77}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})_{0.23}$. Les propriétés d'échange cationique ont été mises en évidence par adsorption quantitative du bleu de méthylène, un colorant cationique. Le matériau K-S a été par la suite utilisé comme support pour la synthèse in situ de nanoparticules à base de cuivre. Dans ce cas, les propriétés d'échange cationiques ont été exploitées pour accumuler le précurseur des nanoparticules (cations Cu^{2+}) à la surface du support avant sa réduction par le sodium borohydrure. Le matériau obtenu (K-S/Cu) se présente sous la forme de plaquettes de kaolinite fonctionnalisées sur lesquelles sont déposées des nanoparticules agglomérées (6 à 8 nm de diamètres) de cuivre et surtout d'oxydes de cuivre(I) (Cu_2O) comme le confirment les analyses par diffractométrie de rayons X. Ce matériau composite montre d'excellentes propriétés catalytiques pour la réduction du 4-nitrophénol, du 4-chloro-2nitroaniline et du 4-nitrocatechol. Ces réactions catalytiques se traduisent par des constantes cinétiques élevées et des temps d'inductions plus ou moins importants dépendamment du composé nitroaromatique considéré. La réaction étant en général plus favorable pour le 4-chloro-2-nitroaniline, plus hydrophobe que ses deux homologues. Ces résultats démontrent une nouvelle fois l'important potentiel de la kaolinite pour la synthèse de nouveaux matériaux à forte valeurs ajoutées.

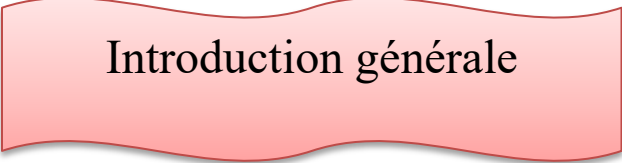
Mots clés : Kaolinite, Greffage interfoliaire, Nanoparticules de cuivre, Échangeur cationique, Réduction catalytique, Composés nitroaromatiques



Abstract

In this work, kaolinite clay mineral was modified by grafting an organic compound (1,3-propanesultone) into the interlayer space. The aim was to obtain a cations exchanger material that could be used as a support for copper-based nanoparticles. Physico-chemical characterizations (XRD, FTIR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, SEM, TEM and ATG) performed on the clay mineral at different stages of the modification process revealed for the first time to the best of our knowledge, the synthesis of an anionic kaolinite (named K-S). This nanohybrid material was characterized by a larger interlayer space compared to native kaolinite (1.22 nm instead of 0.71 nm). Scanning electron microscopy also revealed partial delamination, which reduced the thickness of the clay mineral aggregates. Quantification of the grafted organic compound by thermogravimetric analysis allowed the determination of the chemical formula of the nanohybrid kaolinite: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.77}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})_{0.23}$. Cations exchanger property of K-S was demonstrated by the quantitative adsorption of methylene blue, a model cationic dye. K-S was subsequently used as a support for the in-situ synthesis of copper-based nanoparticles, using a bottom-up approach. The cations exchanger property was exploited to accumulate the nanoparticle precursor (Cu^{2+} cations) on the surface of the support prior to its reduction by sodium borohydride. The resulting material (K-S/Cu) was structured as thin functionalized kaolinite platelets on which agglomerated copper-based nanoparticles (with diameter in the range 6 nm to 8 nm) were deposited. Based on XRD characterization, these nanoparticles were mainly copper(I) oxides (Cu_2O), with few amounts of copper nanoparticles. This composite material displays excellent catalytic properties for the reduction of 4-nitrophenol, 4-chloro-2-nitroaniline and 4-nitrocatechol. These catalytic reactions were characterized by fast kinetics and induction times of varying magnitude, depending on the nitroaromatic compound considered. The reaction was generally more favorable for 4-chloro-2-nitroaniline, the most hydrophobic compound of the series studied. These results once again demonstrate the potential of kaolinite for the synthesis of new and high-value-added materials.

Key words: Kaolinite, Interlayer grafting, Copper nanoparticles, Cation exchanger, Catalytic reduction, Nitroaromatic compounds



Introduction générale

Les argiles sont des matériaux très répandus sur l'écorce terrestre. Elles se forment naturellement au cours de processus géologiques en suivant différents mécanismes. Leurs propriétés intrinsèques sont associées à la présence majoritaire de minéraux argileux dans leurs compositions. Les argiles sont exploitées par l'homme depuis des millénaires entre autres pour la poterie, la construction et la production d'objets d'arts (Murray, 1991; Eberl, 1984; Galán, 2006). Avec le développement de la chimie des matériaux, de nouveaux enjeux se sont développés autour de l'utilisation des argiles et surtout des minéraux argileux qui les constituent. Cet intérêt s'explique par leur abondance et leurs structures ordonnées qui autorisent leur utilisation comme supports pour la synthèse de matériaux hybrides performants ou encore comme source d'éléments chimiques en synthèse inorganique (zéolithes, géopolymères, ...) (Elimbi *et al.*, 2011; Holmes *et al.*, 2011; Tchakoute *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Tchakouté and Rüscher, 2017; Eliche-Quesada *et al.*, 2021; Kemmegne-Mbougouen and Tchoumi, 2023). Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de la kaolinite, principal minéral argileux présent dans le kaolin.

La kaolinite est le minéral argileux le plus abondant sur terre et est également l'un des plus exploités par l'homme sous la forme de gisements de kaolin. Des centaines de tonnes de kaolinite sont en effet produites annuellement à partir des gisements de kaolin et destinés essentiellement à la production de céramiques, briques, papiers, peintures et pigments (Dedzo and Detellier, 2018; Detellier, 2018). Contrairement aux smectites très sollicitées pour la synthèse de matériaux à haute valeur ajoutée à cause de leur bonne réactivité et de leur modification aisée, la kaolinite est très peu utilisée à cette fin. La raison se trouve dans sa faible réactivité héritée de sa structure et de ses propriétés chimiques particulières (Tchoumene *et al.*, 2018).

Structurellement, la kaolinite est un phyllosilicate dont le feuillet élémentaire est constitué de la superposition d'une couche d'octaèdres aluminiques et d'une couche de tétraèdres siliciques (Gruner, 1932; Brigatti *et al.*, 2006, 2013). L'empilement de ces feuillets les uns sur les autres permet de mettre en évidence un espace interfoliaire peu réactif à cause des interactions par ponts-hydrogènes qui assurent la cohésion du minéral argileux (Dedzo and Detellier, 2016). Les rares substitutions isomorphiques sont à l'origine de la capacité d'échange ionique négligeable de la kaolinite. Par conséquent, peu de chercheurs s'intéressent à la modification chimique de la kaolinite, domaine de recherche pourtant très prometteur au regard de l'abondance et de la qualité des gisements de kaolin dans le monde et au Cameroun en particulier. Malgré cette faible réactivité, les travaux pionniers des années 60 et 90 ont

permis de poser les bases de la modification chimique de la kaolinite par intercalation (Wada, 1961; Weiss, 1961) puis par greffage dans l'espace interfoliaire (Tunney and Detellier, 1993). Ce greffage interfoliaire est réalisé sur les fonctions aluminols abondantes et réactives, présentes sur la surface basale. Les matériaux résultant de ces modifications présentent des propriétés intéressantes permettant leurs applications dans de nombreux domaines. Malheureusement, la modification chimique de la kaolinite obéit à des principes rigoureux qui empêchent l'obtention de structures variées. Ainsi, seuls les greffages d'alcools, d'amino alcools, d'alkoxysilanes et de liquides ioniques ont été rapportés dans la littérature (Brandt et al., 2003; Letaief and Detellier, 2007a; Tonle et al., 2007; Koteja and Matusik, 2015; Dedzo and Detellier, 2017). Si le greffage des alcools, des amino alcools et des silanes dans l'espace interfoliaire permet d'obtenir des édifices neutres, le greffage des liquides ioniques conduit à l'obtention de kaolinites échangeuses anioniques (Dedzo and Detellier, 2017; Dedzo and Detellier, 2018). À ce jour, ces kaolinites échangeuses anioniques ont été appliqués dans de nombreux domaines incluant l'adsorption et la détection électrochimique des anions et l'encapsulation de composés pharmaceutiques et d'inhibiteurs de corrosion (Dedzo and Detellier, 2017; Nguelo et al., 2018; Tchoumene et al., 2022). Ils ont également été utilisés avec succès comme support de nanoparticules métalliques pour des applications en catalyse (Ngnie et al., 2016; Dedzo et al., 2017; Mbiagaing et al., 2022). Aucun travail à notre connaissance ne rapporte la modification de la kaolinite par greffage d'un anion dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Un tel matériau doté de propriétés d'échange cationique permettrait l'accumulation des espèces chimiques cationiques, avec des applications dans de nombreux domaines, tel que l'adsorption ou encore comme support de catalyseurs.

C'est dans ce contexte que se situe l'objectif du présent travail, qui vise le greffage d'un anion dans l'espace interfoliaire d'une kaolinite. Le but visé est d'obtenir un matériau échangeur cationique, pouvant servir de support pour des nanoparticules à base de cuivre, destinées à la réduction catalytique des composés nitroaromatiques.

Les composés nitroaromatiques sont une classe de composés qui possèdent au moins un groupement nitro fixé sur le noyau aromatique (Ju and Parales, 2010). Ces composés sont exploités dans les industries chimiques comme intermédiaires pour la fabrication des médicaments, pesticides, colorants ... etc (Pouretedal and Keshavarz, 2011; Keshavarz and Akbarzadeh, 2019). Leur réduction permet de transformer la fonction nitro en fonction amine au cours des synthèses chimiques. Cette réaction est généralement utilisée comme réaction modèle pour tester l'efficacité catalytique d'un catalyseur à base de nanoparticules

métalliques (Kovacic and Somanathan, 2014; Tiwari et al., 2019; Hao et al., 2020). En effet, les réducteurs puissants tels que le sodium borohydrure ne sont pas capables de transformer les groupes nitro en groupe amine.

Pour atteindre l'objectif fixé, ce travail a été subdivisé en trois principales parties :

(i) Effectuer le greffage de groupes sulfonates dans l'espace interfoliaire de la kaolinite par réaction du minéral argileux avec le 1,3-propane sultone ;

(ii) tirer avantage de ces propriétés d'échange cationique de la kaolinite fonctionnalisée pour synthétiser des nanoparticules à base de cuivre sur les particules du minéral argileux hybride. Dans ce cas, la capacité d'échange cationique de la kaolinite modifiée devrait permettre d'accumuler localement le précurseur cationique (ions Cu^{2+}) utilisé lors de la synthèse ;

(iii) évaluer les propriétés catalytiques du matériau par réduction catalytique de trois composés nitroaromatiques (4-nitrophénol, 4-chloro-2-nitroaniline et 4-nitrocatéchol) en milieu aqueux.

Le premier chapitre de ce document présente les généralités sur les minéraux argileux, avec un accent particulier sur la kaolinite, principal matériau exploité dans ce travail. La structure, les méthodes de modification et les applications des kaolinites modifiées dans différents domaines (adsorption, capteurs, catalyse, ...) sont ainsi présentées. Le deuxième chapitre consacré à la partie expérimentale, présente les réactifs chimiques, les matériaux et matériels utilisés. Ce chapitre présente également l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour atteindre les objectifs fixés. Le troisième chapitre est consacrée aux résultats et discussions. Cette partie est subdivisée en quatre sous sections : (i) la première traite de la synthèse et de la caractérisation de la kaolinite modifiée par greffage du 1,3-propanesultone ; (ii) la seconde de la synthèse des nanoparticules à base de cuivre sur la kaolinite fonctionnalisée et de la caractérisation ; (iii) la troisième, l'application du catalyseur pour la réduction catalytique de trois composés nitroaromatiques est abordée dans la troisième sous-section. et la dernière de la conclusion et des perspectives

CHAPITRE I :
Revue de la littérature

Les minéraux argileux sont une importante classe de minéraux aux propriétés variées et très abondant sur la croute terrestre. Certains sont très sollicités par l'homme dans de nombreux domaines. Malgré cela, leur potentiel demeure encore largement sous-exploité au regard de la grande variété des structures et des propriétés observées. La première partie de ce travail, donne une brève description des minéraux argileux, un accent particulier étant mis sur la kaolinite. Ces généralités traitent également des nanoparticules métalliques dans l'ensemble, mais également des nanoparticules métalliques supportées par les minéraux argileux.

I-1- Argiles et minéraux argileux

Argiles et minéraux argileux sont des appellations parfois utilisées à tort pour désigner les mêmes matériaux. Les argiles sont des matériaux naturels possédant des particules de taille inférieure à 2 μm , qui une fois séchés durcissent. Les minéraux argileux par contre représentent la fraction minérale dominante des argiles et sont responsables de l'essentiel de leurs propriétés spécifiques ([Guggenheim and Martin, 1995](#)).

I-1-1- Genèse et structures

I-1-1-1- Processus géologiques de formation des argiles et minéraux argileux

L'héritage, la transformation et la diagenèse sont les principaux processus géologiques à l'origine de la présence des minéraux argileux dans la nature.

❖ Héritage

Les minéraux argileux rencontrés sur l'écorce terrestre proviennent en majorité de minéraux préexistants, altérés par différents facteurs environnementaux. Une fois au contact avec l'air et surtout l'eau, les roches mères silicatés s'altèrent progressivement pour donner naissance à des argiles. Ces argiles dites détritiques ou sédimentaires ont une composition chimique et des structures directement héritées de la roche mère ([Eberl, 1984](#); [Galán, 2006](#)).

❖ Transformation

Pendant le processus de transformation, les dépôts d'argiles enfouis dans les bassins sédimentaires sont soumis à des pressions et des températures élevées dans un environnement humide. Ces conditions environnementales dites hydrothermales peuvent conduire à la

transformation des minéraux argileux pour produire de nouvelles structures (De Segonzac, 1970; Wilson, 1999).

❖ Diagenèse

Dans certains cas, les minéraux argileux formés par héritage ou transformation, sous l'effet de l'érosion, peuvent être transportés dans différents milieux marins. Leur dissolution suivie de la recombinaison des éléments structuraux de base peut conduire à la formation de nouveaux minéraux argileux à travers un processus de diagenèse (De Segonzac, 1970; Bergaya et al., 2011).

I-1-1-2- Eléments structuraux des minéraux argileux

Les minéraux argileux présentent dans l'ensemble plusieurs similitudes structurales. Ils sont constitués de trois types de plans d'atomes (constitués d'oxygène et d'hydroxydes) qui délimitent dans l'espace des tétraèdres et des octaèdres contenant en leur centre divers cations métalliques.

➤ Plans d'atomes

Les minéraux argileux peuvent être décrits par une superposition de plans anioniques suivant l'axe c comme illustrés à la Figure 1:

- Le plan d'atome X constitué uniquement des anions O^{2-}
- Le plan d'atome Y constitué à la fois d'anions O^{2-} et HO^-
- Le plan d'atome Z constitué uniquement d'anions HO^- .

La superposition de deux plans anioniques permet de délimiter des cavités tétraédriques (superposition de couches X et Y) ou octaédriques (superposition de couches Y et Z ou de deux couches Y) occupées par des cations (Figure 1).

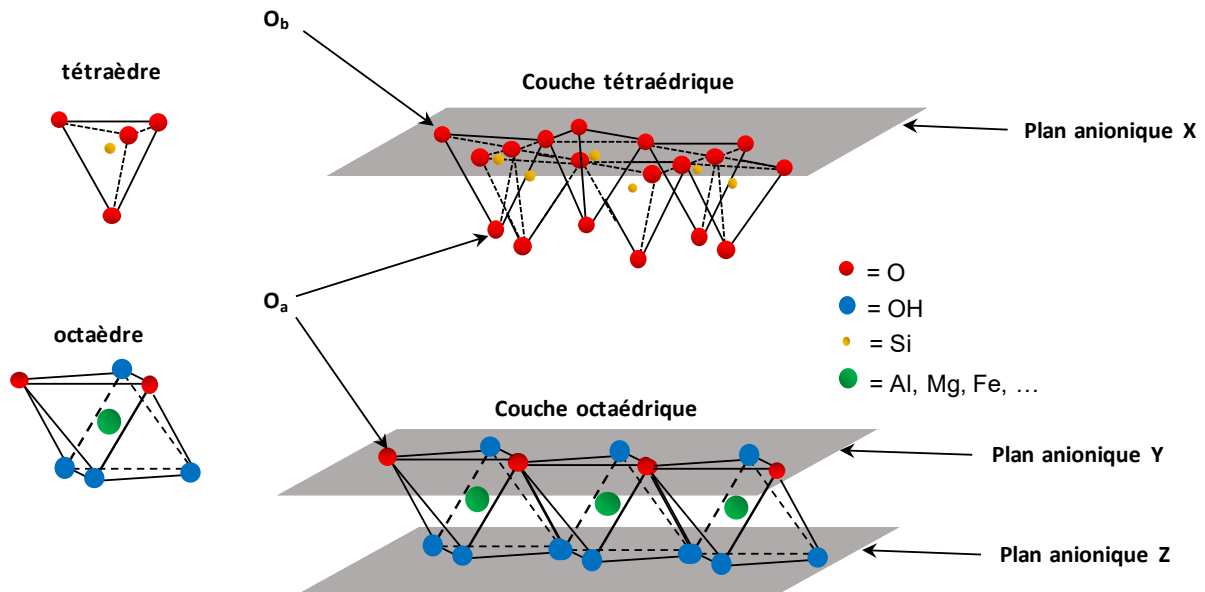


Figure 1: *Eléments structuraux de base des minéraux argileux : plans anioniques, tétraèdre et couche tétraédrique, octaèdre et couche octaédrique.*

Ainsi, un tétraèdre est constitué de quatre oxygènes occupant les sommets et d'un cation localisé au centre (le plus souvent le silicium (Si^{4+})). Les six sommets d'un octaèdre sont occupés à la fois par des oxygènes et des hydroxydes. Le centre est occupé selon le minéral argileux considéré, par différents cations métalliques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , ...).

Contrairement aux plans d'atomes, il est plus aisé de décrire les minéraux argileux à partir de ces couches tétraédriques et octaédriques qui forment des structures bidimensionnelles. Un minéral argileux peut donc également être décrit comme une superposition de couches tétraédriques et octaédriques (Konta, 1995).

➤ Couche tétraédrique

La couche tétraédrique est une unité bidimensionnelle constituée d'une succession de tétraèdres dont les trois oxygènes constituant la base (O_b sur la Figure 1) sont liés à leurs voisins à travers les sommets. Le quatrième atome d'oxygène, encore appelé oxygène apical (O_a sur la Figure 1) assure la liaison entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique voisine (Caillère *et al.*, 1982).

➤ Couche octaédrique

Au sein de la couche octaédrique, les octaèdres sont liés entre eux à travers les arêtes (Figure 1). Lorsque 2 sites octaédriques sur 3 sont occupés par des cations trivalents, le minéral

argileux considéré est dit di-octaédrique. Par contre, si les 3 sites sont occupés par les atomes divalents, le minéral argileux est dit tri-octaédrique (Brigatti *et al.*, 2006).

I-1-1-3- Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux se classent en deux grandes catégories suivant la disposition des couches octaédriques et tétraédriques. Il s'agit des minéraux argileux fibreux et des minéraux argileux phylliteux (Guggenheim *et al.*, 2006).

I-1-1-3-1- Minéraux argileux fibreux

Ces minéraux présentent un aspect fibreux au microscope électronique. Structurellement, ils sont constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Une inversion périodique des tétraèdres occasionne la formation de tunnels de sections rectangulaires parfaitement alternés.

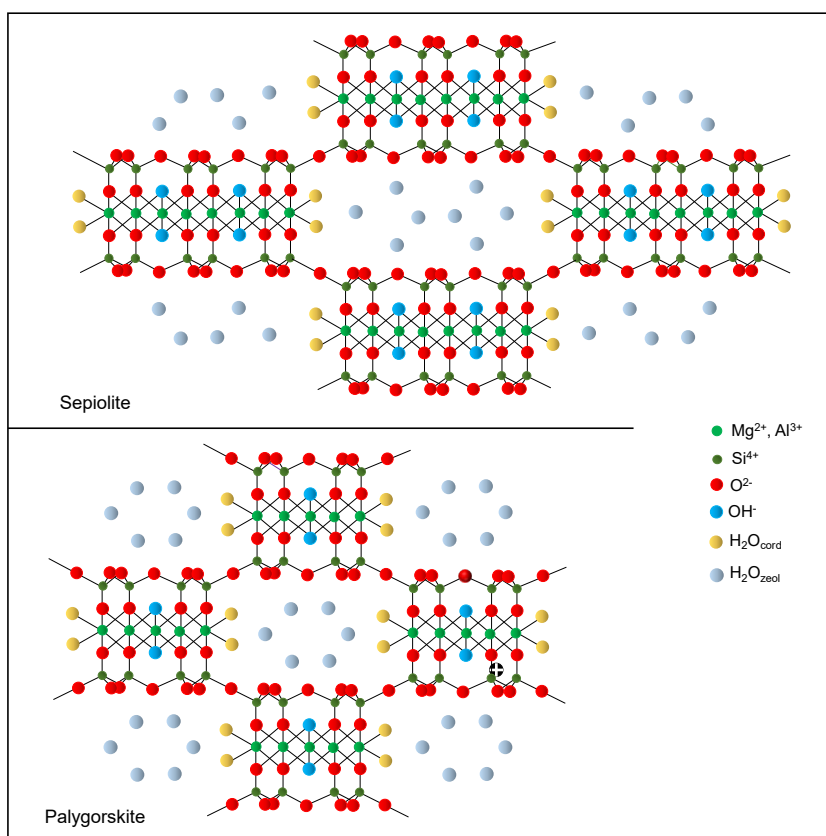


Figure 2: Structures d'une sépiolite et d'une palygorskite (Tchoumene, 2022).

À l'intérieur de ces canaux, se trouvent des molécules d'eau de coordination liées aux magnésiums en sites octaédriques et des molécules d'eau zéolitiques peu liées à la structure

(Brigatti *et al.*, 2006). La sépiolite et la palygorskite dont les structures sont présentées à la Figure 2, constituent les minéraux argileux types de ce grand groupe.

I-1-1-3-2- Minéraux argileux phylliteux

Les minéraux argileux phylliteux sont constitués d'une superposition de couches octaédriques et tétraédriques. Ces couches liées entre elles par des liaisons de type métal-Oxygène-métal forment à leur tour des feuillets qui représentent l'unité structurale de cette classe de minéraux. Les feuillets des phyllites s'empilent en effet les uns sur les autres pour former des structures en feuillets. Les différents groupes de phyllites se distinguent par la constitution de ce feuillet élémentaire. On distingue ainsi les phyllites 1:1, 2:1 et 2:1:1.

- Phyllites 1:1 ou TO

Le feuillet élémentaire des phyllites 1:1 est constitué d'une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique. Ces feuillets sont empilés les uns sur les autres, ce qui occasionne la formation d'un espace entre deux feuillets adjacents appelé espace interfoliaire ou espace interlamellaire (Figure 3).

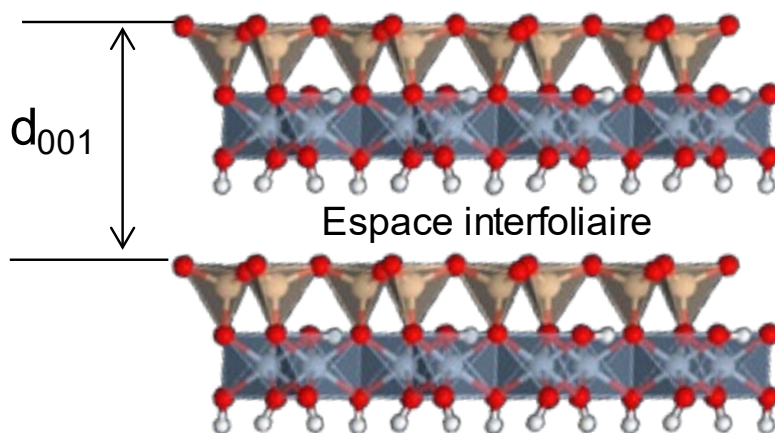


Figure 3: Structure des minéraux argileux 1:1.

La cohésion entre les couches successives est assurée par des interactions par ponts hydrogène, raison pour laquelle ils sont dits non-gonflants. Les phyllites 1:1 présentent par ailleurs très peu de substitutions isomorphiques des cations en sites octaédriques ou tétraédriques, ce qui explique l'absence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. On définit également la distance interfoliaire ou interlamellaire (d_{001}) qui représente la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance interfoliaire. Elle est de l'ordre de 7 Å pour les phyllites 1:1.

Le groupe des phyllites 1:1 comporte deux sous-groupe, celui des kaolins et celui des serpentines.

Le sous-groupe des kaolins est constitué de minéraux argileux dioctaédriques de formule chimique générale $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Les minéraux les plus importants sont la dickite, la nacrite, l'halloysite et surtout la kaolinite. L'halloysite représente un cas particulier car elle peut dans certains cas présenter une distance interlamellaire de l'ordre de 10 Å à cause de la présence de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire (Brigatti *et al.*, 2013).

Les serpentines diffèrent des minéraux du sous-groupe du kaolin par la présence du magnésium en sites octaédriques, ce qui en fait des minéraux argileux trioctaédriques de formule générale $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. La lizardite, l'antigorite, le chrysotile représentent les principaux minéraux argileux appartenant au sous-groupe des serpentines (Brigatti *et al.*, 2006).

- Phyllites 2:1 ou TOT

Le feuillet élémentaire des minéraux argileux 2:1 est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 4).

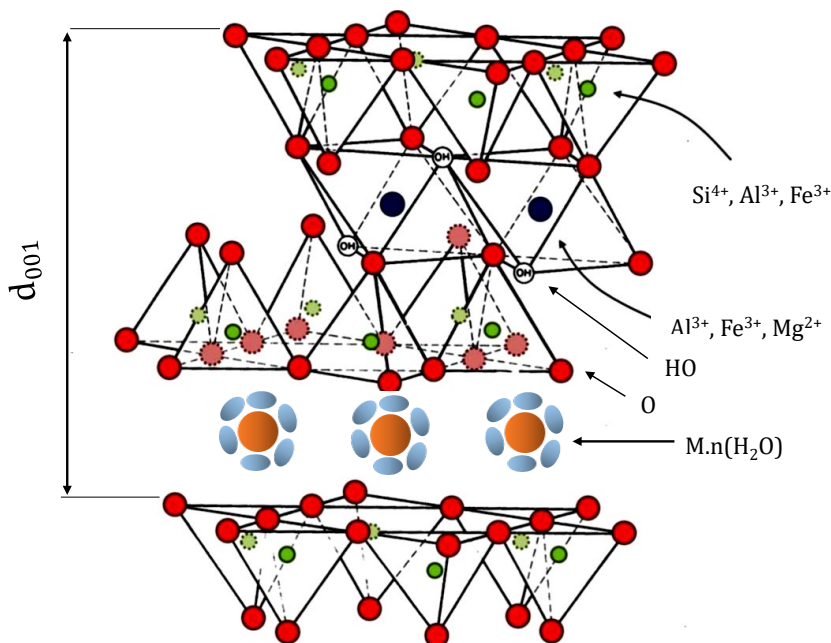


Figure 4: Structure générale des phyllites 2:1.

La cohésion entre les feuillets n'est pas importante, car assurée par des interactions faibles de type Van der Waals. Ces minéraux sont par conséquent pour la grande majorité gonflants, car

diverses espèces chimiques plus ou moins volumineuses peuvent s'insérer dans l'espace interlamellaire et provoquer la variation de la d_{001} . Ainsi, à l'état naturel et selon la nature des espèces chimiques présentes dans l'espace interfoliaire la d_{001} peut varier entre 9,4 Å et 17 Å (Brigatti et al., 2006).

Contrairement aux phyllites 1:1, il existe de nombreuses substitutions isomorphiques au sein des phyllites 2:1. Dans les sites tétraédriques, les cations Si^{4+} peuvent être remplacé par les cations Al^{3+} ou Fe^{3+} et dans les sites octaédriques, les cations Mg^{2+} et Fe^{2+} peuvent substituer les cations Al^{3+} . Ces substitutions créent un déficit de charges compensé par des cations dits compensateurs localisés essentiellement dans l'espace interfoliaire (Dutta, 2018). Les talcs, les smectites, les vermiculites, les micas et les chlorites représentent les sous-groupes des phyllites 2:1 dont les principaux minéraux argileux sont listés dans la Figure 5 présentant une classification générale des minéraux argileux.

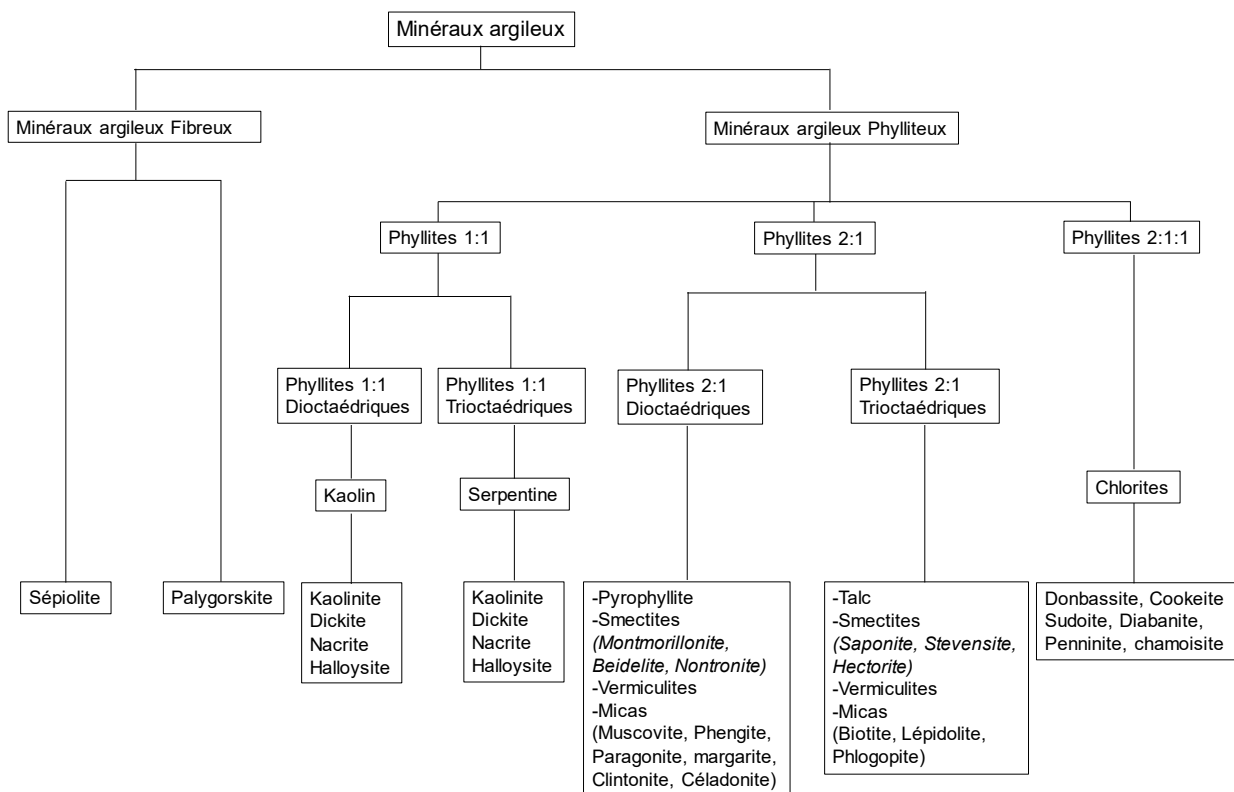


Figure 5: Classification des minéraux argileux. Adapté de Tonle 2007.

- Phyllites 2:1:1 ou TOTO

Les phyllites 2:1:1 sont une classe de phyllites 2:1 dont les cations compensateurs sont remplacés par une couche d'hydroxydes métalliques chargés positivement. Ils sont

caractérisés par une distance interlamellaire de 14 Å. Les chlorites représentent le principal minéral argileux de ce groupe (Kleppe et al., 2003).

Dans certains cas, il est possible d'identifier des minéraux constitués d'une succession aléatoire ou ordonnée de feuillets de minéraux argileux appartenant à différents groupes (surtout 2:1 et 1:1). On parle dans ces cas de minéraux argileux interstratifiés dont quelques structures sont représentées à la Figure 6.



Figure 6: Alternances de feuillets de différents minéraux argileux au sein de minéraux argileux interstratifiés. (Mache, 2013).

I-1-2- Kaolinite

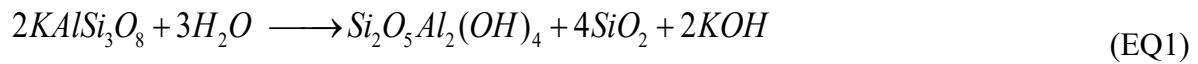
La kaolinite est considérée par de nombreux auteurs comme le minéral argileux le plus abondant de l'écorce terrestre. Elle se retrouve en plus presque partout sur le globe terrestre dans des gisements de kaolin de tailles plus ou moins importantes (Detellier, 2018).

I-1-2-1- Origine de la kaolinite

La kaolinite se forme naturellement dans l'environnement lorsque certaines conditions sont remplies. Des méthodes de synthèse de ce minéral argileux en laboratoire ont également été rapportées (Huertas et al., 1993).

- Kaolinite naturelle

La kaolinite ainsi que la majorité des autres phyllites 1:1, se forme par altération dans des conditions hydrothermales, de roches alumino-silicatées riches en Feldspath et quartz tels que le granite, la granodiorite et la pegmatite. L'équation 1 résume la transformation d'un feldspath potassique en kaolinite en présence d'eau ([Bauluz et al., 2008](#)).



Les gisements de kaolin contiennent diverses impuretés en proportions variables selon le site de prélèvement ou de la localisation du gisement. Ces impuretés qui représentent surtout les produits secondaires de la transformation de la roche mère en kaolinite sont essentiellement constituées de quartz, de muscovite, de smectites, d'anatase et de pyrite ([Murray et al., 1993](#); [Schroeder and Erickson, 2014](#)).

- Kaolinite synthétique

La synthèse de la kaolinite en laboratoire est possible à partir de gels d'aluminosilicates amorphes, traités en milieux alcalins (KOH concentré) dans des conditions hydrothermales ([Huertas et al., 1993](#)). Ces gels sont obtenus par co-hydrolyse du tétraéthylorthosilicate et de l'aluminium tri-isopropoxide dans l'eau.

I-1-2-2- Structure

La kaolinite est un phyllite 1:1 dioctaédrique. Sur le plan cristallographique, les feuillets de la kaolinite sont empilés suivant l'axe c, et forment une distance interlamellaire caractéristique (d_{001}) de 7,1 Å. Une demi maille de kaolinite idéale a pour formule chimique $Si_2O_5Al_2(OH)_4$. Elle cristallise dans un système triclinique, avec pour paramètres de maille $a = 0,5154$ nm ; $b = 0,8942$ nm ; $c = 0,740$ nm ; $\alpha = 91,69^\circ$; $\beta = 104,61^\circ$ et $\gamma = 89,82$ ([Gruner, 1932](#)).

Sur le plan structural, le feuillet élémentaire de la kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres siliciques et d'une couche d'octaèdres aluminiques liés par l'intermédiaire de l'oxygène apical des tétraèdres (Figure 7) ([Brindley and Robinson, 1946](#); [Murray, 2000](#); [Detellier and Schoonheydt, 2014](#)).

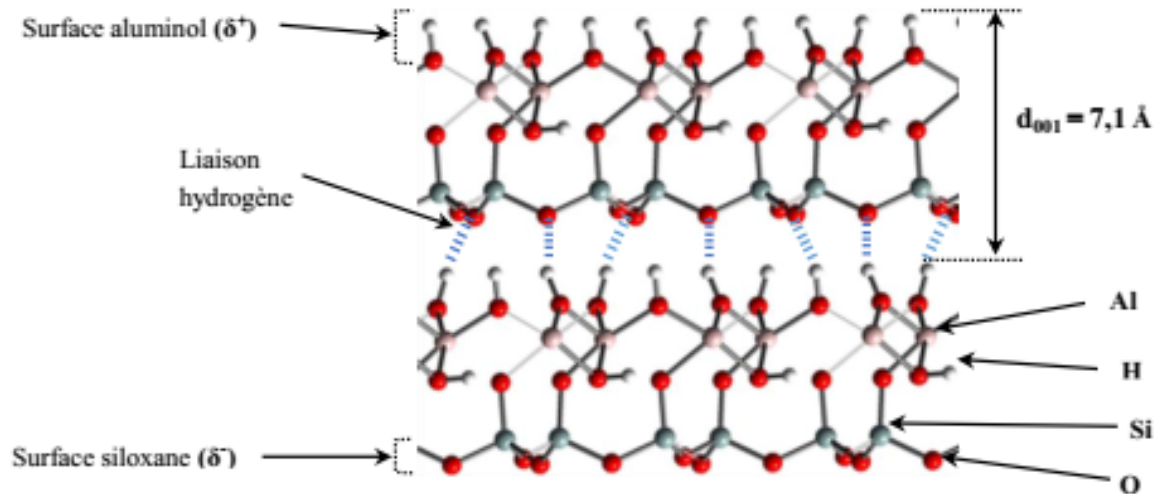


Figure 7: Structure de la kaolinite et représentation des interactions interfeuillets.

La surface basale de la couche tétraédrique (surface siloxane (Si-O-Si)) est constituée d'une succession de macrocycles siloxanes. Cette surface à cause de l'électronégativité des oxygènes présente une charge globale négative. La surface basale de la couche octaédrique (surface aluminol (Al-OH)) présente par contre une charge globale positive car constituée de groupes OH liés aux aluminiums en sites octaédriques. Le feuillet élémentaire de la kaolinite possède donc un dipôle permanent. Ainsi, en plus des ponts hydrogènes interfeuillets, les forces électrostatiques générées par ce dipôle assurent la forte cohésion entre les feuillets empilés. Ces interactions fortes sont à l'origine de l'empilement des feuillets de la kaolinite pour former des plaquettes hexagonales d'épaisseurs comprises entre 10 et 50 nm selon le nombre de feuillets empilés (Figure 7). Ces plaquettes peuvent à leur tour s'empiler pour former des structures atteignant le μm comme présentée à la Figure 8 (Brindley *et al.*, 1946, Dedzo *et al.*, 2012).

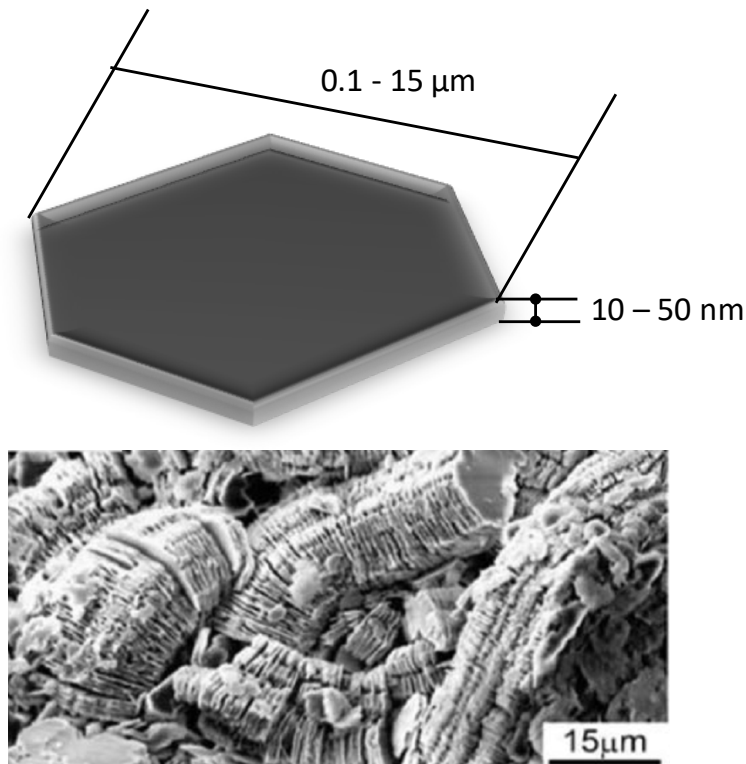


Figure 8: Représentation d'une plaquette de kaolinite et image obtenue par microscopie électronique à balayage, montrant l'agrégation des plaquettes de kaolinite.

Comme l'indique la formule chimique de ce minéral argileux, une demi-maille comporte 4 groupes hydroxyles (-OH). Un OH sur quatre est localisé entre les couches octaédriques et tétraédriques. Ce groupe hydroxyle ne participe donc pas aux interactions par ponts hydrogènes qui assurent la cohésion entre les feuillets. Les trois derniers groupes OH pointent vers l'espace interfoliaire et forment la surface aluminol (Dedzo and Detellier, 2016). Les groupes hydroxyles de la kaolinite jouent un rôle très important au cours de sa modification car sont très réactifs comparés aux siloxanes.

Il existe très peu de substitutions isomorphiques au sein de la kaolinite dans les sites tétraédriques ou octaédriques, d'où la relative neutralité du feuillet élémentaire. Dans la pratique, le feuillet présente une charge légèrement négative due aux rares substitutions isomorphiques et surtout aux défauts de charges situés en bordure de feuillets. Cette charge négative est à l'origine de la faible capacité d'échange cationique de la kaolinite (Ma and Eggleton, 1999; Dedzo and Detellier, 2016).

I-1-2-3- Propriétés et applications

I-1-2-3-1- Propriétés

La kaolinite à son état naturel possède des propriétés physico-chimiques qui expliquent ses nombreuses applications (Murray, 1991) :

- ;
- elle possède une faible surface spécifique ;
- elle présente une bonne cristallinité ;
- elle est douce, avec une dureté d'environ 1,5 sur l'échelle de Mohs. C'est par conséquent un matériau peu abrasif ;
- elle est hydrophile et stable dans l'eau dans la gamme de pH comprise entre 4 et 9 ;
- elle possède une faible conductivité électrique et thermique ;
- elle se présente sous la forme de particules fines (de l'ordre du nanomètre).

I-1-2-3-2- Applications

Le Tableau I regroupe les différents domaines d'application de la kaolinite

Tableau I: Domaines d'application de la kaolinite (Tonle et al., 2007).

Domaines d'application	Utilités
Papeterie	Charge de la pâte à papier. Elle permet entre autres de réduire les quantités de matière ligneuse nécessaire, accroître la brillance du papier et améliorer la qualité de l'impression sur les papiers.
Céramique	Favorise le frittage lors de la production des céramiques. Une fois calcinée elle produit un matériau très efficace pour l'isolation thermique.
Charges pour peinture	Améliore la brillance et donne une surface lisse au film de peinture. Elle améliore également l'écoulement de la peinture.
Caoutchoucs	Charge des caoutchoucs et permet l'amélioration des propriétés mécaniques suite à une bonne incorporation dans la matrice polymérique
Pharmacie	Formulation de certains médicaments pour son inertie chimique et ses propriétés adsorbantes.
Cosmétique	Fabrication des fonds de teint et des rouges à lèvres.
Bétons et ciments	Additif pour la préparation des bétons après transformation en métakaolin par calcination

Malgré cette importante sollicitation, la kaolinite est surtout utilisée dans son état naturel, contrairement aux minéraux 2:1 gonflants. Pourtant, de nombreuses études montrent que la modification contrôlée de ce minéral argileux permettrait d'étendre ses domaines d'application.

I-2- Modifications de la kaolinite et applications

La rareté des travaux portant sur la modification de la kaolinite s'explique par son importante stabilité en relation avec ses propriétés physico-chimiques.

I-2-1- Modifications

Les traitements simples (chimiques et physiques), l'intercalation et le greffage sont les approches considérées pour la modification de la kaolinite dans la littérature.

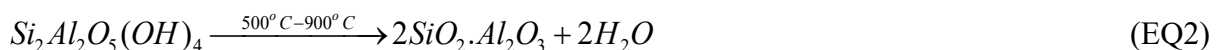
I-2-1-1- Traitements chimiques simples et traitements physiques

La réactivité de la kaolinite peut être améliorée par un traitement physique (traitement thermique, activation mécanique ou broyage) ou chimique (activation avec un acide ou une base).

a- Traitement physique

➤ Traitement thermique

La bonne cristallinité de la kaolinite limite sa réactivité. Un traitement thermique à une température convenable (entre 550 et 900°C) permet de transformer ce minéral argileux en un composé amorphe (métakaolinite) plus réactif (Équation 2).



Structurellement, la metakaolinite est un aluminosilicate amorphe le plus souvent utilisé pour l'élaboration des matériaux géopolymères ([Alaba et al., 2015](#)).

➤ Traitement mécanique

L'importante agrégation de la kaolinite limite sa dispersion dans la formulation des nanocomposites, des peintures et son bon étalement sur le papier ([Alaba et al., 2015](#)). Le broyage mécanique permet de réduire cette agglomération et obtenir des particules plus fines suivant un processus de délamination comme indiqué à la Figure 9.

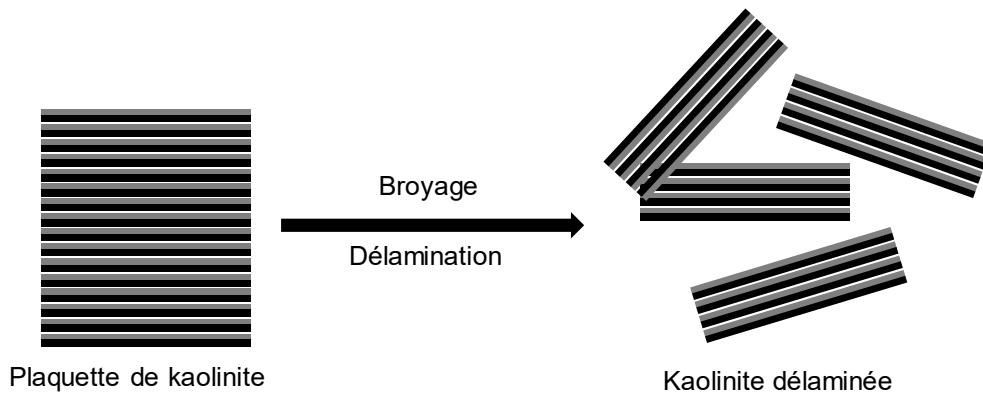


Figure 9: Organisation des feuillets de la kaolinite avant et après délamination.

Dans certains cas, lorsque le broyage est très vigoureux, il est possible d'observer une destruction de la structure cristalline du minéral (Alaba *et al.*, 2015).

- b- Traitement chimique
 - Activation alcaline

La kaolinite peut participer activement aux échanges acide-base à travers les groupes aluminols et silanols situés en bordure des feuillets. Au cours du traitement basique de la kaolinite, le minéral argileux est mis en contact avec une solution aqueuse concentrée de base forte (NaOH ou KOH). La déprotonation des aluminols et silanols en bordure des feuillets provoque la solubilisation de l'aluminium et du silicium.

Cette méthode de traitement est surtout utilisée pour la synthèse de zéolites possédant un faible rapport Si/Al (Belver *et al.*, 2002; Kumar *et al.*, 2013). Par ailleurs, le matériau obtenu par activation alcaline est un excellent précurseur pour la synthèse de catalyseurs basiques et comme adsorbants destiné à l'élimination des métaux lourds en milieux aqueux (Alaba *et al.*, 2015).

- Activation acide

La réaction de la kaolinite avec des acides se traduit par la protonation des silanols et aluminols des bordures des feuillets. Tout comme avec le traitement basique, cette réaction acidobasique conduit à la solubilisation progressive des cations coordonnés, avec formation de silicates et aluminosilicates amorphes. En pratique, le matériau obtenu est un mélange de kaolinite cristallisée et amorphe, mais également des aluminosilicates hydratés ainsi que des silicates protonés. Les matériaux résultant du traitement acide présentent une plus importante

surface spécifique et une capacité d'échange cationique élevée. Ils sont pour cela utilisés dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse ([Bhattacharyya and Gupta, 2008](#)).

Malgré leur efficacité, les traitements chimiques simples et les traitements mécaniques occasionnent la destruction partielle ou totale de la kaolinite. Les modifications par intercalation et par greffage sont plus douces et préservent le plus souvent la structure cristalline de la kaolinite.

I-2-1-2- Intercalation

L'intercalation définit le processus conduisant à l'insertion d'une substance entre les feuillets d'un matériau à structure lamellaire. Dans le cas des minéraux argileux phylliteux, l'intercalation consiste à introduire un composé invité dans l'espace interfoliaire. Les smectites sont les minéraux argileux les plus sollicités pour ce type de modification car ce sont des minéraux gonflants ([Brigatti et al., 2013](#)). Dans le cas de la kaolinite, l'intercalation est difficile à cause de la forte énergie de cohésion entre les feuillets consécutifs (ponts hydrogènes et interactions dipolaires). C'est certainement pour ces raisons que ce n'est que dans les années 1960 que la toute première intercalation est rapportée dans la littérature ([Wada, 1961](#)). Il s'agissait de l'intercalation du potassium acétate. Ce premier exemple a été par la suite suivi par d'autres composés.

Le mécanisme de l'intercalation présente deux principales étapes : Le composé à intercaler interagit dans un premier temps fortement avec les groupes fonctionnels des bordures des feuillets. Cette interaction fragilise les liaisons interfeuillets en ce point précis. Par la suite, le composé diffuse vers l'intérieur du feuillet jusqu'à l'occupation complète de l'espace interlamellaire (Figure 10) ([Deng et al., 2002](#); [Lagaly and Bergaya, 2013](#); [Detellier and Schoonheydt, 2014](#)).

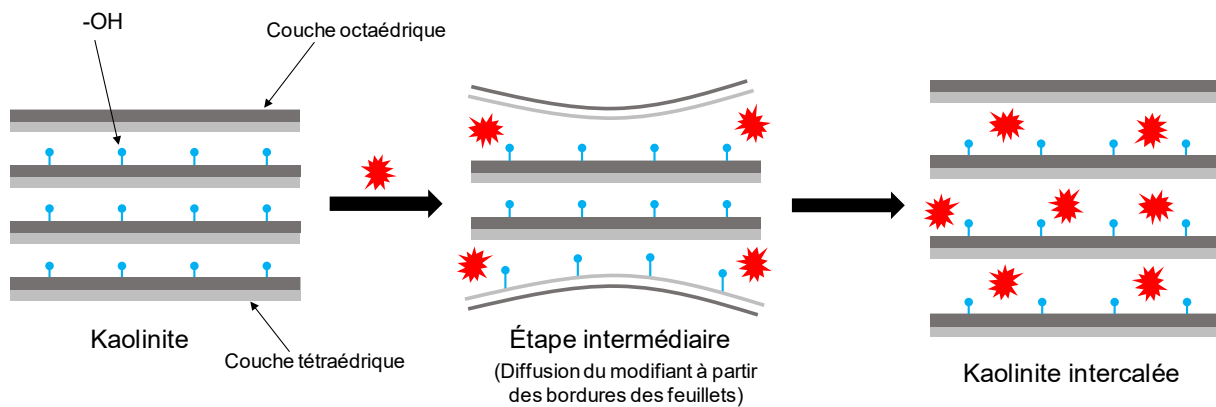


Figure 10: Mécanisme d'intercalation d'un composé entre les feuillets de la kaolinite (Tchoumene, 2021).

La première étape représente certainement le point déterminant de ce mécanisme car le composé considéré doit interagir suffisamment fortement avec les fonctionnalités de la kaolinite pour provoquer l'ouverture des feuillets. C'est pour cette raison que les composés directement intercalés dans la kaolinite à ce jour partagent certaines similitudes structurales leur permettant de rompre les interactions interfeuillets :

- ils doivent être actifs pour la formation de liaisons par ponts hydrogène à travers des groupements accepteurs et/ou donneurs de liaisons hydrogène. C'est le cas de l'urée, du N-méthylformamide et de l'hydrazine ;
- ils doivent posséder un moment dipolaire élevé afin d'exploiter la polarité de l'espace interlamellaire pour s'insérer entre les feuillets. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est le composé type qui s'intercale dans la kaolinite essentiellement grâce à sa polarité ;
- la taille des composés semble également jouer un rôle important car seules les substances présentant de faibles tailles ont été à ce jour directement intercalées.

Quelques sels organiques présentant certaines de ces caractéristiques ont également été intercalées avec succès. C'est le cas du potassium acétate et de l'ammonium acétate. De nombreux composés volumineux (amines, tensioactifs, liquides ioniques) impossibles à intercaler en une seule étape ont été insérés avec succès entre les feuillets en utilisant un processus de déplacement hôte-invité. En pratique, le composé volumineux remplace un composé préalablement intercalé en une seule étape (Dedzo and Detellier, 2016). C'est d'ailleurs cette stratégie qui a inspiré les travaux portant sur le greffage de la kaolinite.

I-2-1-3- Greffage

L'intercalation de composés au sein de la kaolinite est un processus réversible pouvant conduire à une dé-intercalation lorsque les conditions expérimentales le permettent. Cette dé-intercalation est d'ailleurs très rapide lorsque le matériau est dispersé dans l'eau ou tout autre solvant polaire ou bon donneur/accepteur de liaisons par ponts hydrogène. Ainsi, le domaine d'application limité des intercalats a conduit au développement des méthodes de greffage de composés entre les feuillets de la kaolinite. Les tout premiers exemples de greffage ont été rapportés par Tunney et Detellier (1993) et portaient sur le greffage de diols dans l'espace interlamellaire. Le mécanisme de greffage procède en trois principales étapes (Figure 11) :

- préparation d'un pré-intercalat par intercalation directe d'un composé ;
- déplacement du composé pré-intercalé par le composé à greffer ;
- greffage du composé sur les fonctions aluminol de l'espace interfoliaire. Cette dernière étape se fait avec élimination de molécules d'eau.

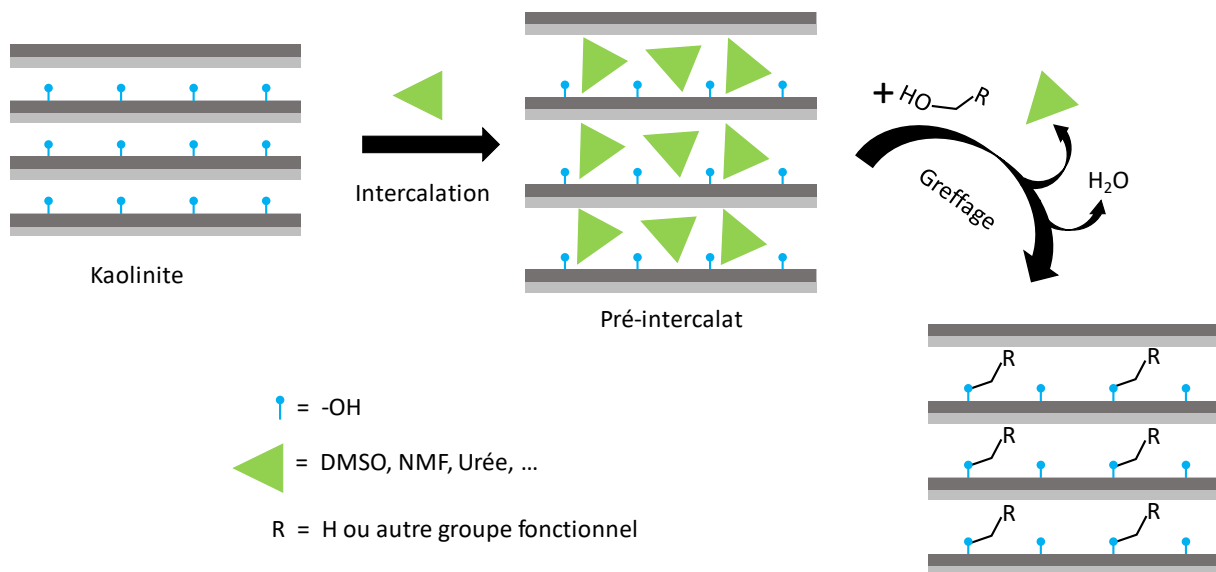


Figure 11: Mécanisme de greffage d'un alcool dans l'espace interfoliaire de la kaolinite.

Le Tableau II regroupe les exemples de composés greffés dans la kaolinite, accompagnés des valeurs des d_{001} obtenues.

Tableau II : Quelques kaolinites hybrides obtenues par greffage dans l'espace interfoliaire.

Composés greffés	d_{001} (Å)	Références
Ethylène glycol	9,5	(Tunney and Detellier, 1993)
1,2-Propanediol	10,9	(Tunney and Detellier, 1993)
Méthanol	8,2	(Komori et al., 2000)
Adonitol	10,3	(Brandt et al., 2003)
Propane-1,2-diol	10,8	(Itagaki and Kuroda, 2003)
Propane-1,3-diol	11,1	(Murakami et al., 2004; Kuroda et al., 2011)
Butane-1,2-diol	11,8	(Murakami et al., 2004)
Diéthanolamine	10,2	(Letaief and Detellier, 2007b)
Glycérol	11,0	(Mousty, 2004; Janek et al., 2007)
3-Aminopropyltriethoxysilane	16,4	(Tonle et al., 2007)
1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chlorure	10,3	(Tonle et al., 2009)
1-benzyl-3-(2-hydroxyethyl) imidazolium chlorure	15,8	(Dedzo et al., 2012a)
1-(2-Hydroxyethyl)-pyridinium chlorure	12,8	(Dedzo and Detellier, 2014)
2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol	10,8	(Letaief et al., 2011b)
Glycidol	11,4	(Letaief et al., 2008)
2-amino-2-methyl-1,3-propanediol	10,8	(Letaief et al., 2011b)
Triéthanolamine	11,2	(Ngnie et al., 2016a)
(trihydroxyethylmethylammonium iodure	11,2	(Dedzo et al., 2012a)
1-(1-methylnaphthyl)-3-(2-hydroxyethyl) imidazolium chlorure	17,9	(Dedzo and Detellier, 2017)
1-(2-hydroxyethyl)-4-methylpyridinium chlorure	14,0	(Dedzo and Detellier, 2017)
1-(2-hydroxyethyl)-4-ethylpyridinium chlorure	15,0	(Dedzo and Detellier, 2017)
1-(2-hydroxyethyl)-4-(tert-butyl)pyridinium chlorure	15,6	(Dedzo and Detellier, 2017)
1-(2-hydroxyethyl)-4-benzylpyridinium chlorure	17,5	(Dedzo and Detellier, 2017)

Il est facile de confondre le greffage à l'intercalation car les caractérisations des deux matériaux hybrides conduisent le plus souvent à des résultats similaires. Les diffractogrammes de rayons X des kaolinites greffées ou intercalées sont en effet marquées par un déplacement de la d_{001} vers des angles plus faibles, ce qui indique l'insertion d'un composé entre les feuillets. Les bandes de vibration des OH interfoliaires en spectroscopie IR sont fortement perturbées aussi bien par l'intercalation que par le greffage. Il existe cependant des stratégies simples pour différencier les deux types de matériaux.

- Test d'hydrolyse. Au cours de ce test, le matériau est dispersé dans de l'eau et agité pendant au moins 24 h. Si le matériau est simplement intercalé, il y aura dé-intercalation, marquée par la diminution de la d_{001} pour obtenir celle de la kaolinite non modifiée (7,1 Å). Dans le cas d'un greffage, les feuillets demeurent suffisamment éloignés pour justifier la présence d'un composé chimique. Ce test est la méthode la plus efficace connue à ce jour ([Letaief and Detellier, 2007b](#)).

- Analyse thermique gravimétrique. De nombreux travaux ont montré que la température de dé-hydroxylation d'une kaolinite greffée est abaissée, contrairement à celle d'une kaolinite intercalée ([Letaief et al., 2011b](#); [Dedzo et al., 2012](#)).

Malgré les résultats obtenus à ce jour sur le greffage de la kaolinite, de nombreux challenges demeurent. Les plus importants sont certainement le greffage d'un composé en une seule étape et le greffage d'un composé anionique dans l'espace interfoliaire. Ce dernier challenge représente l'un des enjeux de ce travail.

I-2-2- Applications des kaolinites greffées

Les kaolinites greffées trouvent des applications dans des domaines en général réservés aux smectites fonctionnalisées. Il s'agit entre autres de l'adsorption, des capteurs électrochimiques, de l'immobilisation de catalyseurs et de la séquestration suivie du relargage contrôlé de composés d'intérêt.

I-2-2-1- Capteurs électrochimiques

Un capteur électrochimique est un dispositif qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce) en un signal facilement exploitable pour analyse ([Mousty, 2004](#)). Dans le cas particulier des capteurs électrochimiques voltampérométriques la transformation électrochimique (oxydation ou réduction) de l'analyte produit un courant

mesurable. L'électrode de travail représente le dispositif sur lequel se déroule cette transformation électrochimique. Les électrodes de travail conventionnelles (électrode d'or, de carbone vitreux, le graphite, électrode à pâte de carbone et bien d'autres) généralement utilisées en électrochimie comme capteurs ont très souvent des performances limitées. Elles présentent en effet une sensibilité et une sélectivité limitée vis-à-vis des analytes ciblés. Pour accroître les performances de ces électrodes elles sont modifiées suivant diverses stratégies. Le dépôt à la surface de l'électrode d'un matériau capable de pré concentrer localement l'analyte représente l'une de ces stratégies. Dans le cas des électrodes à pâte de carbone, ces modifiants sont directement incorporés dans l'électrode au cours de sa préparation ([Švancara et al., 2009](#)).

Les smectites sont les minéraux argileux les plus sollicités pour ce type d'application au regard de leur modifications aisées ([Mousty, 2004](#)). Les travaux pionniers de Tonle et al. (2007) ont permis de montrer pour la première fois que la fonctionnalisation de la kaolinite permettait de conférer des propriétés spécifiques susceptibles d'être exploiter dans le domaine des capteurs. D'autres travaux portant sur la détection des métaux lourds, des anions et des pesticides seront par la suite réalisés par d'autres auteurs ([Tonle et al., 2007, 2009](#); [Dedzo et al., 2012](#); [Dedzo and Detellier, 2013](#); [Ngassa et al., 2017](#); [Nguelo et al., 2020](#)).

I-2-2-2- Encapsulation et relargage des composés organiques

L'encapsulation consiste à enfermer (séquestrer) un principe actif au sein d'une structure afin de la préserver des effets néfastes de son environnement (température, espèces chimiques interférentes). Par la suite, lorsque les conditions le permettent, ce principe actif est libéré de manière contrôlée ([Yaqoob et al., 2020](#)). Ce procédé est surtout utilisé dans le domaine médical pour des traitements ciblés et pour l'imagerie. Les polymères organiques et inorganiques, les zéolites et les silices mesoporeuses sont les matériaux les plus utilisées pour l'encapsulation... etc) ([Rivera et al., 2016](#)). Des travaux s'orientent de plus en plus vers les minéraux argileux grâce à leur capacité à être utilisées comme nanoréservoir et surtout leur capacité à tolérer aussi bien les milieux biologiques que des milieux agressifs ([Abdullayev and Lvov, 2010](#); [Zhang et al., 2013](#); [Matangou et al., 2021](#)). Quelques travaux rapportent l'utilisation de la kaolinite modifiée pour ce type d'application. Les composés encapsulés sont dans ce cas intercalés dans l'espace interfoliaire ([Dedzo and Detellier, 2014](#); [Mukherjee et al., 2015](#); [Tchoumene et al., 2018, 2022](#)).

I-2-2-3- Autres applications

Les kaolinites modifiées par greffage ont également été appliquées dans de nombreux autres domaines.

- Préparation de nanocomposites

La fonctionnalisation de la kaolinite par un modifiant spécifique est susceptible de favoriser sa dispersion dans une matrice afin d'obtenir un nanocomposite avec des propriétés améliorées. Les kaolinite greffées sont plus intéressantes que celles intercalées car il y a peu de risques de dé-intercalation au cours de la préparation du nanocomposite ([Komori et al., 1999](#); [Letaief and Detellier, 2009a](#); [Letaief et al., 2011b](#); [Dedzo and Detellier, 2016](#)).

- Adsorption

La surface comprise entre les feuillets des matériaux lamellaires est très importante. L'implication de cette surface dans les processus d'adsorption permettrait par conséquent un accroissement considérable des capacités d'adsorption. La fonctionnalisation de la surface interne de la kaolinite par greffage a ainsi permis d'obtenir des matériaux efficaces pour l'adsorption des métaux lourds ([Matusik and Bajda, 2013](#); [Matusik, 2014](#); [Koteja and Matusik, 2015](#)) et des pesticides ([Dedzo et Detellier, 2017](#)).

Les kaolinites modifiées par greffage ont également été utilisés dans le domaine de l'inhibition de la corrosion ([Tchoumene et al., 2022](#)) et de la production de matériaux tubulaires par exfoliation ([Kuroda et al., 2011](#)). L'utilisation de ces matériaux comme supports pour l'immobilisation de nanoparticules métalliques pour des applications catalytiques représente une autre application émergente qui sera explorée dans le cadre de ce travail.

I-3- Nanoparticules métalliques supportés par la kaolinite

I-3-1- Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules sont des matériaux organiques ou inorganiques, dont au moins l'une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm ([Ealia and Saravanakumar, 2017](#)). Dans le cas spécifique des nanoparticules métalliques, ce sont des structures métalliques de taille nanométrique. Ces nanomatériaux possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux classiques liées essentiellement à leur taille nanométrique. Dans un

matériau massif, l'essentiel de la matière n'est pas exposé, ce qui est le cas lorsqu'il se trouve à une échelle nanométrique. Ainsi, ce sont les atomes de surfaces qui sont responsables de la majeure partie des propriétés des nanoparticules. Les nanoparticules métalliques présentent par conséquent des propriétés optiques et catalytiques très différentes de celles des métaux massifs correspondants ([Shnoudeh et al., 2019](#)).

I-3-1-1- Synthèse des nanoparticules métalliques

Diverses méthodes sont employées dans la littérature pour la synthèse des nanoparticules. Il s'agit des méthodes physiques dite « top- down » et des méthodes chimiques dite « bottom – up » (Figure 12) :

- Synthèse par les méthodes physiques dite « top- down »

La méthode « top- down » est une méthode directe qui consiste à transformer un métal massif en nanoparticules suivant diverses méthodes (broyage mécanique, traitement thermique, ablation laser, ([Theron et al., 2010](#); [Yadav et al., 2010](#); [Kora and Rastogi, 2018](#); [Altammar, 2023](#)). Cette méthode présente l'avantage d'être directe et de ne pas utiliser des réactifs chimiques ou des solvants. Elle présente comme principal inconvénient le contrôle difficile de la taille des nanoparticules produites ([Ealia and Saravanakumar, 2017](#)).

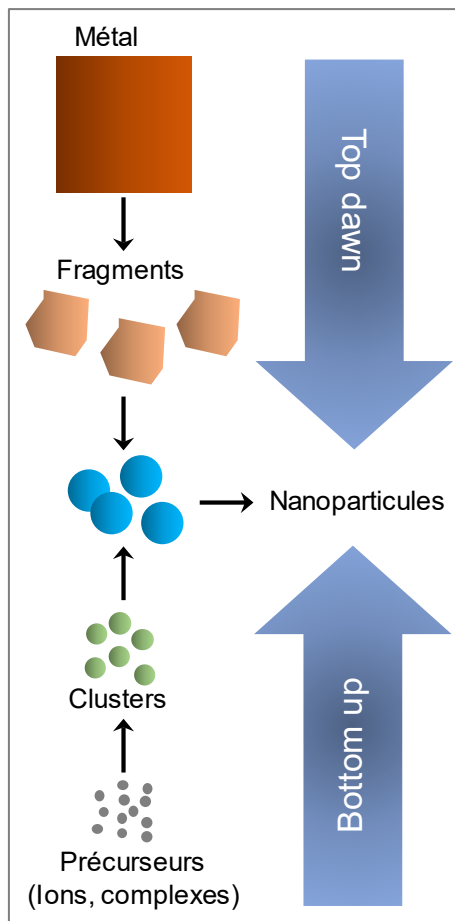


Figure 12: Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques adaptée de [Altammar, 2023](#).

- Synthèse par des méthodes chimiques « bottom –up »

Les méthodes « bottom –up » sont certainement les plus répandues. Elles consistent à partir de précurseurs de tailles moins importantes que les nanoparticules à synthétiser. Les réactifs de départ sont en effet des complexes ou des sels métalliques qui sont réduits dans un environnement approprié. Les métaux réduits s'agrègent ensuite en particules de tailles nanométriques.

Il existe de nombreuses méthodes qui opèrent selon une approche « bottom –up » (procédés sol gel, synthèse hydrothermales, déposition en phase gazeuse, ...) et qui présentent de multiples avantages communs :

- elles sont relativement faciles à mettre en œuvre comparée à la méthode top-down ;
- elles sont peu coûteuses car utilisent un équipement facilement accessible ;
- elles permettent un bon contrôle de la taille des nanoparticules ;

- elles sont applicables à quasiment tous les métaux, moyennant un contrôle des conditions expérimentales.

Le fait que ces méthodes soient chimiques (emploi de réactifs chimique) pourrait être un inconvénient. Mais de nos jours, de nombreuses synthèses sont réalisées dans les conditions de la chimie verte en employant des solvants (eau) et réactifs écologiques (extraits de plantes comme agents réducteurs) (Altammar, 2023).

I-3-1-2- Applications

Les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans de nombreux domaines.

Domaine environnemental

- Traitement des polluants par dégradation catalytique (Mbiagaing et al., 2022).
- Élaboration de capteurs pour la détection des polluants (Theron et al., 2010; Yadav et al., 2010; Kora and Rastogi, 2018).

Domaine médical

- Administration ciblée des médicaments (*drug delivery*) (Siddique and Chow, 2020; Sun et al., 2021).
- Diagnostic et imagerie médicale (Nguyen et al., 2013 ; Abdulle et Chow, 2019 ; Siddique et Chow, 2020).
- Destruction des pathogènes (Hoseinzadeh et al., 2017).

Autres domaines

- Industrie agroalimentaire pour la préservation des aliments contre pathogènes (Dangi et Verma, 2021).
- Production électrolytique de l'hydrogène (Dedzo et al., 2017).
- Stockage de l'énergie (Morsi et al., 2022).
- Agriculture comme pesticides (Hoseinzadeh et al., 2017; Khan et al., 2019).

I-3-1-3- Inconvénients liées à l'utilisation des nanoparticules métalliques

L'utilisation des nanoparticules métalliques se heurte à quelques limites qui réduisent leurs champs d'application :

- la tendance à l'agglomération durant l'application. Il est courant d'observer une agrégation des nanoparticules après quelques cycles d'utilisation, conduisant à une diminution substantielle de leur activité (Letaief et al., 2011a; Varade and Haraguchi, 2013; Ngnie et al., 2016) ;
- l'utilisation d'agents de contrôle de tailles (*caping agents*) qui recouvrent la surface des nanoparticules métalliques et qui limitent le phénomène d'agglomération et contrôlent la taille des particules durant la synthèse. Ces agents de contrôle de tailles limitent la réactivité des nanoparticules et leurs domaines d'application car ils présentent une stabilité thermique limitée ;
- la récupération difficile des nanoparticules après utilisation à cause de leurs faibles tailles. Cet inconvénient conduit au faible taux de recyclage de ces matériaux parfois très coûteux.

Pour pallier à ces inconvénients l'approche la plus prisée consiste à immobiliser les nanoparticules métalliques sur un support solide (Burrige et al., 2011; Brigatti et al., 2013; Varade and Haraguchi, 2013; Ngnie et al., 2016b). De nombreux matériaux sont utilisés à cet effet avec des résultats plus ou moins satisfaisants. Il s'agit des polymères organiques, les matériaux aluminosilicatés et les charbons poreux (Kralik and Biffis, 2001; Uemura et al., 2004; Tao et al., 2020). Dans le cas général, l'immobilisation assure :

- un contrôle efficace de la taille des particules durant la synthèse sans nécessité l'utilisation d'agents de contrôle de tailles ;
- une réduction notable des phénomènes d'agglomération durant l'utilisation ;
- une récupération facile sans pertes importantes de matériaux après utilisation, parfois par simple filtration.

Les minéraux argileux sont de plus en plus sollicités comme support de nanoparticules métalliques. Nous abordons dans la suite avec plus de détails, l'application de ces matériaux dans ce domaine.

I-3-2- Utilisation des minéraux argileux comme supports de nanoparticules métalliques : cas de la kaolinite

I-3-2-1- Avantages des minéraux argileux comme supports de nanoparticules métalliques

Les minéraux argileux sont sollicités comme supports pour la synthèse de nanoparticules métalliques supportées pour plusieurs raisons (Letaief *et al.*, 2011b; Varade and Haraguchi, 2013; Tang *et al.*, 2017):

- ils sont abondants dans la nature et peu coûteux comparés aux matériaux de synthèse ;
- ils possèdent une structure ordonnée, ce qui confère une surface active présentant une relative bonne homogénéité ;
- la majorité des minéraux argileux à l’instar des sépiolites et des smectites possèdent une surface spécifique importante permettant l’immobilisation quantitative des nanoparticules métalliques ;
- ils peuvent être facilement fonctionnalisés grâce à des réactions simples afin d’améliorer leur compatibilité avec les particules métalliques. Ceci permet une bonne dispersion et une bonne stabilité des nanoparticules métalliques ;
- les minéraux argileux ont une bonne stabilité thermique, permettant des applications catalytiques à des températures élevées.

I-3-2-2- Quelques exemples de Minéraux argileux comme supports de nanoparticules métalliques

Les matériaux composites obtenus par dépôt de nanoparticules métalliques sur des minéraux argileux ont été utilisés avec succès dans de nombreux domaines. Le Tableau III regroupe quelques exemples de matériaux synthétisés ainsi que les applications explorées.

Tableau III: Quelques exemples de nanoparticules supportées par les minéraux argileux et applications.

Minéral argileux	Nanoparticule métalliques	Applications	Références
Montmorillonite	Cu	Dégradation catalytique du bleu de méthylène	(Mekewi et al., 2016)
Montmorillonite	MnO ₂	Dégradation catalytique du bisphénol	(Fang et al., 2016)
Montmorillonite	Fe	Réduction catalytique du Cr(VI)	(Li et al., 2010)
Montmorillonite	Cu ₂ O	Synthèse du pyrazolopyranopyrimidines	(Besharati et al., 2022)
Montmorillonite	Mg	Elimination du chrome hexa valent en solution aqueuse	(Yuan et al., 2009)
Montmorillonite	Fe	Elimination de l'arsenic en solution aqueuse	(Bhowmick et al., 2014)
Montmorillonite	Cu	Synthèse des composés en chimie fine	(Dutta et al., 2015)
Halloysite	Pd	Réduction catalytique du paranitrophénol	(Dedzo et al., 2016)
Halloysite	ZnO	Photocatalyse du méthylorangé et la dégradation du rhodamine B	(Massaro et al., 2022)
Sépiolite	Au	Acétylation du phénol	(Letaief et al., 2011a).
Sépiolite	Fe ₃ O ₄	Dégradation des pesticides	(Alcântara et al., 2023)
Sépiolite	ZrO ₂	Condensation du benzaldéhyde et du malononitrile	(Letaief et al., 2011c)
Sépiolite	Pt	Oxydation catalytique du formaldéhyde	(Ma and Zhang, 2016)
Sépiolite	Fe ₂ O ₃	Contrôle de l'humidité	(Esteban-Cubillo et al., 2007)

I-3-2-3- Nanoparticules métalliques supportées par la kaolinite

Plusieurs approches sont utilisées pour la synthèse de ces matériaux.

I-3-2-3-1- Méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèses des composites kaolinites nanoparticules métalliques (Tableau IV) dépendent surtout de la nature des nanoparticules et du type de métal utilisé. On distingue ainsi les méthodes par coprécipitation, sol-gel et par réduction chimique.

- Méthode par coprécipitation

La méthode par coprécipitation est utilisée lors de la synthèse des oxydes métalliques (Oxydes de fer et oxydes de zinc) sous forme nanométrique. La procédure expérimentale employée consiste à provoquer la précipitation de l'oxyde métallique (par ajout d'une base) dans une suspension contenant la kaolinite ([Li and Yang, 2014](#); [Mahmud and Benamor, 2023](#)).

- Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est surtout employée pour la synthèse de composites kaolinite-oxyde de titane (TiO₂). Elle consiste à préparer dans un premier temps par sol-gel, les nanoparticules d'oxyde métalliques avant de les incorporer par la suite dans la kaolinite ([Shao et al., 2015](#); [Tang et al., 2017](#); [De Oliveira et al., 2021](#)).

- Réduction directe

La méthode par réduction chimique permet d'obtenir des nanoparticules métalliques à un état d'oxydation nul. Elle consiste à provoquer la réduction du précurseur (cation métalliques libres ou complexés) en présence de la kaolinite fonctionnalisée ou non. Ces particules métalliques se réduisent et s'adsorbent à la surface du minéral argileux. De nombreux agents réducteurs synthétiques (sodium borohydrure, acide ascorbique, acide citrique, ...) ou naturels peuvent être utilisés (extraits de plantes). Cette méthode a permis de décorer la kaolinite avec des nanoparticules d'argent, de platine, d'or, de palladium entre autres. Le Tableau IV regroupe quelques matériaux de la littérature.

Tableau IV: Quelques travaux effectués sur la synthèse des nanoparticules métalliques utilisant la kaolinite comme support.

Métal	Réducteur	Minéral argileux	Reference
Or	Auto réduction	Kaolinite fonctionnalisée par la 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol	(Letaief et al., 2011b)
Or	NaBH ₄	Kaolinite	(Letaief et al., 2011a)
Palladium	NaBH ₄	Kaolinite fonctionnalisée par la triéthanolamine	(Ngnie et al., 2016)
Palladium	Photocatalyse	Kaolinite modifiée par ZnO	(Li et Yang, 2014)
Palladium	NaBH ₄	Kaolinite modifiée par amino propyl triethoxysilane	(Li et al., 2015)
Argent	NaBH ₄	Kaolinite	(Qu et al., 2011; Farooqi et al., 2015)
Palladium	NaBH ₄	Kaolinite fonctionnalisée par le 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	(Mbiagaing et al., 2022)
Palladium	NaBH ₄	Kaolinite fonctionnalisée par le 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	(Dedzo et al., 2016)

La méthode par réduction chimique a été utilisée dans le cadre de ce travail car elle permet un meilleur contrôle de la taille des nanoparticules et de leur distribution sur le support.

I-3-2-3-2- Applications

La kaolinite modifiée par des nanoparticules métalliques est appliquée pour l'élimination de polluants, l'élaboration de capteurs électrochimiques et pour la réduction catalytique de divers composés.

Application pour l'élimination de polluants (adsorption et photo dégradation)

À l'état natif, la kaolinite n'est pas un bon adsorbant à cause de sa faible surface spécifique et de sa capacité d'échange ionique négligeable. La modification par des nanoparticules d'oxydes de fer permet d'accroître les propriétés adsorbantes de ce minéral argileux. Par ailleurs, la présence d'oxydes de fer magnétiques facilite la récupération de l'adsorbant en fin de traitement, à l'aide d'un aimant. Ces composites ont été utilisés pour l'élimination des colorants. L'élimination par photocatalyse a également été explorée. Dans ce cas, les

propriétés photocatalytique des oxydes métalliques supporté (ZnO, TiO₂) sont exploitées pour dégrader les polluants (Wang *et al.*, 2011 ; Li *et al.*, 2018).

Application en électrochimie

Les nanoparticules métalliques supportées par la kaolinite trouvent des applications en électrochimie. En effet, les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques peuvent être exploitées en électrochimie pour faciliter ou rendre possible des transformations électrochimiques.

- Dans le domaine des capteurs électrochimiques, les nanoparticules de palladium supportées par la kaolinite fonctionnalisée par un liquide ionique ont été utilisées pour la détection catalytique des composés nitroaromatiques tels que le 4-nitrophénol et le 4-chloronitroaniline (Dedzo *et al.*, 2017; Mbiagaing *et al.*, 2022).

- Dans le domaine de l'oxydation catalytique, un catalyseur obtenu à base de nanoparticules d'or déposées sur la kaolinite a été utilisé comme modifiant d'une électrode destinée à l'oxydation électrochimique du monoxyde de carbone en solution aqueuse (Letaief *et al.*, 2011a).

- La kaolinite modifiée par des nanoparticules de palladium a également été utilisée pour la production électrolytique du dihydrogène. Dans ce cas, la kaolinite stabilise les nanoparticules métalliques et permet une utilisation prolongée du catalyseur (Dedzo *et al.*, 2017).

La réduction catalytique des composés nitroaromatiques représente également un important domaine d'application.

I-3-2-3-3- Application pour la réduction catalytique des composés nitroaromatiques

Les composés nitroaromatiques sont des composés organiques aromatiques qui possèdent dans leur structure au moins un groupe nitro (-NO₂) fixé sur le cycle aromatique (Ju and Parales, 2010). Les composés nitroaromatiques sont essentiellement d'origine synthétique, obtenus par nitration des dérivés du benzène et autres composés aromatiques. Ils sont très sollicités dans l'industrie chimique pour la synthèse de nombreux composés chimiques (médicaments, polymères, colorants, pesticides, ...). La forte utilisation de ces composés nocifs pour les écosystèmes et pour la santé humaine s'accompagne d'importants problèmes environnementaux associés à leurs rejets incontrôlés. De nombreux composés

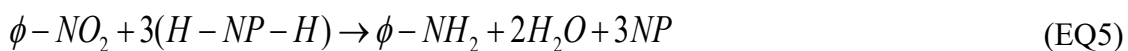
nitroaromatiques sont en effet cancérigènes et mutagènes, même ingérées à de faibles doses. La réduction des groupes nitro de ces composés permet de réduire leur toxicité (Wu *et al.*, 2014, 2015; Mbiagaing *et al.*, 2022).

Les réducteurs puissants tels que le NaBH₄ ne sont malheureusement pas capables de réduire ces groupes nitro. Cependant, en présence de certaines nanoparticules métalliques, cette réaction est possible suite à un processus catalytique dont le mécanisme est encore controversé (Zhu *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2015). D'après certains auteurs, ce mécanisme procède en plusieurs étapes dont les plus importantes sont:

- la formation d'hydrures métalliques suite à l'adsorption du dihydrogène (issu de la réaction du BH₄⁻ avec les molécules d'eau) sur les nanoparticules métalliques (Equations 3 et 4).



- la réduction du groupe nitro en groupe amine par les hydrogènes activés fixés sur les nanoparticules métalliques (Equation 5).



Lorsque ces nanoparticules sont adsorbées sur un support tel que la kaolinite, les phénomènes d'agglomération sont minimisés, ce qui permet une utilisation du catalyseur dans plusieurs cycles sans pertes importantes de réactivité (Qu *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2015). La kaolinite modifiée par des nanoparticules de palladium a ainsi été utilisée avec succès pour la réduction catalytique du 4-nitrophénol et du 4-chloro-2-nitroaniline (Ngnie *et al.*, 2016; Mbiagaing *et al.*, 2022).

L'objectif de ce travail vise le greffage d'un composé anionique dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Par la suite, ce matériau sera utilisé comme support pour l'immobilisation de nanoparticules de cuivre destinés à la réduction catalytique de quelques composés nitroaromatiques.

CHAPITRE II :
Matériel et méthodes expérimentales

Dans cette partie, les matériaux, les techniques de caractérisation et les méthodes chimiques et électrochimiques exploités pour la réduction des composés nitroaromatiques sont présentées.

II-1 - Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés dans le cadre de ce travail sont listés au sein du Tableau V.

Tableau V: Réactifs chimique utilisés.

Réactifs chimiques	Pureté	Provenance
Méthanol	99,8%	Ficher
Sodium hydroxyde	98,5%	Ficher
Bleu de méthylène	95%	Scharlau
1,3-propane sultone	98%	Scharlau
Cuivre(II) chlorure	97%	Sigma-Aldrich
Diméthyl sulfoxyde	99,7%	Ficher
4-nitrophénol (99%	Sigma-aldrich
4-nitrocatechol (97%	Ficher
4-chloro-2-nitroaniline	99%	Prolabo
Sodium nitrate (99%	Ficher
Acide nitrique	68%	Prolabo
Sodium borohydrure	99%	Ficher

Certains de ces réactifs (1,3-propane sultone et composés nitroaromatiques) tiennent une place importante et sont présentés ci-dessous avec plus de détails.

- 1,3-propane-sultone

Le 1,3-propane sultone (Formule chimique à la Figure 13) est un composé organo-soufré cyclique appartenant à la classe des sultones.

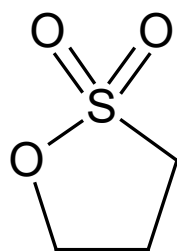


Figure 13: Formule chimique du 1,3-propane sultone.

Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux incolore, utilisé dans la fabrication de batteries destinées aux véhicules électriques. Ce composé est ajouté comme additif à l'électrolyte des batteries pour allonger leurs durées de vies (Zuo *et al.*, 2006; Self *et al.*, 2015; Birrozzi *et al.*, 2016; Forestier, 2017).

En synthèse chimique, le 1,3-propane sultone est utilisé pour la sulfonation des composés. L'ouverture du cycle de ce composé conduit en effet à la formation d'un groupe acide sulfonique (Fischer, 1964; Natrajan and Wen, 2011; Qu *et al.*, 2011; Mondal, 2012; Farooqi *et al.*, 2015). C'est d'ailleurs cette propriété qui sera exploitée dans ce travail pour la fonctionnalisation de la kaolinite.

- Composés nitroaromatiques

Trois composés nitroaromatiques (Formules chimiques présentées à la Figure 14) ont été utilisés dans ce travail pour l'évaluation des propriétés catalytiques. Il s'agit du 4-nitrophénol (4-NP), du 4-nitro catéchol (4-NC) et du 4-chloro-2-nitroaniline (CNA).

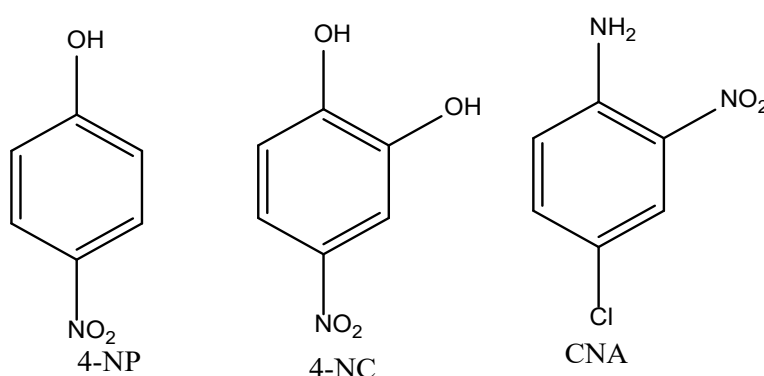


Figure 14: Structure du 4-NP, du 4-NC et du CNA.

Ces composés nitroaromatiques sont d'importants réactifs chimiques pour la production de médicaments, de pesticides, de colorants et de certains polymères (Koutros *et al.*, 2009; Ju and Parales, 2010; Farooqi *et al.*, 2015).

II-2- Modification de la kaolinite

La kaolinite de référence KGa-1b est le minéral argileux utilisé dans ce travail. Ce matériau provenant de Géorgie aux Etats Unis, a été obtenu de la *Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA)*. L'utilisation de cette kaolinite de référence assure la reproductibilité des résultats obtenus, car les kaolinites de différentes origines présentent très souvent d'importantes variations de réactivités.

II-2-1- Collecte de la fraction fine de la kaolinite

La collecte de la fraction fine permet à la fois d'améliorer la pureté du minéral argileux mais également de contrôler la distribution des tailles de particules.

La collecte de la fraction fine de la kaolinite a été réalisée suivant le protocole décrit dans la littérature ([Tunney and Detellier, 1993](#)). En pratique, une masse de 15 g de kaolinite est dispersée dans 1 L d'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pH de la suspension obtenue est ajusté à 9,0 à l'aide d'une solution de NaOH 0,1M, et contrôlé par un pH-mètre de marque HANNA. Cette opération favorise la dispersion des particules de kaolinite et conduit à une suspension de particules plus stable. Le mélange est transféré dans une colonne de sédimentation et après un temps de sédimentation de (13h et 42 min) déterminé par la loi de Stokes (Equation 6), la suspension contenant les particules de tailles inférieures à 2 μm est siphonnée sur une hauteur de 20 cm.

$$g \frac{(d_p - d_f)}{18\eta} d^2 = \frac{H}{t} \quad (\text{EQ6})$$

Où g ($978,33 \text{ cm s}^{-2}$) est l'accélération de la pesanteur à Yaoundé, d_p et d_f respectivement les densités des particules et du fluide, η (poises) la viscosité du fluide, d (cm) le diamètre de la particule, H (cm) la hauteur de chute et t (s) le temps mis par une particule pour atteindre la hauteur H .

Le pH du liquide siphonné est ensuite ajusté à 5,0 à l'aide d'une solution de HCl 0,5 M afin de favoriser la sédimentation rapide des particules de kaolinite. Une fois les particules sédimentées, elles sont récupérées par centrifugation et lavées plusieurs fois à l'eau distillée. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 50°C, broyé et conservé dans un flacon étanche. Ce matériau (kaolinite de taille de particules inférieures à 2 μm) est dénommé K.

II-2-2- Intercalation du Diméthyl-sulfoxyde (DMSO)

L'intercalation du DMSO entre les feuillets de la kaolinite a été réalisée suivant un protocole décrit dans la littérature (Letaief and Detellier, 2009a; Tonle et al., 2009). Dans un ballon à fond rond contenant un mélange de 100 mL de DMSO et 5 mL d'eau déionisée, on introduit 10 g de kaolinite. Le mélange est chauffé à reflux à 80°C et sous agitation constante pendant 14 jours. Le solide est récupéré par filtration sous vide et séché à l'étuve à 50°C pendant 48 heures. Le matériau obtenu dénommé K-D, est broyé et conservé dans un flacon étanche.

II-2-3- Greffage du propane sultone

La méthode par déplacement hôte-invité (*Host-Guest displacement*) a été utilisée pour le greffage du propane sultone dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Dans un premier temps, 1,8 g de K-DMSO et 5 g de 1,3-propane sultone sont introduits dans un ballon tricol et mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. L'ensemble est ensuite chauffé à reflux à 80°C pendant 24 h. Tout au long de la synthèse, le milieu réactif est maintenu sous atmosphère d'azote. Le solide est lavé plusieurs fois par centrifugation à l'aide du méthanol (10 mL x 4) avant d'être séché à l'étuve à 50°C pendant 24 h. Le matériau obtenu a été dénommé K-S/M.

Une masse de 1,5 g de K-S/M est ensuite dispersée dans 200 mL d'eau déionisée. La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 7 jours. Le solide est récupéré par centrifugation, lavé à l'aide de l'eau déionisée et séché à l'étuve à 50°C pendant 24 h. Le matériau résultant dénommé K-S est broyé et conservé dans un flacon étanche.

II-2-4- Synthèse des nanoparticules de cuivre sur la kaolinite fonctionnalisée

La synthèse des nanoparticules de cuivre sur la kaolinite fonctionnalisée ou non s'est faite suivant une approche *bottom-up* utilisant le sodium borohydrure comme agent réducteur.

En pratique, 0,4 g de K ou K-S et 80 mL de cuivre chlorure 10^{-2} M sont introduit dans un ballon. Le mélange est dans un premier temps dispersé dans un bac à ultrason pendant 1 minute et agité à l'aide d'un agitateur magnétique. 10 mL de NaBH_4 0,5 M est ensuite ajouté gouttes à gouttes (à l'aide d'une burette) à la suspension jusqu'à obtention d'une coloration violette foncée. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes et le matériau récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau déionisée. Le solide est séché à l'étuve à 50°C

pendant 24 heures, broyé et conservé dans un flacon étanche. Le matériau obtenu à partir de K est dénommé K/Cu et celui obtenu à partir de la kaolinite fonctionnalisée K-S/Cu.

II-3- Techniques de caractérisation

II-3-1- Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons-X est une méthode de caractérisation qui exploite la diffraction des rayons X par les plans atomiques organisés de façon régulière, pour l'élucidation des structures cristallines. Le domaine de longueurs d'ondes associées aux rayons X (entre 0,1 Å et 50 Å) qui est de l'ordre des distances interatomiques explique ces interactions à l'échelle atomiques. Selon la loi de Bragg (Equation 7), un rayonnement X est diffracté par un milieu cristallin lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de la même famille de plans (hkl) ont une différence de marche égale à un nombre entier de longueurs d'ondes.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{EQ7})$$

Où d_{hkl} (nm) est la distance inter réticulaire, λ (nm) la longueur d'onde du rayon X incident, n un nombre entier naturel et θ l'angle d'incidence du rayon X.

La loi de Bragg permet ainsi de déterminer la distance (d_{hkl}) séparant les plans d'atomes identiques impliqués dans le phénomène de diffraction comme illustré à la Figure 15.

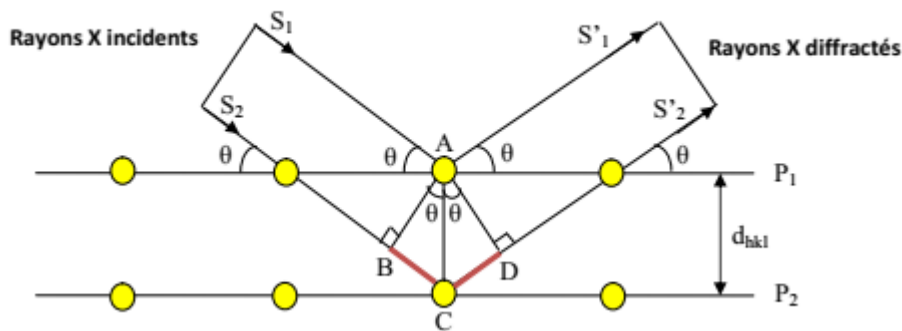


Figure 15: Principe de la loi de Bragg.

Les minéraux argileux étant des matériaux cristallins, la DRX est une technique très importante pour leur identification et leur caractérisation. Par ailleurs, lors de la modification des minéraux argileux, les transformations structurales peuvent être mises en évidence par diffractométrie des rayons X. Dans le cas des minéraux argileux à feuillets, elle permet d'identifier les processus d'intercalation à travers l'accroissement de la distance interfoliaire.

Dans le cas particulier de la kaolinite, une intercalation ou un greffage dans l'espace interfoliaire est traduite sur un diffractogramme de rayons X par une augmentation de la valeur de la d_{001} . Cette technique permet également de contrôler la cristallinité du matériau au cours des étapes de la modification.

Dans le cadre de ce travail, les diffractogrammes ont été enregistrés sur des poudres des différents matériaux préalablement tassées dans un porte échantillon approprié. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque *Rigaku Ultima IV*, disposant d'une anticathode de cuivre produisant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$. Le dispositif est alimenté par un générateur opérant sous une tension de 45 kV et une intensité de courant de 40 mA.

II-3-2- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) et du silicium (RMN ^{29}Si)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation qui vise à identifier certains atomes et ceux auxquels ils sont liés. Son principe réside sur l'étude du comportement des noyaux atomiques possédant un spin non nul (^1H , ^{27}Si , ^{13}C , ...) lorsqu'ils baignent dans un champ magnétique intense. La fréquence de l'impulsion électromagnétique à appliquer au noyau étudié pour qu'il entre en résonance dépend de son environnement chimique (atomes auxquels il est lié et type de liaisons mise en jeu). Il est ainsi possible à travers ces informations, d'élucider les structures chimiques des composés étudiés. En chimie des matériaux, la RMN en permettant de connaître l'environnement chimique autour des atomes étudiés donne des informations structurales importantes (Dalibart, 2000; Harris et Wasylshen, 2007). Pour l'étude des minéraux argileux, la RMN de l'aluminium et du silicium sont les plus utilisés. La RMN ^{13}C est très importante pour les travaux impliquant la fonctionnalisation de ces matériaux par des composés organiques. Seules les RMN ^{29}Si et ^{13}C ont été utilisés dans le cadre de ce travail.

La RMN ^{13}C a été exploitée pour confirmer la présence de composés organiques intercalés ou greffés dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Elle a également permis de mettre en évidence de potentielles transformations structurales du composé organique suite au greffage. Malheureusement, la faible abondance (environ 1,1 %) et la constante gyromagnétique peu élevée (4 fois inférieure à celle du ^1H) est à l'origine de la faible sensibilité de la RMN ^{13}C (Günzler et Williams, 2001). La technique de transfert de polarisation (CP-MAS (*Cross Polarization-Magic Angle Spinning*)) est appliquée pour accroître la sensibilité de cette

technique. Elle consiste à transférer l'aimantation des protons liés aux atomes de ^{13}C afin d'améliorer l'intensité du signal (Rouessac and Rouessac, 2022).

La RMN ^{29}Si a été utilisée pour suivre l'évolution de l'environnement chimique autour du silicium à différentes étapes de la modification. La couche tétraédrique est en effet susceptible de subir des modifications suite au greffage ou à l'intercalation et qui se répercutent sur l'atome de silicium.

Les spectres RMN CP-MAS à l'état solide du ^{13}C et du ^{29}Si ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker AVANCE 200. Tout au long des mesures, le porte échantillon est maintenu à une vitesse de rotation de 4,5 kHz.

II-3-3- Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier (IRTF) est une technique de caractérisation permettant l'identification de groupements fonctionnels présents dans un échantillon. Elle permet également la mise en évidence des liaisons qui existent entre différents atomes d'un échantillon. Appliquée à l'analyse des minéraux argileux, l'IRTF permet leur identification et l'observation des changements structuraux produits au cours de leur modification (Dalibart, 2000).

Lorsqu'un échantillon de matière est irradié par un faisceau de radiations infrarouges (longueurs d'ondes est comprises entre $2,5\ \mu\text{m}$ (soit $4000\ \text{cm}^{-1}$) et $25\ \mu\text{m}$ (soit $400\ \text{cm}^{-1}$)), les radiations absorbées provoquent la rotation et ou la vibration des atomes ou groupes d'atomes. Sur les spectres enregistrés, ces radiations absorbées se traduisent par des bandes d'absorptions plus ou moins intenses dépendamment de la nature et de l'abondance des atomes et groupes d'atomes concernés. Dans la pratique, le nombre d'onde associé à une bande d'absorption permet d'identifier le groupe fonctionnel qui lui est associé. Ainsi, en exploitant le spectre IR d'une substance ou d'un matériau, il est possible d'obtenir des informations telles que la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon et le type de liaisons chimiques qui s'y trouvent.

Dans le cadre de ce travail, les spectres IRTF ont été enregistrés en mode transmission sur un spectromètre de marque Alpha de la firme Bruker. Les échantillons à analyser sous forme de poudres, ont été mélangés au potassium bromure (KBr) dans un mortier en agate. L'ensemble est longuement broyé afin d'obtenir une poudre homogène. Cette poudre est pressée à l'aide d'une presse manuelle jusqu'à obtention d'une pastille translucide. Les spectres IR de cette

pastille sont directement enregistrés pour des valeurs de nombres d'ondes comprises entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont la moyenne de 40 spectres consécutifs.

II-3-4- Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse quantitative qui permet la mesure des variations de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de la température. Elle permet d'observer les phénomènes chimiques qui se produisent sur une substance lorsqu'elle est soumise à des variations de températures sous une atmosphère contrôlée (Farooqi *et al.*, 2015; K. Dedzo *et al.*, 2016). Au cours de l'analyse, les pertes de masse des échantillons sont enregistrées en fonction des variations des températures.

L'analyse des minéraux argileux permet de mettre en évidence des processus de déshydratation (pertes de molécules d'eaux physisorbées) et de déhydroxylation (perte de groupes OH) qui se traduisent par des pertes de masses. Ces pertes de masses plus ou moins importantes à des températures spécifiques dépendent de la nature des minéraux argileux. Ainsi, l'ATG permet l'identification des minéraux argileux. Par ailleurs, la présence de matière organique associée à un minéral argileux se traduit généralement par des pertes de masses très différentes de celles du minéral argileux non modifié. L'ATG est donc un outil efficace pour la caractérisation des minéraux argileux modifiés. Dans le cadre de ce travail, l'analyse des courbes ATG des kaolinites fonctionnalisées ou non a permis d'identifier la matière organique présente après fonctionnalisation. À partir des pertes de masse, les quantités de matières organiques intercalées ou greffées ont été déterminées.

Lors de la caractérisation des matériaux par ATG, les thermogrammes ont été enregistrés sur un instrument de type TA instrument Q5000, à partir des échantillons de masses comprises entre 5 et 10 mg. Les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'azote circulant à 25 mL min^{-1} , la température étant programmée à une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pour la détermination de la formule chimique de la kaolinite modifiée, le thermogramme a été enregistré sous un flux d'air (25 mL min^{-1}), la température étant programmée à une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ avec une isotherme de 5 min à 950 $^{\circ}\text{C}$ afin de s'assurer de la combustion complète de la matière organique présente dans le matériau.

II-3-5- Microscopie électronique à balayages (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Cette technique est utilisée pour étudier la morphologie des matériaux et la microstructure des matériaux solides. Le principe de cette technique est basé sur les interactions entre les électrons et la matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés frappe la surface d'un matériau, plusieurs types d'émissions sont générées : des électrons rétrodiffusés ; des électrons secondaires ; des rayons x et des rayonnements visibles. Des détecteurs appropriés peuvent analyser ces émissions en temps réel et ainsi fournir des informations utiles pour la caractérisation du matériau (Perret, 1982). Parmi les particules émises, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont les plus exploitées en microscopie électronique à balayage, car ils demeurent proches de la surface de l'échantillon après leurs émissions, du fait de leurs faibles énergies. Ils forment ainsi un nuage à la surface de l'échantillon, qui épouse parfaitement sa morphologie. L'observation de ce nuage donne des images de la surface de l'échantillon pouvant atteindre des résolutions de l'ordre de 3 nm à 5 nm.

Dans ce travail, les images de microscopie électronique à balayage ont été enregistrées sur un appareil de type JEOL JSM-7500F, utilisant un canon à électrons à effet de champ, avec une tension accélératrice de 1 kV. Cette faible valeur de la tension accélératrice conduit à des faisceaux d'électrons de basse énergie, permettant de résoudre le problème lié à la faible conductivité des échantillons analysés.

II-3-6- Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation qui permet de visualiser les images des objets (cristaux, atomes et bien d'autres) à une échelle de l'ordre du dixième de nanomètres. Elle est également exploitée pour connaître la structure cristalline d'un matériau dans une direction donnée (Burghardt and Droleskey, 2006).

Le microscope électronique en transmission fonctionne en général comme le microscope optique traditionnel. La différence principale réside dans le fait que le faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon le traverse avant d'être détecté. Un système de lentilles (bobines produisant un champ magnétique qui dévie les électrons) permet de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Un autre ensemble de lentilles (objectifs + projecteurs) modifie le faisceau de sortie pour former une image grossie de l'objet. La MET permet ainsi

d'apprécier la morphologie des particules édiées. Par ailleurs, comme dans le cas de la SEM, l'analyse du rayonnement X émis par l'échantillon bombardé permet l'identification et la quantification des éléments qui le constituent. Cette technique est appelée Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX en anglais (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*)). Le rayonnement X émis par un atome lui est propre et permet par conséquent son identification

Dans le cadre de ce travail, la MET et l'EDX ont été utilisés respectivement pour observer la morphologie des matériaux et la distribution atomique en leur sein. Lors de la préparation des échantillons avant analyse, les matériaux ont été dispersés dans le chloroforme à l'aide d'un bac à ultrasons. La suspension est ensuite déposée sur une grille en or (400-mesh) et séchée à l'air libre. Les images MET ont été enregistrées sur un microscope électronique en transmission à effet de champ de type ARM200 de la firme JEOL (Tokyo, Japon), opérant sous une tension accélératrice de 200 kV et équipé d'un objectif possédant des lentilles correctrices.

II-3-7- Point de charge nulle

Les matériaux possèdent à leur surface des groupes fonctionnels susceptibles de participer aux échanges acidobasiques en milieux aqueux. Ces échanges modifient plus ou moins fortement la charge surfacique de ces matériaux. Pourtant, cette charge surfacique est capable d'expliquer les processus d'adsorption ou de répulsion d'un composé chargé à la surface du matériau. Le point de charge nulle (PCN) d'un matériau représente le pH de la solution pour lequel ce matériau présente une charge surfacique globale nulle. Ainsi, lorsque le pH de la solution est supérieur à la valeur du PCN, le matériau présentera une charge globale négative. Dans le cas contraire, le matériau est chargé positivement.

Le point de charge nulle (PCN) des matériaux a été déterminé en se basant sur une méthode décrite dans la littérature ([Nanseu-Njiki et al., 2010](#)). Une série de flacons contenant 10 mL de NaNO_3 0,1 M dont les pH sont compris entre 2 et 11 ont été dans un premier temps préparés. Ces pH initiaux (pH_i) des solutions ont été fixés à l'aide de solutions décimolaires de NaOH ou de HNO_3 et contrôlées par un pH-mètre de marque HANNA. 5 mg de matériau (K ou K-S) ont été ensuite ajoutés dans ces flacons. Après avoir été fermés hermétiquement, les flacons ont été agités pendant 24 h sur une table agitante à 200 tr/min. Après 24 h de repos et à température ambiante, les pH des surnageants (pH_f) ont été mesurés. Le PCN du matériau considéré représente l'intersection de la courbe $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ avec l'axe des abscisses.

II-3-8- Dosage des sites acides des matériaux

La fonctionnalisation des matériaux par des groupes sulfoniques est susceptible de modifier leurs propriétés acido-basiques. Pour cette raison, les sites acides de la kaolinite avant et après fonctionnalisation ont été déterminés par dosage acido-basique.

Au cours du dosage acido-basique des matériaux (K et K-S), 10 mg de kaolinite ont été dispersés dans 50 mL d'une solution de NaOH 10^{-2} M et vigoureusement agité pendant 24 h à l'aide d'un agitateur magnétique. Après centrifugation à 6500 tr/min, un volume de 10 mL de surnageant est dosé à l'aide d'une solution standard de HCl 2×10^{-2} M. Le dosage est suivi à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA. Le nombre de moles de sites acides par gramme de matériaux (n_a) est obtenu en comparant le volume d'acide à l'équivalence à celui nécessaire pour titrer 10 mL de NaOH 10^{-2} M (Equation 8).

$$n_a = \frac{C_a(V_c - V)}{m} \quad (\text{EQ8})$$

Où C_a (2×10^{-2} M) représente la concentration de HCl, V_c (L) le volume de HCl nécessaire pour titrer 10 mL de NaOH 10^{-2} M, V (mL) le volume de HCl nécessaire pour titrer 10 mL de NaOH 10^{-2} M après interaction avec le matériau à caractériser et m (g) la masse du matériau dispersé dans la solution de NaOH.

II-3-9- Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique

Les matériaux synthétisés dans ce travail ont été caractérisés par voltammétrie cyclique. Une présentation succincte de cette technique électrochimique est nécessaire pour une bonne appréciation des informations recueillis. La voltammétrie cyclique est le plus souvent utilisée pour l'étude de nouveaux composés en enregistrant des informations sur les systèmes électrochimiques qu'il produit au cours d'un balayage de potentiel. Il est ainsi possible d'apprécier la nature réversible, quasi-réversible ou irréversible, d'un système électrochimique. Dans le cas de la caractérisation des matériaux, la voltammétrie cyclique permet de mettre en évidence la réactivité électrochimique du matériau, sa charge surfacique ou encore dans certains cas sa conductivité électrique ([Bard and Zoski, 2010](#)).

II-3-9-1- Principe de la méthode et dispositif expérimental

L'enregistrement d'un voltammogramme cyclique consiste à effectuer un balayage linéaire de potentiel à l'électrode de travail jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), suivi d'une inversion jusqu'à une borne de potentiel inférieure (balayage retour) (Figure 16 (a)).

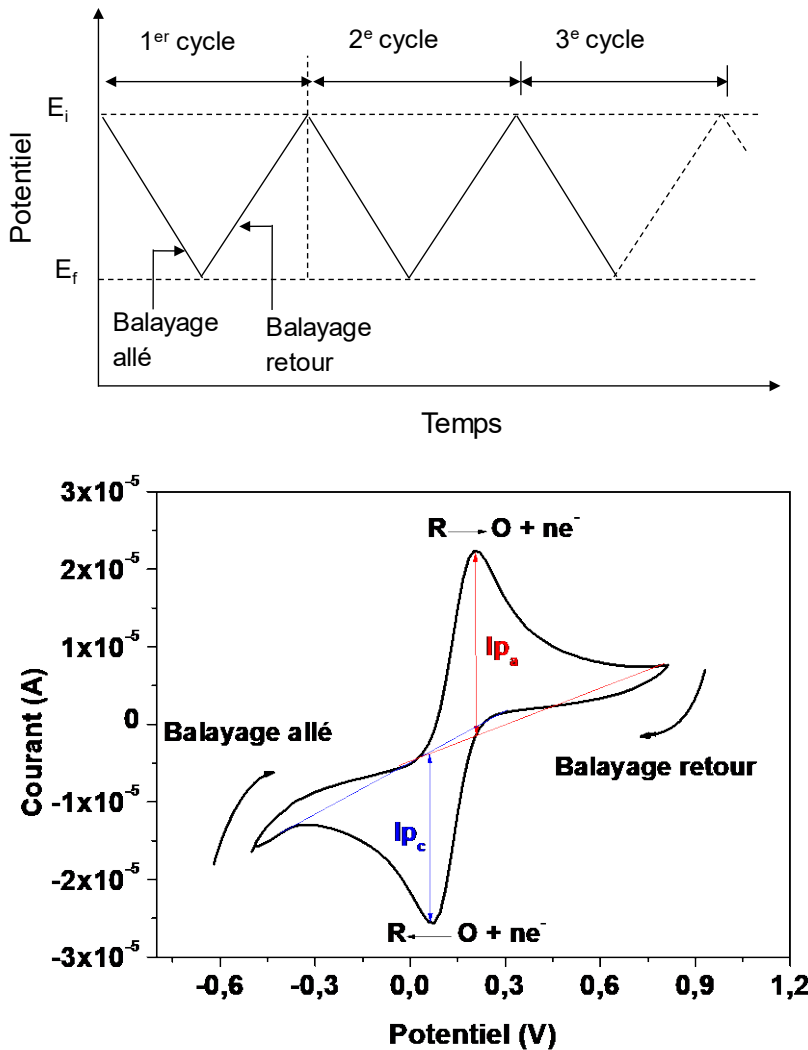


Figure 16: Programmation en potentiel dans une expérience de voltamétrie cyclique.

Plusieurs cycles de balayages peuvent être effectués en fonction des informations recherchées. Pendant le balayage de potentiels, les courants sont mesurés à chaque pas de potentiel et on obtient une courbe intensité-potentiel appelée voltammogramme cyclique.

La Figure 16 (B) représente le cas d'un voltammogramme cyclique enregistré lorsque la solution ou l'électrode de travail contient une espèce oxydante (O), électroactive capable de générer une espèce réductrice (R) également électroactive. Au balayage aller, la réduction de O

en R produit un pic cathodique caractérisé par un potentiel (E_{PC}) et un courant de pic (I_{PC}) cathodique. Au balayage retour, le réducteur préalablement formé est à son tour oxydé en O en produisant un pic anodique caractérisé par potentiel (E_{PA}) et un courant de pic (I_{PA}) anodique.

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques est un dispositif à trois électrodes (électrodes de référence (Ag/AgCl), contre électrode (fil de platine) et électrode de travail) plongeant dans une solution électrolytique contenue dans une cellule électrochimique. Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat de marque PGSTAT 12 de la firme Metrohm et piloté à l'aide du logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) (Figure 17).

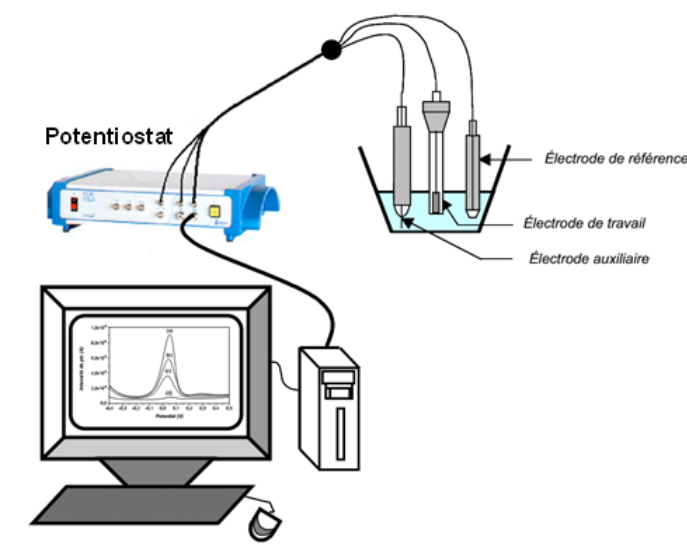


Figure 17: Dispositif électrochimique d'analyse.

La nature de la solution électrolytique et de l'électrode de travail dépend de la caractérisation effectuée et seront précisées lorsque nécessaire.

II-3-9-2- Caractérisation de K-S/Cu

Pour des raisons pratiques, une électrode à pâte de carbone (EPC) a été utilisée pour la caractérisation de la kaolinite modifiée par les nanoparticules de cuivre (K-S/Cu). L'électrode à pâte de carbone est une électrode composite préparée en mélangeant du carbone graphite et un liant qui assure la cohésion du mélange (Sing, 2004; Švancara *et al.*, 2009).

Lors de la caractérisation électrochimique de K-S/Cu, la pâte de carbone est préparée en mélangeant dans un mortier en agate 15 g de matériau, 55 g de poudre de graphite et 30 mg d'huile de silicone. La pâte huileuse et homogène obtenue est introduite dans un embout en

téflon muni d'une tige en acier inoxydable qui assure le contact électrique. Avant utilisation, la surface active est polie sur une feuille de papier jusqu'à obtention d'une surface lisse. L'électrode ainsi obtenue est dénommée EPC/K-S/Cu. La Figure 18 résume les différentes étapes de la préparation de l'EPC modifiée.

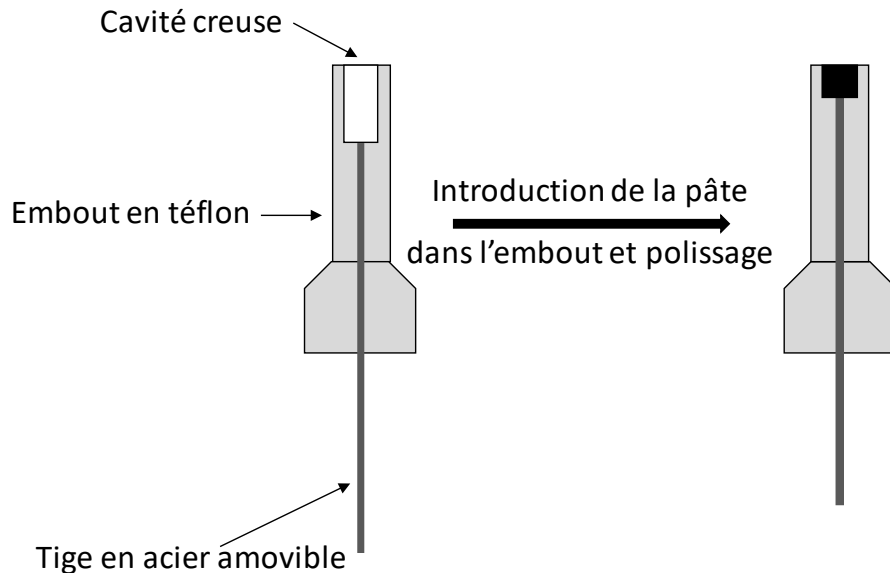


Figure 18: Etapes de préparation d'une électrode à pâte de carbone.

Les mesures électrochimiques (balayages multicycliques) ont été effectuées dans 50 mL d'une solution électrolytique contenant du NaNO_3 0,1 M en l'absence ou en présence de HNO_3 0,1 mM.

Pour des raisons de comparaison, des mesures similaires ont été effectuées sur une EPC non modifiée (dénommée EPC) ou modifiée dans les mêmes proportions par la kaolinite (dénommée EPC/K), K-S (dénommée EPC/K-S) et K/Cu (dénommée EPC/K/Cu).

II-4- Adsorption du bleu de méthylène (BM)

La fonctionnalisation de la kaolinite par un composé anionique a été mise en évidence par adsorption du bleu de méthylène, utilisé comme adsorbat cationique modèle.

II-4-1- Isothermes d'adsorption du BM

L'adsorption en mode batch a consisté à introduire 2,5 mg de K-S dans une série de flacons contenant 5mL de solution de bleu de méthylène de concentrations comprises entre 1 μM et 150 μM . Après avoir scellé hermétiquement les flacons, ces derniers ont été agités à 200 tr/min sur une table agitante pendant 24 h. Après sédimentation, les surnageants ont été

recupérés et le bleu de méthylène résiduel quantifié par spectrophotométrie à 662 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque GENESYS 10S de la firme Thermo scientific. Les absorbances ont été converties en concentrations à partir d'une droite de calibration du BM tracée à partir d'absorbances de standards à 662 nm sur le même appareil.

Les concentrations résiduelles ont permis de déterminer les capacités d'adsorption à l'équilibre (Q_e) suivant l'équation 9.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)}{m} V \quad (\text{EQ9})$$

Ou C_i (μM) et C_f (μM) représentent respectivement les concentrations initiales et finales en BM, V (L) le volume de la solution, et (g) la masse de matériau utilisée.

Pour des raisons de comparaison, cette manipulation a également été réalisée en remplaçant K-S par K.

II-4-2- Interactions entre le Bleu de méthylène (BM) et les matériaux

L'adsorption du BM sur une surface est susceptible de modifier ses propriétés spectrales, dépendamment de l'intensité des forces mises en jeu. Ainsi, des interactions fortes entre ce colorant et un adsorbat modifient plus ou moins son spectre d'absorption (Jacobs and Schoonheydt, 1999). Pour apprécier cet effet, les spectres visibles des suspensions de K ou K-S dans des solutions de BM ont été enregistrés après adsorption.

En pratique, 2,5 mg de K ou K-S ont été introduits dans une série de flacons contenant 5ml de solution de bleu de méthylène de concentrations comprises entre 1 μM et 50 μM . Les flacons hermétiquement scellés ont été agités à 200 tr/min sur une table agitante pendant 24 h afin d'atteindre un état d'équilibre. Les mélanges sont dispersés pendant 10 s dans un bac à ultrason et les spectres visibles des suspensions de particules sur lesquelles sont immobilisées les molécules de colorant sont rapidement enregistrés entre 400 nm et 800 nm.

II-5- Réduction catalytique des composés nitroaromatiques

II-5-1- Enregistrement des données expérimentales

La réduction catalytique des composés nitroaromatiques en présence de matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail s'est faite en mode batch en suivant un mode opératoire adapté de

ceux décrits dans la littérature (Farooqi et al., 2015; Dedzo et al., 2016). Ce protocole procède par plusieurs étapes :

- Préparation de la suspension de catalyseur

Une suspension stable de catalyseur est préparée en dispersant dans un bac à ultrason pendant 2 minutes, 4 mg de matériau (K, K-S, K/Cu ou K-S/Cu) mélangés à 1 mL d'eau déionisée.

- Préparation du mélange pour le test catalytique

Un volume de 2,5 mL d'une solution aqueuse contenant le composé nitroaromatique est introduit dans la cuvette du spectrophotomètre. Un volume connu d'une solution aqueuse de NaBH₄ (0,5 M) est ajouté dans la cuvette, suivi d'un volume connu de la suspension de catalyseurs. Le mélange obtenu est délicatement agité à l'aide d'une baguette en verre pendant 10 secondes.

- Suivi de la réduction catalytique du composé nitroaromatique

Après agitation, la cuve est rapidement introduite dans un spectrophotomètre de marque GENESYS 10S UV-Vis de la firme Thermo Scientifique et les spectres enregistrés entre 250 nm et 700 nm toutes les minutes. Dans certains cas, la progression de la réaction est suivie en mesurant automatiquement l'absorbance de la solution à une longueur d'onde appropriée (400 nm pour le 4-NP, 345 nm pour le 4-NC et à 423 nm pour le CNA)

Quelques paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter le processus de réduction catalytique ont été variés. Il s'agit de la concentration du composé nitroaromatique (de 0,04 mM à 0,16 mM) de la concentration de l'agent réducteur (de 2 mM à 10 mM) et de la quantité de catalyseur (de 4 mg L⁻¹ à 40 mg L⁻¹).


II-5-2- Cinétique de réduction des composés nitro-aromatiques

La comparaison des performances des catalyseurs a été réalisée à partir des données cinétiques associées aux diverses réactions. Le modèle cinétique de pseudo premier ordre (Equation 10) généralement utilisé dans la littérature a été choisi à cet effet (Khalida et al., 2016).

$$A_t = A_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{EQ10})$$

Matériel et méthodes expérimentales

Avec C_0 (mol/L) et C_t (mol/L) les concentrations initiales et à l'instant t (s) du composé nitroaromatique et k_1 (s^{-1}) la constante de vitesse du pseudo-premier ordre.



CHAPITRE III :
Résultats et discussion

Ce chapitre regroupe les caractérisations des différents matériaux synthétisés et les applications explorées.

III-1- Caractérisations des matériaux

Cette section est subdivisée en deux grandes parties : la caractérisation du matériau obtenu par greffage du 1,3-propane sultone et celle portant sur la caractérisation du catalyseur obtenu par décoration de la kaolinite fonctionnalisée par des nanoparticules de cuivre.

III-1-1- Greffage du 1, 3-propane sultone (PS)

Le matériau obtenu par greffage du propane sultone ainsi que le minéral argileux et les différents intermédiaires ont été caractérisés par de nombreuses techniques physico-chimiques (DRX, spectroscopies RMN ^{13}C et ^{29}Si , MEB, MET, spectroscopie IRTF, et ATG)

III-1-1-1- Caractérisation par diffractométrie de rayons-X (DRX)

Les essais préliminaires en vue de greffer directement le PS dans l'espace interfoliaire de la kaolinite ont été infructueux. Ce résultat est peu surprenant car ce composé organique est un mauvais donneur/accepteur de liaisons par ponts hydrogène, condition importante pour favoriser l'intercalation directe dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Pour résoudre ce problème la méthode employée dans le cadre de ce travail a consisté à utiliser un pré-intercalat au DMSO comme intermédiaire, afin de fragiliser les interactions inter-feuillets. Cette fragilisation devrait faciliter l'insertion du PS dans l'espace interlamellaire de la kaolinite. Cette stratégie a d'ailleurs déjà été utilisée avec succès dans la littérature pour le greffage des liquides ioniques dans l'espace interfoliaire de la kaolinite ([Letaief and Detellier, 2009a](#); [Dedzo et al., 2017](#); [Dedzo and Detellier, 2018](#)).

La Figure 19 présente les diffractogrammes sur poudre de la kaolinite (K) avant et après réaction avec le DMSO (K-D), enregistrés entre 2° et 70° (2θ).

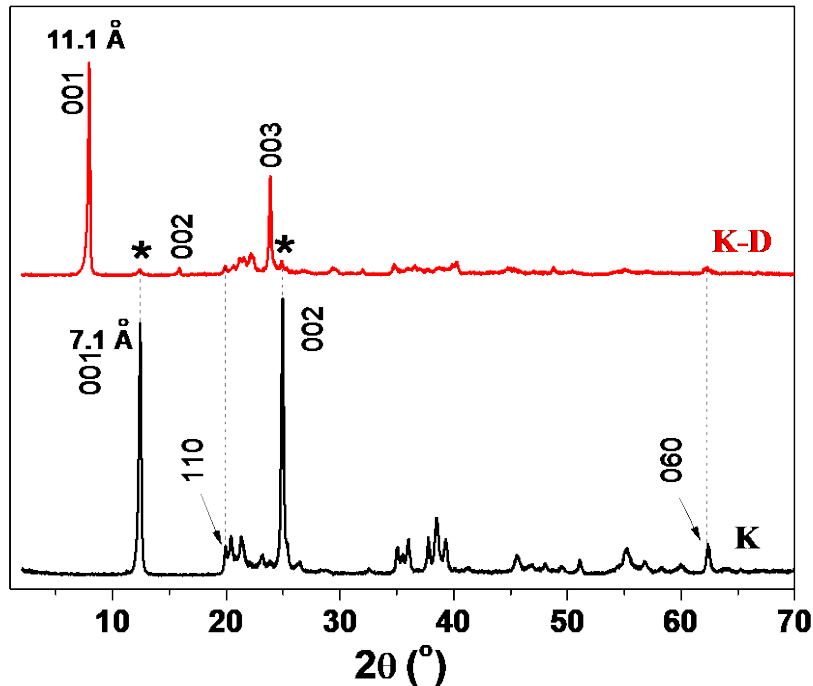


Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite (K) et de la kaolinite intercalée par le DMSO (K-D).

Le diffractogramme de la kaolinite est caractérisé par la présence de deux pics intenses à $12,4^\circ$ et $24,9^\circ$, 2θ . Ces deux pics sont associés aux raies 001 et 002 de la kaolinite, correspondant à des distances inter-réticulaires de $7,1 \text{ \AA}$ et $3,6 \text{ \AA}$. Ces pics traduisent l'empilement des feuillets du minéral argileux suivant l'axe c. Ce diffractogramme présente également les pics caractéristiques des raies 110 à $20,1^\circ$ et 060 à $62,4^\circ$, 2θ traduisant l'ordre dans le plan (a, b) de la kaolinite. Dans l'ensemble, ce diffractogramme est similaire aux diffractogrammes de la kaolinite de référence de Géorgie (KGa1b) rencontrés dans la littérature (Letaief and Detellier, 2005; TA and Detellier, 2005; Tonle et al., 2007; Dedzo et al., 2012a).

Le diffractogramme de K-D présente également deux pics dont les intensités se démarquent des autres. Celui à $7,9^\circ$, 2θ est associé à la raie 001 de la kaolinite qui s'est déplacée vers des angles plus faibles. Ce déplacement traduit l'intercalation des molécules de DMSO entre les feuillets, ce qui provoque leur expansion. La d_{001} passe ainsi de $7,1 \text{ \AA}$ à $11,1 \text{ \AA}$, en accord avec les travaux de la littérature (Letaief and Detellier, 2007b; Tonle et al., 2007; Letaief et al., 2011b; Dedzo and Detellier, 2017). Le second pic à $23,8^\circ$, 2θ est associé à la raie 003 de K-D. On note également que les pics correspondant aux raies 110 et 060 sont présents et leurs positions ne sont pas affectées par l'intercalation du DMSO. Ceci est la preuve que

l'intercalation du composé organique s'accompagne simplement de l'augmentation de la distance séparant les feuillets. Le diffractogramme de K-D présente également des pics très peu intenses de la kaolinite non-modifiée à $12,4^\circ$ et $24,9^\circ$, 2θ (astérisques sur le diffractogramme de K-D) indiquant qu'une faible fraction du minéral argileux n'a pas subi le processus d'intercalation (Dedzo *et al.*, 2012, Dedzo and Detellier, 2014, Letaief and Detellier, 2009b).

La Figure 20 présente les diffractogrammes de la kaolinite modifiée par PS à différentes étapes. Le composé organique a été utilisé comme solvant afin de favoriser le processus d'intercalation.

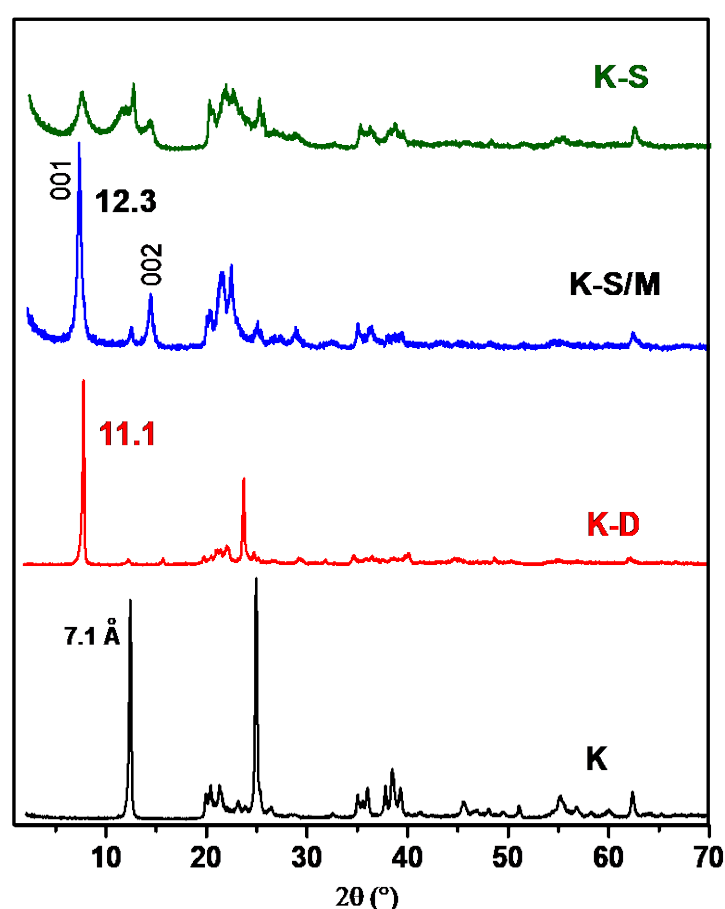


Figure 20: Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite, de la kaolinite intercalée au DMSO et de la K-S.

Après réaction de K-D avec PS et lavage au méthanol, la raie 001 se déplace légèrement vers des angles plus faibles (de $7,9^\circ$ à $7,2^\circ$, 2θ). La d_{001} passe ainsi de $11,1 \text{ \AA}$ à $12,3 \text{ \AA}$, suggérant l'intercalation du PS dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Au regard de la taille plus

importante du PS comparé à celle du DMSO, son remplacement par PS devrait naturellement se traduire par une augmentation de la distance séparant deux feuillets consécutifs. Ce déplacement du DMSO est certainement facilité par la concentration élevée de PS dans le milieu réactionnel (PS a été utilisé comme solvant). La stabilité de ce composé dans l'espace interfoliaire de la kaolinite est d'ailleurs traduite par sa non dé-intercalation suite au lavage au méthanol. Un remplacement du PS par cet alcool se serait traduit par une d_{001} de 8,6 Å (Tchoumene et al., 2018).

Afin de s'assurer du greffage de PS dans l'espace interfoliaire, le matériau a été dispersé dans de l'eau distillé et maintenu sous agitation vigoureuse pendant 7 jours. Le diffractogramme de ce matériau (K-S) présente une raie 001 à la même position ($d_{001} = 12,3$ Å). La persistance de la raie 001 à $7,2^\circ 2\theta$ ($d_{001} = 12,3$ Å) malgré le long séjour dans l'eau est la preuve que PS s'est greffé dans l'espace interfoliaire. Le test du lavage à l'eau est en effet habituellement utilisé pour apprécier le greffage d'une molécule dans l'espace interfoliaire de la kaolinite (Letaief and Detellier, 2007b). Si le greffage n'est pas effectif, les molécules d'eau devraient facilement déplacer les composés intercalés. Ceci conduirait à l'effondrement des feuillets, conduisant au minéral de départ, avec une d_{001} de 7.1 Å. Le diffractogramme de K-S est également marqué par la diminution des intensités et l'élargissement des pics des raies 001 et 002. Ceci serait dû à la délamination du minéral argileux. Un tel comportement est observé dans le cas de la kaolinite fonctionnalisée au méthanol (methoxykaolinite) et s'expliqué par la diminution du nombre de feuillets du minéral argileux par particules suite au greffage du méthanol dans l'espace interfoliaire (Nguelo et al., 2022). Ainsi, le lavage à l'eau de K-S favoriserait la délamination de la kaolinite. Ces modifications structurales n'affectent que l'empilement des feuillets car les positions des raies 110 et 060 demeurent inchangées.

III-1-1-2- Caractérisation des matériaux par spectrométrie à résonance magnétique du carbone 13 (RMN ^{13}C)

La spectrométrie RMN ^{13}C a été utilisée pour mettre en évidence le greffage de PS dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Les spectres RMN ^{13}C des matériaux à différentes étapes de la modification sont présentés à la Figure 21.

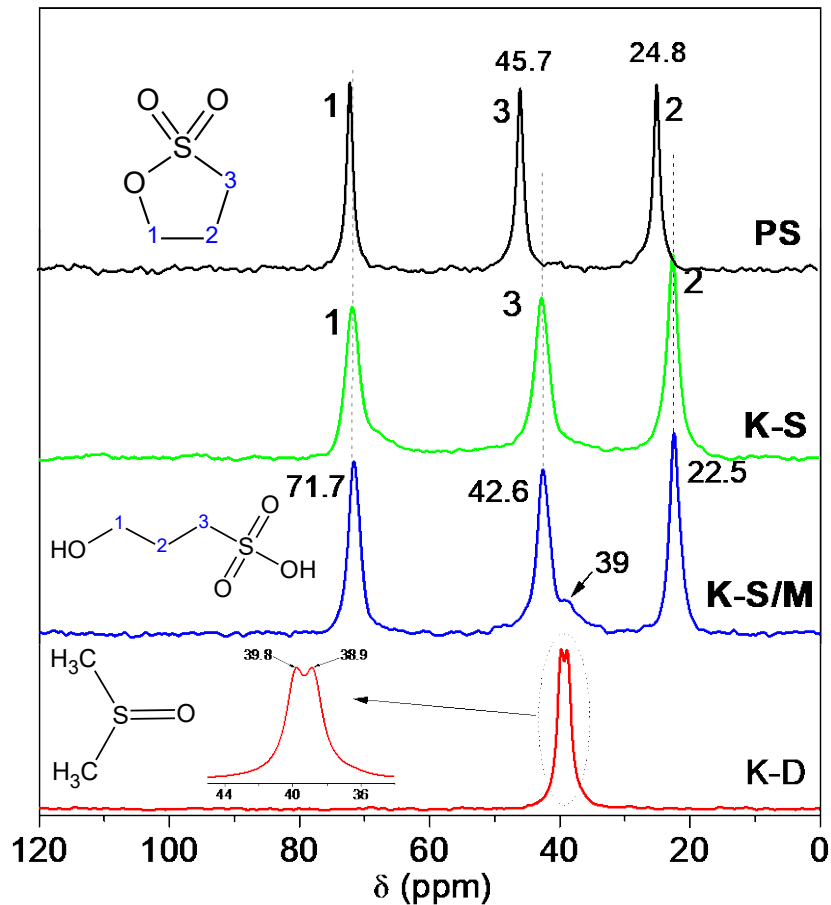


Figure 21 Spectres RMN ^{13}C de K-D, du propane sultone (PS), de K-S et de K-S/M.

Le spectre RMN ^{13}C du matériau K-D se présente sous l'aspect d'un pic large, centré autour de 40 ppm, certainement associé aux groupements méthyles du DMSO intercalé. Une observation rapprochée de ce signal (Spectre en Inset), montre qu'il s'agit en réalité de deux pics de même intensité (à 39,8 ppm et 38,9 ppm) qui se chevauchent. Ce résultat est surprenant car les deux groupements méthyles du DMSO sont équivalents, raison pour laquelle le spectre RMN ^{13}C de ce composé en phase liquide se présente sous la forme d'un pic unique. La présence de deux pics associés au DMSO dans le cas de K-D a été rapporté dans la littérature et indique une non équivalence des deux groupes méthyles une fois le composé organique intercalé. D'après les travaux effectués sur le comportement des molécules de DMSO intercalés dans l'espace interfoliaire de la kaolinite, le composé organique est orienté de sorte que les deux méthyles subissent l'influence d'environnements chimiques différents (Duer *et al.*, 1992; Hayashi, 1997).

Le spectre RMN en phase solide du PS présente 3 pics d'égales intensités, associés aux trois atomes de carbone présents au sein de la molécule organique. Le plus déblindé (71.7 ppm) est directement lié à l'atome d'oxygène (O-CH₂-). Le carbone à 45.7 ppm est directement lié à l'atome de soufre (S-CH₂-). Le moins déblindé (24,8 ppm) est compris entre les deux atomes de carbone précédents (-CH₂-CH₂-CH₂-).

Le spectre du matériau obtenu après lavage au méthanol (K-S/M) présente également trois pics distincts. La comparaison de ce spectre à celui de PS révèle que le carbone directement lié à l'oxygène apparaît à la même valeur de déplacement chimique (71,7 ppm). Les pics des deux autres atomes de carbone migrent vers des déplacements chimiques plus faibles (42,6 ppm au lieu de 45,7 ppm et 22,5 ppm au lieu de 24,8 ppm). Ces déplacements indiquent un dé-blindage moins important de ces atomes de carbone suite à l'intercalation dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Ce phénomène peut être attribué à l'ouverture du cycle après réaction avec la kaolinite. On note également la présence d'un pic mal défini et de faible intensité à 39 ppm certainement associé aux traces de DMSO encore présents dans l'espace interfoliaire. Certainement, durant l'intercalation du PS, le DMSO n'a pas été totalement remplacé par le composé invité. D'autre part, il est important de noter l'absence du pic associé à la présence du méthanol (autour de 50 ppm) (Tchoumene et al., 2018). Ceci est la preuve que le lavage au méthanol ne s'est pas traduit par une intercalation ou greffage de cet alcool dans l'espace interfoliaire de la kaolinite.

Le spectre du matériau après lavage à l'eau (K-S) est parfaitement superposable à celui de K-S/M. Le lavage à l'eau affecte par conséquent très peu le spectre du matériau. En effet, les pics demeurent à leurs positions, preuve que le lavage à l'eau ne déplace pas le composé intercalé et ne provoque aucune modification structurale de la molécule. On note par ailleurs la disparition du pic à 39 ppm, ce qui indique que le lavage à l'eau élimine les traces de DMSO demeuré piégé entre les feuillets du matériau. Les spectres RMN ¹³C semblent ainsi confirmer l'hypothèse de l'intercalation du PS avec ouverture de cycle.

III-1-1-3- Caractérisation des matériaux par spectrométrie RMN ²⁹Si

Les spectres RMN ²⁹Si de la kaolinite de K-D, K-S/M et K-S sont regroupés à la Figure 22.

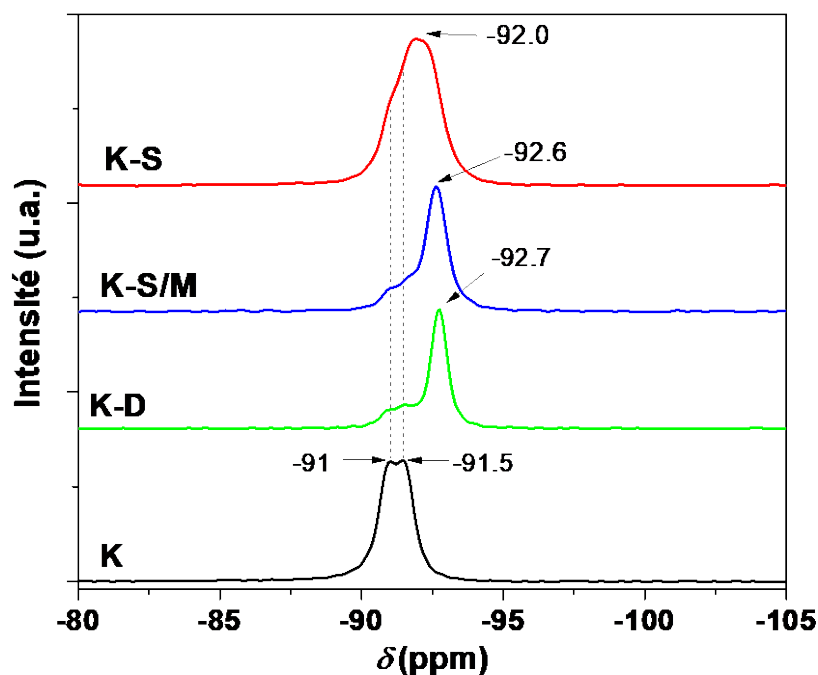


Figure 22: RMN ^{29}Si des matériaux avant et après fonctionnalisation.

Le spectre RMN ^{29}Si de la kaolinite présente deux pics rapprochés, d'intensités équivalentes à $-90,9$ ppm et $-91,5$ ppm, associés aux deux types de silicium structuraux de ce minéral argileux (Tunney and Detellier, 1993; Letaief and Detellier, 2005, 2007; TA and Detellier, 2005). Après intercalation du DMSO, ces deux pics demeurent présents mais peu intenses. Ils sont associés à la fraction de kaolinite non intercalée observée sur le diffractogramme de K-D à $7,1$ Å. En plus de ces deux pics, on note la présence d'un nouveau pic intense à $-92,7$ ppm associé à la proportion de kaolinite intercalée au DMSO. Ainsi, ce composé en éloignant les feuillets les uns des autres, modifie l'environnement chimique autour des atomes de silicium. Puisqu'il ne se forme qu'un pic unique, il semblerait que la présence du DMSO dans l'espace interfoliaire uniformise l'environnement chimique autour de ces atomes de silicium.

Après intercalation du PS et lavage au méthanol, le spectre enregistré est très similaire à celui de K-D. Les pics de la kaolinite résiduelle demeurent à la même position. Le pic intense associé à la kaolinite modifiée par PS est situé à $-92,6$ ppm. Après lavage à l'eau, ce pic se déplace à -92 ppm et devient plus large. La différence notable entre les spectres RMN ^{29}Si de K-S/M et K-S pourrait s'expliquer par l'extraction du propane sultone non greffé au cours du lavage à l'eau. Ce phénomène est fréquemment rencontré lors du greffage dans l'espace interfoliaire de la kaolinite (Dedzo and Detellier, 2014, Nguelo, 2019). En effet, toutes les

molécules intercalées ne peuvent se greffer à cause de l'encombrement stérique dans l'espace interfoliaire. Lors du lavage, les molécules d'eau ont facilement accès à l'espace interfoliaire et provoquent l'élimination des composés non greffés.

III-1-1-4- Caractérisation des matériaux par spectrométrie IRTF

III-1-1-4-1- Spectres IRTF de la kaolinite et de K-D

La Figure 23 présente les spectres IRTF de la kaolinite et de K-D dans le domaine 4000 – 400 cm^{-1} . Le domaine compris entre 2700 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} a été occulté car ne contenant pas de bandes d'absorptions.

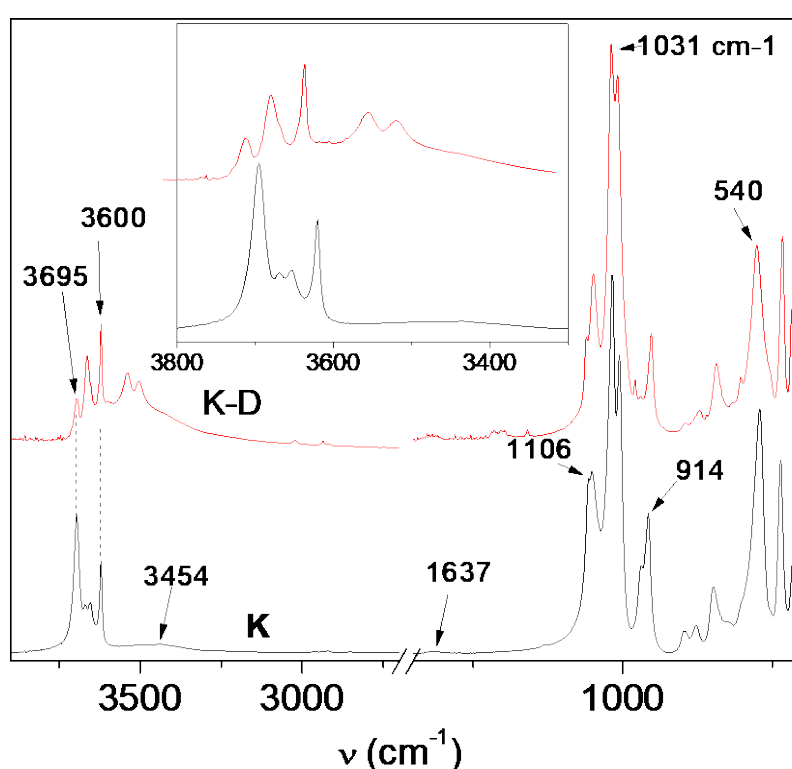


Figure 23: Spectres IR de la kaolinite et de K-D dans le domaine 4000 – 400 cm^{-1} .

Le spectre IR de la kaolinite présente les bandes d'absorption habituelles de la kaolinite. Le domaine associé aux bandes de vibration des groupes aluminols (entre 3800 cm^{-1} et 3600 cm^{-1}), plus sensibles aux intercalations et greffages a été agrandi et présenté en *Inset* de la Figure 23. Les bandes de vibration des groupements OH de la kaolinite apparaissent sous la forme de 4 bandes. La bande à 3620 cm^{-1} est associée au groupe OH logé entre la couche tétraédrique

et la couche octaédrique. Les trois autres bandes (3695 cm^{-1} , 3668 cm^{-1} et 3651 cm^{-1}) sont dues aux trois groupes OH (par demi-maille) présents dans l'espace interfoliaire.

Après intercalation du DMSO, d'importantes modifications sont observées dans ce domaine. Les deux bandes à 3668 cm^{-1} et 3651 cm^{-1} sont remplacées par une bande intense à 3664 cm^{-1} . Ces deux bandes sont associées aux OH interfoliaires qui établissent les liaisons par ponts hydrogène avec la surface siloxane. L'éloignement des feuillets lors de l'intercalation modifie leurs fréquences de vibration. Les bandes à 3695 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} demeurent aux mêmes positions, preuve que ces groupes OH ne sont pas affectés par l'intercalation du DMSO. En effet, le OH associé à la bande à 3695 cm^{-1} forme des ponts hydrogènes avec les groupes fonctionnels de la surface aluminol et n'est donc pas affecté par l'intercalation. Ceci est également le cas pour le groupe OH piégé entre la couche octaédrique et la couche tétraédrique (3620 cm^{-1}).

De nouvelles bandes sont observées sur le spectre IR de K-D à 3504 cm^{-1} , et 3538 cm^{-1} , associées aux vibrations des groupes OH formant des ponts hydrogène avec les molécules de DMSO intercalées. La présence du DMSO intercalé est confirmée par les bandes à 3022 cm^{-1} et 2936 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des C-H et celles à 1429 cm^{-1} et 1319 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des C-H.

Les bandes de vibration des liaisons Si-O (1106 cm^{-1} et 1031 cm^{-1}) et Al-O (540 cm^{-1} et 914 cm^{-1}) peu affectées par l'intercalation apparaissent dans le domaine des nombres d'onde plus faibles. Par ailleurs, la présence de molécules d'eau physisorbées sur la kaolinite et K-D est confirmée par les bandes à 3454 cm^{-1} et à 1637 cm^{-1} . Ces bandes sont confirmées par de nombreux travaux de la littérature ([Madejová and Komadel, 2001](#); [Letaief and Detellier, 2007](#); [Dedzo et al., 2017](#)).

III-1-1-4-2- Spectres IRTF de la kaolinite après réaction avec le 1,3-Propane sultone (PS)

Les spectres IR de K-S/M et K-S sont superposés à la Figure 24. Pour des raisons de comparaison, les spectres IR de la kaolinite et de PS sont également représentés.

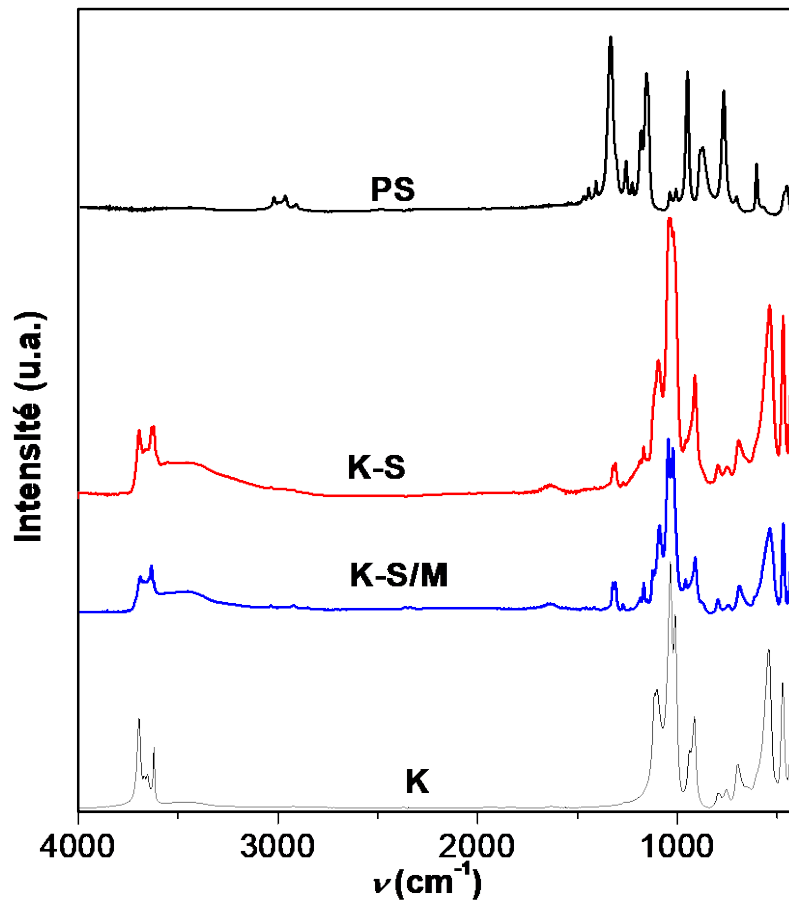


Figure 24: Spectres IRTF de K, K-S, et K-S/M.

Ces spectres étant difficilement exploitables à cause de la multitude des bandes d'absorption, trois domaines spectraux ($3800\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$, $3100\text{ cm}^{-1} - 2700\text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$) ont été choisis pour une meilleure observation et interprétation des modifications observées (Figure 25).

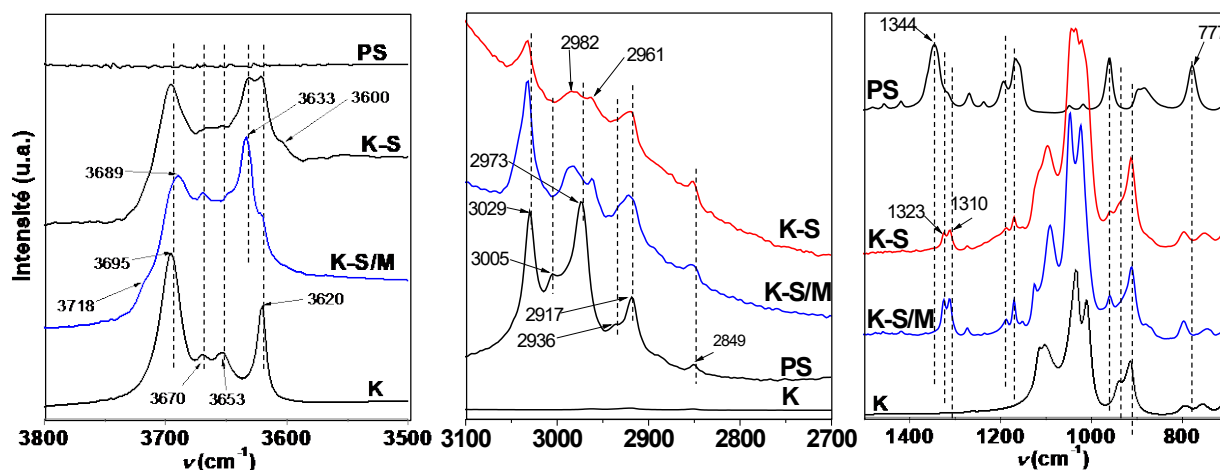


Figure 25: Spectres IRTF de K, K-S/M, K-S et PS enregistrés dans les domaines spectraux compris entre ($3800\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$, $3100\text{ cm}^{-1} - 2700\text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$).

Dans le domaine compris entre 3800 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , on note d'importantes variations sur les 4 bandes attribuées aux vibrations des groupes OH de la kaolinite. Après intercalation de PS et lavage au méthanol, un léger décalage de la bande associée au OH interfoliaire orienté parallèlement au plan (a,b) de 3695 cm^{-1} à 3689 cm^{-1} est observé. En plus de ce décalage, la présence d'un épaulement à 3718 cm^{-1} , indiquerait la présence d'un nouveau mode de vibration de cette liaison O-H. Ce comportement est assez inhabituel car en général, l'intercalation n'affecte pas ce groupe OH qui n'interagit pas avec les composés intercalés. La bande associée au O-H interne (situé entre les couches octaédrique et tétraédrique) demeure à la même position (3620 cm^{-1}), ce qui n'est pas surprenant car ce groupe OH ne pointe pas directement dans l'espace interfoliaire. La présence d'une nouvelle bande intense à 3633 cm^{-1} est particulièrement remarquable. Cette bande est certainement associée aux interactions fortes entre le composé intercalé et les deux groupes OH interfoliaires, dont l'orientation permet des interactions avec la couche siloxane. Après lavage du matériau à l'eau pendant 7 jours, peu de modifications sont observables. On note cependant la disparition de l'épaulement à 3718 cm^{-1} et la présence d'une nouvelle bande à 3600 cm^{-1} . Ces modifications indiquent clairement que le lavage à l'eau provoque une réorganisation structurale dans l'espace interfoliaire, ce qui modifie quelque peu la nature des interactions entre le composé intercalé et les groupes aluminols.

Dans le domaine 3100 cm^{-1} à 2700 cm^{-1} , PS présente 6 bandes de vibration (3029 cm^{-1} , 3005 cm^{-1} , 2973 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} et 2849 cm^{-1}). Après intercalation de ce composé,

quelques modifications notables sont observées dans ce domaine. Les bandes à 3005 cm^{-1} et 2973 cm^{-1} disparaissent et sont remplacées par deux nouvelles bandes à 2982 cm^{-1} et 2961 cm^{-1} . Ainsi, l'intercalation de PS modifie les fréquences de vibration des liaisons C-H. Ceci pourrait être la conséquence des interactions avec les fonctionnalités de l'espace interfoliaire, ou encore à l'ouverture du cycle de ce composé organique par rupture de la liaison O-S(O)₂. D'autre part, après lavage à l'eau, les intensités des bandes sont moins importantes, certainement à cause de l'extraction d'une partie du composé intercalé (ou non-greffé) durant le processus de lavage.

Dans le domaine 1500 cm^{-1} à 700 cm^{-1} , on note la présence de nombreuses bandes qui apparaissent à la fois dans le spectre de PS et ceux de K-S/M et K-S, ce qui est la preuve que la modification de la kaolinite est effective. Cependant, les bandes à 777 cm^{-1} (associée à la vibration de la liaison S-O) et à 1344 cm^{-1} associées à la vibration de la liaison O-C sont présentes sur le spectre de PS et absentes sur ceux des matériaux modifiés. Ceci est la preuve que l'intercalation du PS se fait avec ouverture de cycle, conduisant certainement à la formation de l'acide propane sulfonique comme l'indique la représentation de la Figure 26.

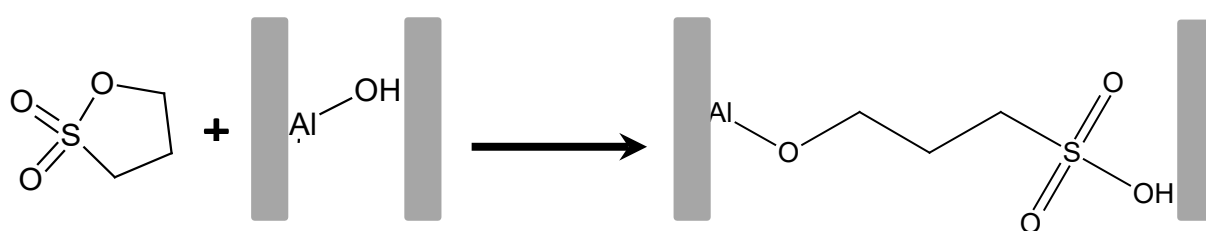


Figure 26 : Proposition de la réaction du 1,3-propane sultone avec un groupe hydroxyle de l'espace interfoliaire de la kaolinite.

III-1-1-5- Caractérisation par analyse thermogravimétrique

III-1-1-5-1- Analyses thermogravimétriques de la kaolinite à différentes étapes de synthèse

La Figure 27 présente les courbes ATG et les courbes dérivées de la kaolinite et de K-D entre 25 °C et 950 °C .

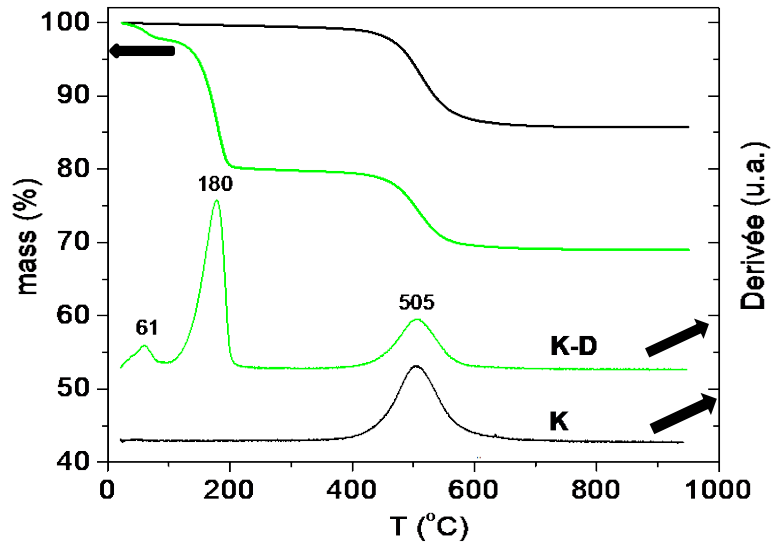
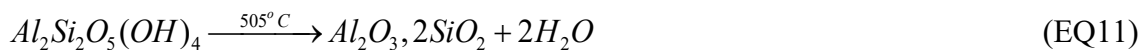


Figure 27: Courbes ATG et DTG de la kaolinite et de K-D.

Les allures des thermogrammes de la kaolinite et de la kaolinite modifiée par le DMSO sont similaires aux allures attendues (Letaief and Detellier, 2011). Dans le cas de la kaolinite, une unique et importante perte de masse (13,8 %) est enregistrée à 505 °C, traduisant la transformation du minéral argileux en métakaolinite. Cette transformation est une déhydroxylation accompagnée de la perte de molécules d'eau et formation d'oxydes de silicium et d'aluminium suivant l'équation 11.



La perte de masse enregistrée proche des 13,9 % attendu, témoigne du bon degré de pureté de la kaolinite utilisée.

La courbe ATG de K-D présente trois événements thermiques. La perte de masse (2,4 %) autour de 61°C est attribuée à la perte de molécules d'eau physisorbée. La présence marquée de ces molécules d'eau physisorbée, est la preuve que la présence du DMSO accroît le caractère hydrophile de la kaolinite. Le phénomène thermique autour de 180°C caractérisé par

une perte de masse de 17,7 %, est associé au départ des molécules de DMSO intercalées. À cette température proche de la température d'ébullition du DMSO, l'agitation thermique des molécules organiques intercalées facilite la rupture des interactions avec les groupes OH de l'espace interfoliaire. Ce phénomène favorise ainsi la dé-intercalation des composés présents entre les feuillets. La déhydroxylation avec formation de métakaolinite (perte de masse de 10,8 %) se produit à une température égale à celle de la kaolinite non modifiée (505 °C).

III-1-1-5-2- Analyses thermogravimétriques de la kaolinite après réaction avec PS

Les courbes ATG et les courbes dérivées des matériaux après réaction avec PS et lavage au méthanol et à l'eau sont présentées à la Figure 28. Ces courbes ont été superposées à celles de la kaolinite pour des comparaisons aisées.

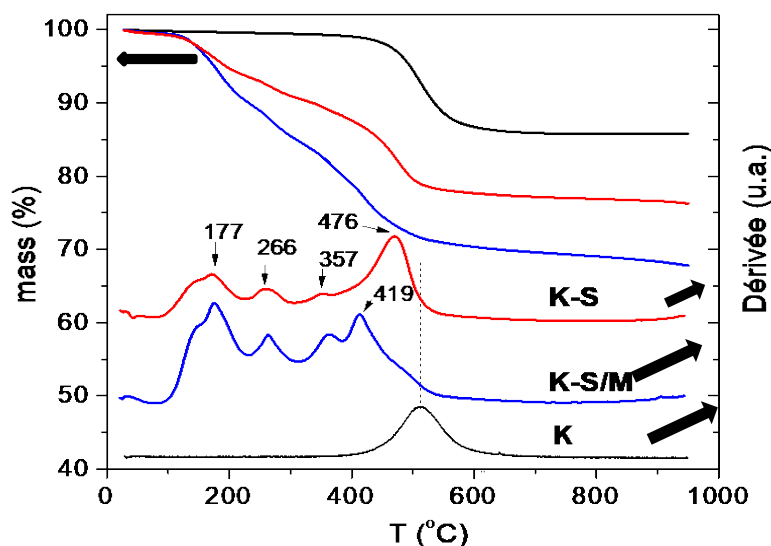


Figure 28:

Thermogrammes de la kaolinite et de la kaolinite fonctionnalisée à différentes étapes de synthèse.

Les courbes des pertes de masses de K-S/M et K-S présentent des allures similaires et sont caractérisées par des phénomènes thermiques successifs entre 120°C et 600°C. Les températures de début et de fin de ces différentes pertes de masses sont difficilement perceptibles. Sur les courbes dérivées, les pics sont superposables à l'exception de celui à 419 °C qui est absent sur la courbe de K-S. Au regard des températures associées à ces pertes de masses, les phénomènes observés à des températures inférieures à 400°C (177 °C, 266 °C et 357 °C) seraient associées à la perte de matières organiques provenant du greffage. Ainsi, le PS greffé se décompose en plusieurs étapes au cours de la montée de température. Le pic à 419°C uniquement présent sur K-S/M confirme qu'il y aurait restructuration du matériau après lavage à l'eau. Le pic à 476 °C beaucoup plus intense sur la courbe dérivée de K-S serait associé à la déhydroxylation de la kaolinite. Cet important décalage de la température de déhydroxylation (476 °C au lieu de 505 °C) est observé sur les dérivés de kaolinites greffées et est utilisé comme marqueur pour mettre en évidence le greffage dans l'espace interfoliaire de la kaolinite (Letaief et Detellier, 2011). La présence de composés greffés

favoriserait la diffusion de chaleur dans l'espace interfoliaire, ce qui conduirait à un abaissement de la température de déhydroxylation.

La perte de masse enregistrée sur K-S/M (32,3 %) est plus importante que celle obtenue sur K-S (23,3 %), ce qui confirme une fois de plus que le lavage à l'eau provoque l'élimination de composés organiques non greffés. L'exploitation de ces pertes de masse finales pourrait permettre de déterminer le taux de fonctionnalisation et ainsi obtenir les formules chimiques des matériaux fonctionnalisés (Dedzo et al., 2012).

L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique pour déterminer les taux de greffage ou d'intercalation s'appuie sur la perte totale de matière organique durant le chauffage, de sorte que le résidu final soit de la métakaolinite. Dans le cadre de ce travail, les analyses ont été effectuées en utilisant l'air atmosphérique comme gaz porteur. Cette atmosphère oxydante favorise la combustion complète de PS greffé. Les travaux de la littérature ont d'ailleurs démontré que cette stratégie était efficace et donne des résultats proches de ceux de l'analyse élémentaire. La masse de composé organique greffée ($m'(g)$) présente dans une masse de matériau modifié est donné par l'équation 12.

$$m' = m_{(100)} - \frac{m_{MK} \cdot M_K}{M_{MK}} \quad (\text{EQ12})$$

Où $m_{(100)}$ (g) représente la masse du matériau déshydraté (à 100 °C), m_{MK} (g) la masse du métakaolin (obtenue à 950 °C), M_K (258 g/mol) et M_{MK} (222 g/mol) les masses molaires respectives d'une demi maille de kaolinite et de métakaolin.

En considérant que la masse initiale de matériau analysée est de 100 g, $m_{(100)}$ vaut 99,22 g et m_{MK} 76,27 g, une masse de 10,6 g de PS pour 100 g de matériau hybride a été obtenue pour K-S. En supposant que le composé a été greffé avec formation de l'acide propane sulfonique (Schéma 1 de la section III-1-1-4-1), une mole de demi-maille de kaolinite contient 0,23 mole d'acide propane sulfonique greffé. Cela correspond à la formule chimique : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.77}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})_{0.23}$.

III-1-1-6- Caractérisation des matériaux par MEB

La morphologie des matériaux a été étudiée en enregistrant leurs images par microscopie électronique à balayage. La Figure 29 regroupe les images MEB de la kaolinite, K-D, K-S/M et K-S.

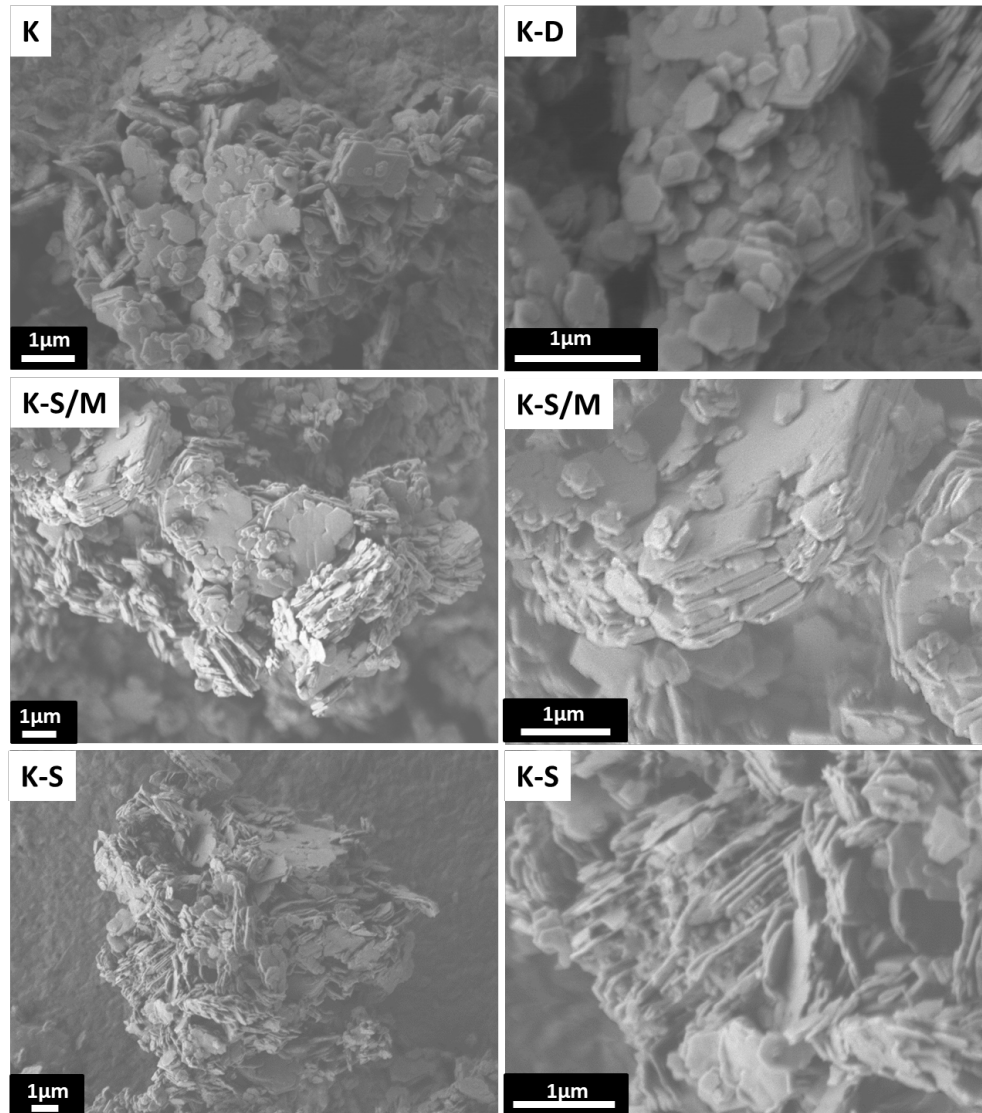


Figure 29: Images MEB de la kaolinite et des différents matériaux hybrides synthétisés à différents grossissements.

La kaolinite se présente sous la forme de plaques plus ou moins épaisses de forme hexagonales, aux bordures parfaitement définies. Cette morphologie est caractéristique de la kaolinite et est associée à sa tendance à former des agrégats par empilement des feuillets. La modification au DMSO n'a quasiment pas d'effet sur la morphologie des particules. Ceci

indique que l'intercalation du DMSO entre les feuillets affecte très peu l'empilement. Ce résultat était prévisible au regard des pics intenses et bien définies des raies 001 de K-D (Caractérisation par DRX).

Les images de K-S/M présentent des plaquettes aux contours bien définies. L'agrandissement d'un agrégat bien défini de cette image permet d'observer des plaques ayant une épaisseur de l'ordre de 0.15 μm . Ceci indique que l'intercalation de PS affecte très peu la capacité d'empilement des feuillets suivant l'axe c. Ce résultat est également en accord avec les résultats de DRX qui indiquaient des pics de la kaolinite modifiée fins et intenses après lavage au méthanol.

Cependant, après dispersion dans l'eau, le matériau se présente sous l'aspect de plaquettes aux contours mal définis et de très faibles épaisseurs. Un agrandissement permet d'ailleurs de montrer que les épaisseurs des plaquettes ne dépassent pas 0,02 μm et que les contours diffus sont dus à l'enroulement partiel des bordures des feuillets empilés. Cet aspect est associé à la délamination du matériau pour former des agrégats beaucoup plus fins. De tels agrégats fins ont tendances à s'incurver, rappelant la formation de structures tubulaires observées lors de l'exfoliation complète de la kaolinite après intercalation d'amines de grandes tailles ou de tensioactifs (Kuroda et al., 2011). Le lavage à l'eau crée donc des conditions idéales pour une délamination de la kaolinite. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la déprotonation de l'acide sulfonique greffé au contact avec l'eau. Les groupes sulfonates formés repousseraient la surface siloxane adjacente possédant une charge partielle négative. Ceci conduirait à la fragilisation de la force de cohésion interfeuille. Dans ces conditions, les forces mécaniques mises en jeu au cours de l'agitation de la suspension peuvent être suffisantes pour réduire les plaquettes en entités d'épaisseurs plus faibles.

III-1-1-7- Charges surfaciques et propriétés acidobasiques (PCN et dosage des sites acides)

Lors de l'application des matériaux notamment à des fins d'analyse, leurs charges surfaciques jouent un rôle important dans la nature et la force des interactions mis en jeu avec les espèces chimiques environnantes. Cette charge peut être fortement influencée par le pH de la solution à cause des réactions acidobasiques auxquelles participent les fonctionnalités de surface du matériau considéré. La mesure du PCN permet de déterminer la nature de ces charges de

surface en fonction du pH de la solution dans laquelle est plongé le matériau. Le point de charge nulle de K-S a été déterminé par une méthode largement utilisée dans la littérature. Il représente le pH de la solution dans laquelle le matériau est dispersé et pour lequel sa charge de surface est nulle. Le PCN de la kaolinite a également été déterminé à l'aide de la même procédure expérimentale pour des raisons de comparaison. La Figure 30 présente l'allure des courbes obtenues.

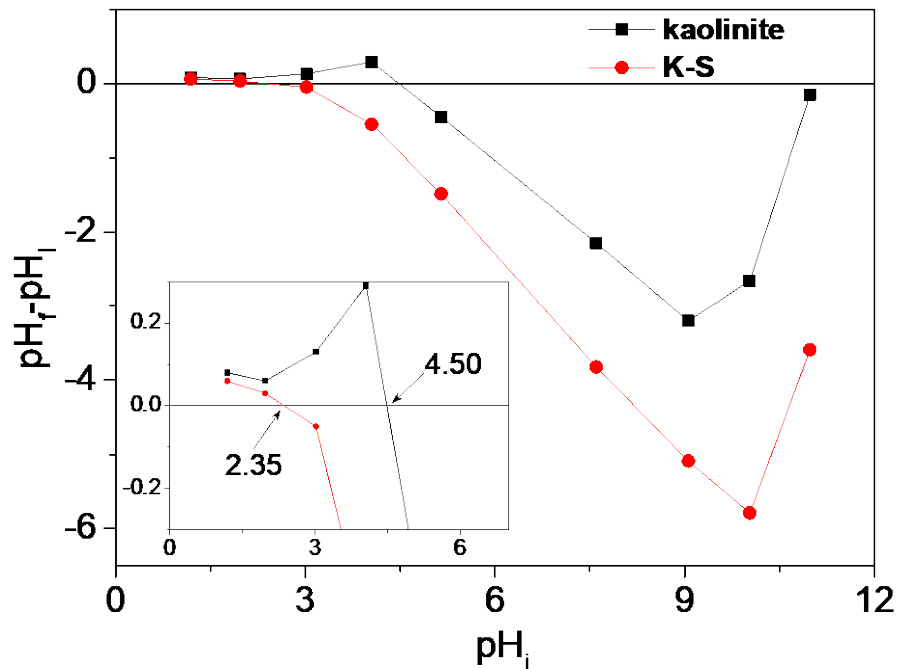


Figure 30: Détermination des PCN de la kaolinite et de K-S. Évolutions de la différence entre le pH final (pH_f) et le pH initial (pH_i) en fonction du pH initial. La Figure en Inset représente un agrandissement dans le domaine proche des PCN.

De l'analyse de ces courbes, il ressort que la kaolinite présente un PCN de 4,50. Ainsi, pour un pH de la solution inférieur à 4,50, la kaolinite se comporte comme une base et réagit avec les protons, en particulier par l'intermédiaire des atomes d'oxygène chargés négativement situés sur les bordures des feuillets (Ma and Eggleton, 1999). Cela se traduit par des valeurs positives de ΔpH dans ce domaine. Pour des valeurs de pH plus élevées, la kaolinite se comporte comme un acide et libère des protons en solution (valeurs négatives de ΔpH). La valeur du PCN de la kaolinite obtenue dans ce travail est proche de celles rapportées dans la littérature (comprises entre 4,00 et 5,00) (Ferris et Jepson, 1975 ; Zhou et Gunter, 1992 ; Schroth et Sposito, 1997). Dans le cas de K-S, la valeur du PCN est nettement moins

importante (2,35). K-S se comporte donc comme un acide pour des pH supérieurs à 2,35, ce qui indique que K-S contient plus de protons disponibles que la kaolinite. Pour confirmer ce résultat, les sites acides de la kaolinite et de K-S ont été dosés directement par volumétrie en utilisant des solutions aqueuses de NaOH et de HCl. Les résultats obtenus révèlent que K-S contient $0,6 \pm 0,2$ mmol de protons par gramme de K-S, valeur plus importante que celle de la kaolinite ($0,38 \pm 0,20$ mmol). Ces résultats confirment la présence d'un acide à la surface du matériau fonctionnalisé et sont en accord avec l'hypothèse du greffage du propane sulfone sur la kaolinite sous la forme d'un acide sulfonique.

III-1-1-8- Interactions entre KS et le bleu de méthylène

La capacité d'échange cationique de la kaolinite fonctionnalisée par le propane sulfone ouvre la voie à de nombreuses applications potentielles impliquant les interactions de ce matériau avec les espèces chimiques cationiques. Ces potentialités ont été évaluées dans le cadre de ce travail en étudiant les interactions entre l'organoargile et le bleu de méthylène, un colorant cationique. Les stratégies employées pour cette étude incluent l'adsorption de ce colorant sur K-S et l'étude des interactions par spectroscopie Visible.

III-1-1-8-1- Adsorption du BM

Le matériau K-S a été appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène en solution aqueuse. Le choix du BM s'explique par sa nature cationique qui devrait favoriser son adsorption sur le matériau portant globalement une charge négative suite au greffage du PS. Ce colorant est d'ailleurs habituellement utilisé comme cation modèle pour l'évaluation des propriétés adsorbantes d'un matériau (Ndjne 2016). La Figure 31 présente les isothermes d'adsorption enregistrés lors de l'adsorption du BM sur la kaolinite et K-S.

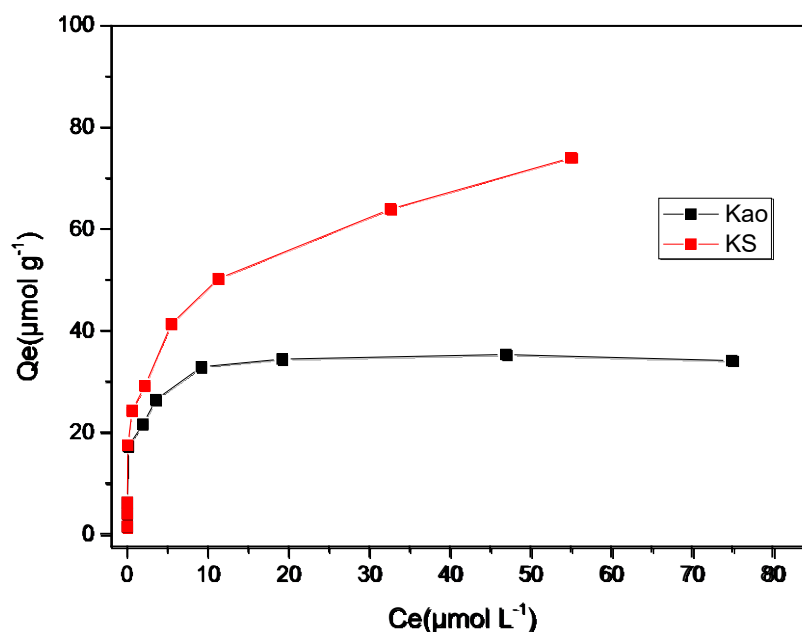


Figure 31: Isotherme d'adsorption du BM sur la kaolinite et K-S.

La courbe obtenue lorsque la kaolinite est utilisée comme adsorbant est caractérisée par une forte adsorption quasi complète du colorant lorsque la concentration initiale est comprise entre 1 μM et 5 μM . La capacité d'adsorption augmente par la suite avec la concentration à l'équilibre jusqu'à formation d'un palier à partir d'une concentration initiale en BM de 30 μM (Soit une capacité d'adsorption de 32,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Ce palier traduit la saturation des sites d'adsorption présents sur la kaolinite. La forme de cet isotherme est habituellement rencontrée lors des adsorptions solide/liquide. L'adsorption du colorant sur la kaolinite s'explique par la capacité d'échange cationique intrinsèque de la kaolinite. Cette capacité d'échange cationique bien que faible résulte des rares substitutions isomorphiques en sites tétraédriques mais aussi par des échanges acides bases auxquels participent les défauts situés en bordure de feuillets (Ma and Eggleton, 1999). Les interactions de type van der Waals entre ce composé et les fonctionnalités de surface du minéral argileux sont également susceptibles de participer au processus d'adsorption (Ghosh et Bhattacharyya, 2002; Mukherjee et al., 2015).

L'isotherme enregistré sur K-S présente dans l'ensemble une allure similaire à celle enregistrée avec la kaolinite avec cependant des capacités d'adsorption nettement plus importantes. Aux basses concentrations initiales en colorant (inférieure à 20 μM), l'adsorption est presque totale. Dans ce domaine, les concentrations résiduelles en colorant ne sont

pratiquement plus détectables par le spectrophotomètre. Par ailleurs, le pallier n'est pas véritablement formé même lorsque la concentration initiale en colorant vaut 100 μM . Les performances plus importantes obtenues avec K-S sont certainement dues à la présence de groupes sulfonates résultant de la fonctionnalisation du matériau argileux.

Les données expérimentales ont été simulées à l'aide des modèles de Freundlich et de Langmuir (Équations 13 et 14) pour une meilleure interprétation des résultats.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{EQ13})$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{EQ14})$$

Où Q_m ($\mu\text{mol/g}$) est la capacité maximale d'adsorption, K_L ($\text{L}/\mu\text{mol}$) la constante de Langmuir, K_F ($(\mu\text{mol g}^{-1})(\mu\text{mol L}^{-1})^{-1/n}$) la constante de Freundlich et n une constante qui donne une indication sur l'affinité adsorbant-adsorbat.

Les simulations non-linéaires des données expérimentales réalisées à partir de ces modèles (Figure 31) ont permis d'extraire les constantes regroupées au sein du Tableau VI.

Tableau VI: Constantes de Langmuir et de Freundlich associées à l'adsorption de BM sur K et K-S.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich			
	$Q_{m\text{exp}}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	K_L ($\text{g } \mu\text{mol}^{-1}$)	Q_m ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	n	K_F ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) $^{-1/n}$
Kaolinite	32,9	0,92	5,68	32,96	0,85	5,88	18,21
K-S	72,7	0,92	0,27	76,78	0,94	4,35	28,70

Les modèles employés sont peu efficaces pour décrire les données expérimentales au regard des coefficients de détermination inférieurs à 0,95. Ceci pourrait s'expliquer par la diversité des types de sites d'adsorption présents sur les matériaux. Les capacités maximales d'adsorption obtenues à partir du modèle de Langmuir ont permis d'établir une comparaison entre les deux matériaux. K-S présente une capacité maximale d'adsorption ($76,78 \mu\text{mol g}^{-1}$, soit $24,56 \text{ mg g}^{-1}$) environ deux fois plus importante que celle enregistrée sur la kaolinite

(32,96 $\mu\text{mol g}^{-1}$, soit 10,52 mg g^{-1}). Par conséquent, la fonctionnalisation permet d'accroître le nombre des sites d'adsorption du BM sur la kaolinite.

Cependant, une performance plus élevée était attendue dans le cas où le colorant serait également adsorbé dans l'espace interfoliaire de K-S. Ceci est le cas des smectites qui ont montré des capacités d'adsorption importantes pour le BM (jusqu'à 300 mg g^{-1}) en raison de l'intercalation facile du colorant cationique dans l'espace interfoliaire (Guiza et al., 2004; Almeida et al., 2009). Cela suggère que le BM s'adsorbe uniquement sur les surfaces externes de la kaolinite modifiée. Il est d'ailleurs connu que du fait de l'important champ électrique qui règne dans l'espace interfoliaire de la kaolinite, peu de composés peuvent s'y insérer. À cela s'ajoutent les considérations stériques qui ne permettent pas toujours l'intercalation de molécules volumineuses.

III-1-1-8-2- Evaluation des interactions par spectroscopie Visible entre le bleu de méthylène et les différents matériaux

Afin d'étudier la nature des interactions entre la kaolinite et le MB observées au cours des expériences d'adsorption, les spectres dans le domaine du visible des suspensions de minéraux argileux dans une solution de MB) après adsorption ont été enregistrés. Pour des raisons de comparaison, le spectre visible d'une solution de BM 10 μM est présenté à la Figure 32.

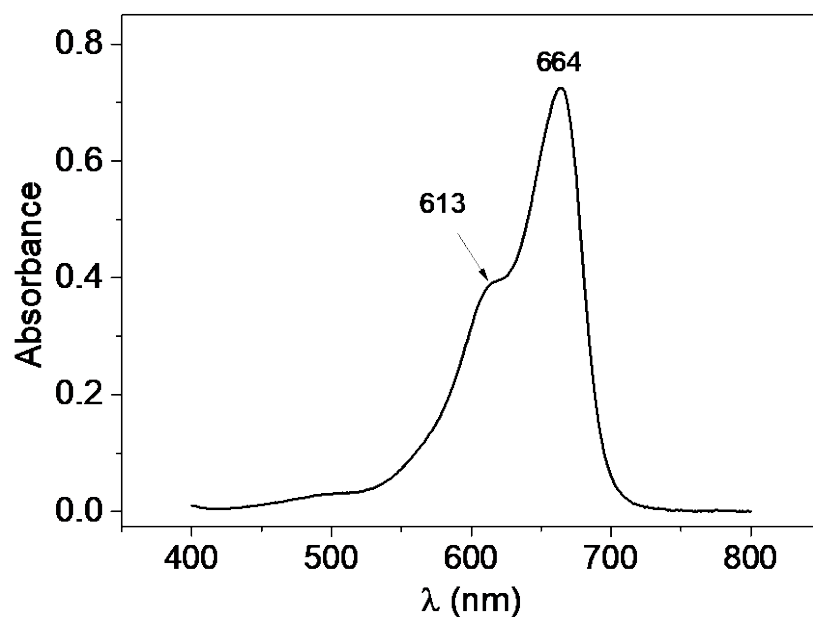


Figure 32: Spectre visible (entre 400 nm et 800 nm) d'une solution de BM 10 μ M.

Le spectre du BM présente deux bandes d'absorption à 613 nm et à 664 nm caractéristiques des transitions électroniques au sein de la molécule et responsables de la coloration bleue foncée des solutions de BM.

Les spectres des suspensions préparées à partir de K-S dans des solutions de BM de concentration variées sont présentés à la Figure 33.

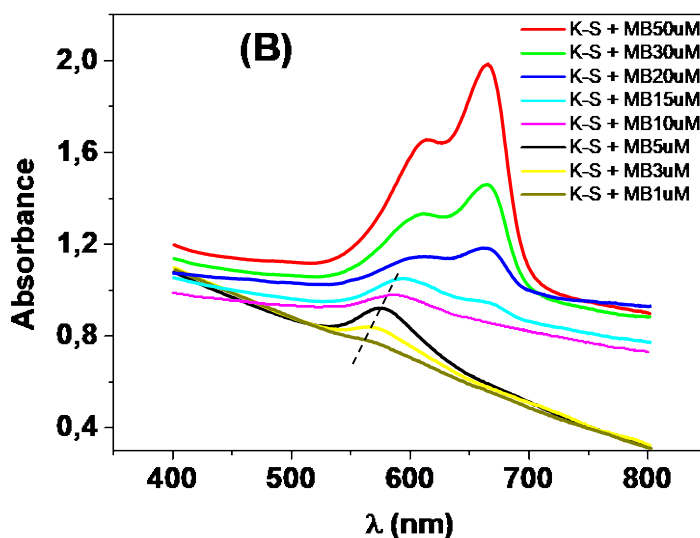


Figure 33: Spectres visibles du BM de concentrations variées (entre 1 μM et 20 μM) en présence de 3 mg de K-S.

Les spectres des suspensions caractérisés par une adsorption quasi totale du BM par K-S ne présentent qu'une seule bande d'adsorption au lieu de 2 à 662 nm et 615 nm. Cette bande se déplace vers les basses longueurs d'onde à mesure que la concentration initiale en BM diminue en solution. Elle passe de 565 nm à 591 nm lorsque la concentration en BM passe de 3 μM à 10 μM .

Le BM adsorbé présente donc un spectre visible différent de celui du BM libre en solution aqueuse. Cela confirme la forte adsorption du colorant à la surface des minéraux argileux, qui entraîne une modification significative des transitions électroniques au sein de la molécule (Higgins et al., 1996; Kuhn, 2000). Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature pour l'adsorption de BM sur les smectites (Jacobs et Schoonheydt, 1999; Bujdák et al., 2002) et a été attribué à la formation d'agrégats de BM de type face à face. Ce spectre du

BM adsorbé, différent de celui du BM libre en solution est la preuve que l'adsorption est forte sur K-S, et affecte de manière notable les transitions électroniques au sein de la molécule. Ce phénomène de métachromasie confirmé par les mesures spectroscopiques était prévisible au regard de la couleur violette prise par le matériau ayant adsorbé le colorant. D'après la littérature, cette coloration est caractéristique du BM sous la forme d'un trimère (Jacobs et Schoonheydt, 1999; Bujdák et al., 2002). Ainsi, l'adsorption du colorant sur KS favorise sa trimérisation, ceci même à faible concentration. Ce phénomène pourrait expliquer la non adsorption du colorant dans l'espace interfoliaire. En effet, le trimère forme une structure plus volumineuse dont l'insertion est difficile entre les feuillets modifiés de la kaolinite.

À mesure que la concentration en BM augmente, la proportion de molécules de colorant moins fortement retenue par le matériau augmente, ce qui est à l'origine du déplacement de la bande à 565 nm vers les longueurs d'ondes importante. Lorsque le matériau n'est plus capable d'adsorber totalement le colorant en solution, le spectre se rapproche de plus en plus de celui du BM en solution. Ce comportement est également observé lorsque la kaolinite non modifiée est utilisée comme adsorbant. Le déplacement vers le bleu de la bande du BM est cependant moins marqué comme l'indiquent les spectres de la Figure 34 présentant les superpositions des spectres des suspensions obtenues à partir de 3 mg de K + BM 5 μ M ou 3 mg de K-S + BM 5 μ M à celui du BM 5 μ M.

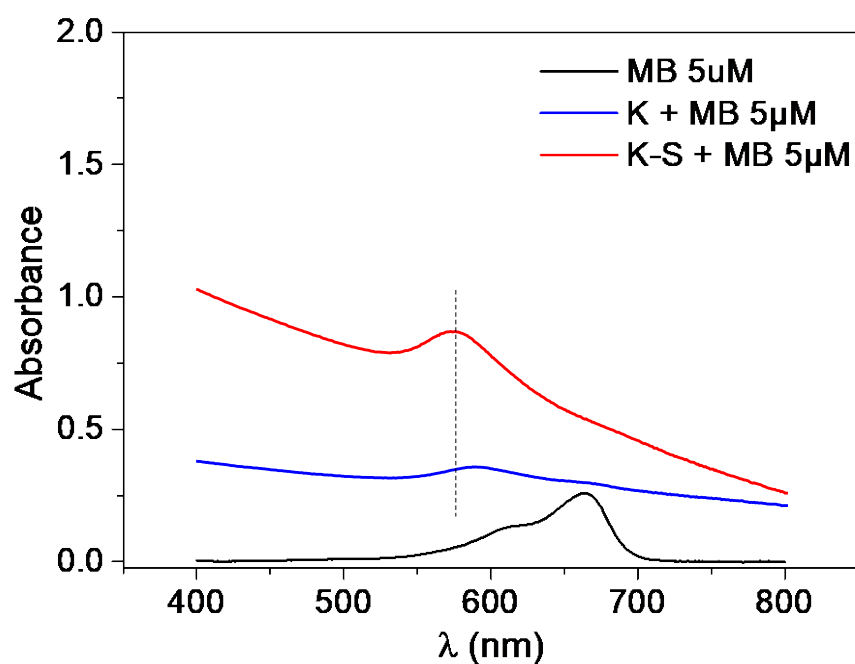


Figure 34: Spectres des suspensions obtenues à partir de 3 mg de K + BM 5μM ou 3 mg de K-S + BM 5 μM à celui du BM 5 μM.

Les bandes à 613 nm et 664 nm ne sont plus perceptibles, preuve que le colorant résiduel libre en solution n'est plus détectable. Par ailleurs, des bandes d'adsorption uniques et peu intenses sont observées à 588 nm dans le cas de K et à 575 nm dans le cas de K-S. Ce qui confirme une fois de plus l'apport favorable du PS greffé sur l'adsorption du BM.

III-1-2- Décoration de la kaolinite par des NPs de Cu

III-1-2-1- Caractérisation par diffractométrie de rayons-X

La Figure 35 Présente les diffractogrammes sur poudres de la kaolinite naturelle ou fonctionnalisée au propane sultone en présence ou non de cuivre.

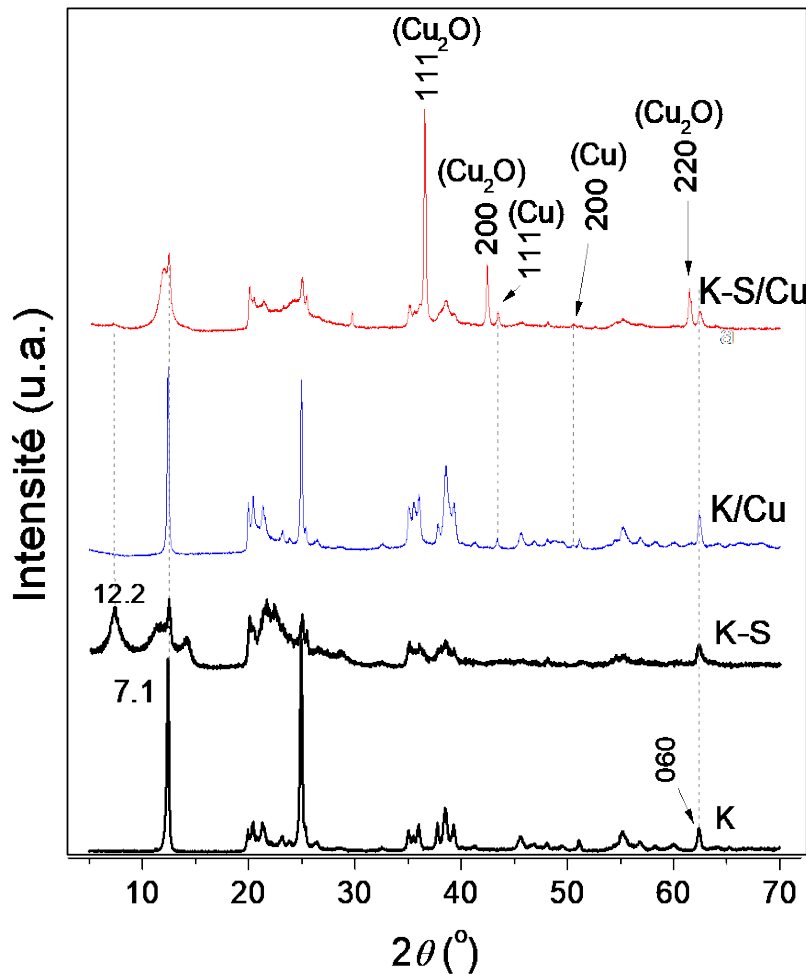


Figure35: Diffractogrammes sur poudres de K, K-S, K/Cu et K-S/Cu.

Le matériau obtenu après réaction de la kaolinite avec la solution de cuivre (K/Cu) présente les raies caractéristiques de la kaolinite avec en plus deux nouvelles raies peu intenses à $43,4^\circ$ et $50,5^\circ$, 2θ correspondant respectivement aux raies 111 et 200 du cuivre. Ainsi, K/Cu contient du cuivre essentiellement sous forme métallique. Dans le cas du matériau composite obtenu à partir de K-S (K-S/Cu), le diffractogramme est plus complexe. En plus des pics peu intenses des raies 111 et 200 du cuivre, on note la présence des raies caractéristiques de l'oxyde de cuivre (I) (Cu_2O) (raie 111 à $36,5^\circ$, raie 200 à $42,3^\circ$ et raie 220 à $61,4^\circ$, 2θ). Par conséquent, K-S/Cu contient du cuivre sous forme métallique et de Cu_2O .

La raie 001 de K-S à $7,2^\circ$ 2θ n'est pratiquement plus visible, preuve que lors de la réaction avec la solution de cuivre, la délamination s'est accentuée. Cependant, dans l'ensemble des matériaux la raie 060 de la kaolinite à $62,4^\circ$, 2θ demeure présente et bien définie, preuve que les différents traitements n'affectent que l'empilement des feuillets.

III-1-2-2- Étude de la morphologie des matériaux par MET

La Figure 36 présente les images obtenues par MET des matériaux composites K/Cu et K-S/Cu à différents agrandissements.

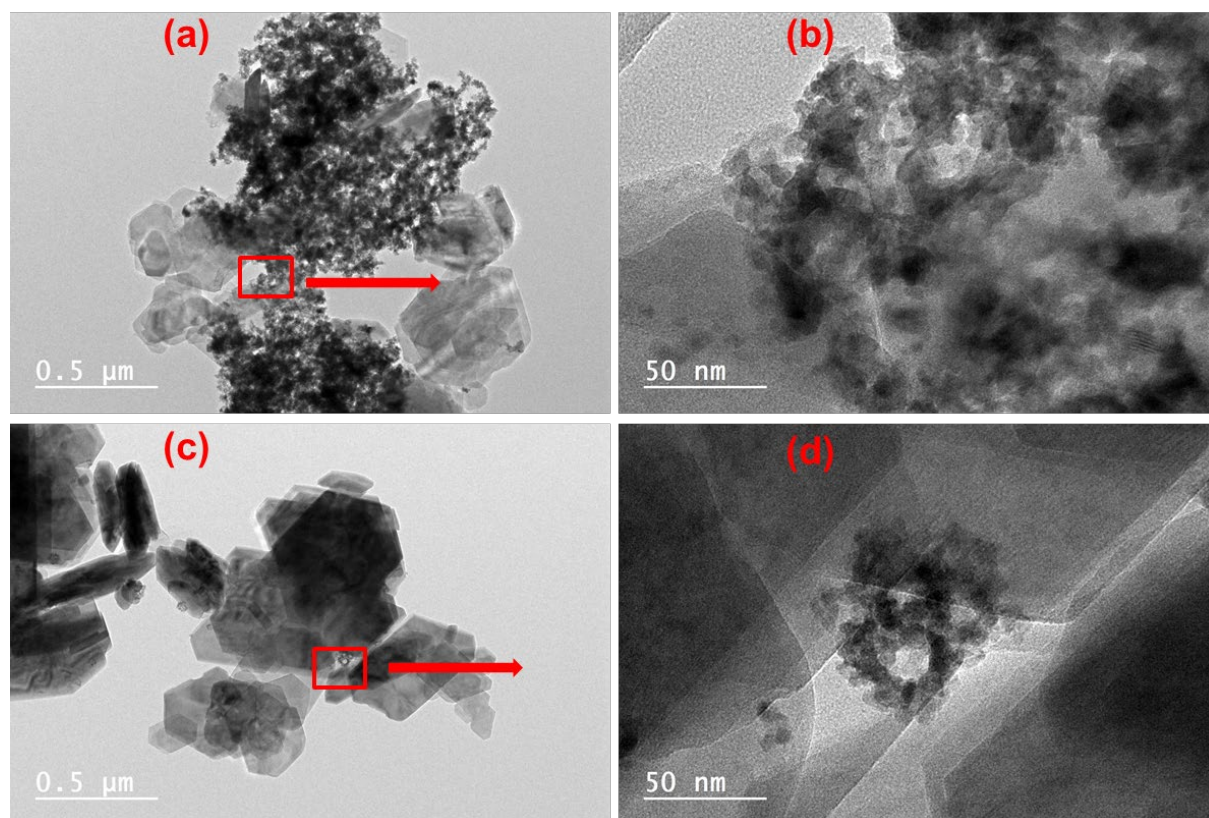


Figure 36: Images TEM de K-S/Cu (a,b) et K/Cu (c,d) à différents agrandissements.

K/Cu se présente sous la forme de plaquettes de kaolinite aux bordures bien définies, sur lesquelles sont déposées des particules de taille nanométrique (tailles comprises entre 6 nm et 8 nm) groupées en petits amas. Dans le cas de K-S/Cu, les particules métalliques sont nettement plus abondantes et de tailles comparables à celles observées sur K/Cu. Une forte tendance à l'agglomération est observée, ce qui semble indiquer des interactions fortes entre ces nanoparticules. Cette forte tendance à l'agglomération des nanoparticules de cuivre est courante dans la littérature (Zhu et al., 2004; Kang et al., 2011; Pham et al., 2012).

La composition élémentaire déterminée par l'analyse EDX couplée à la MET a permis de confirmer la présence du cuivre sur ces matériaux comme le montre les images de la Figure 36. Cette figure présente la distribution des atomes de silicium, aluminium et cuivre sur les matériaux composites synthétisés.

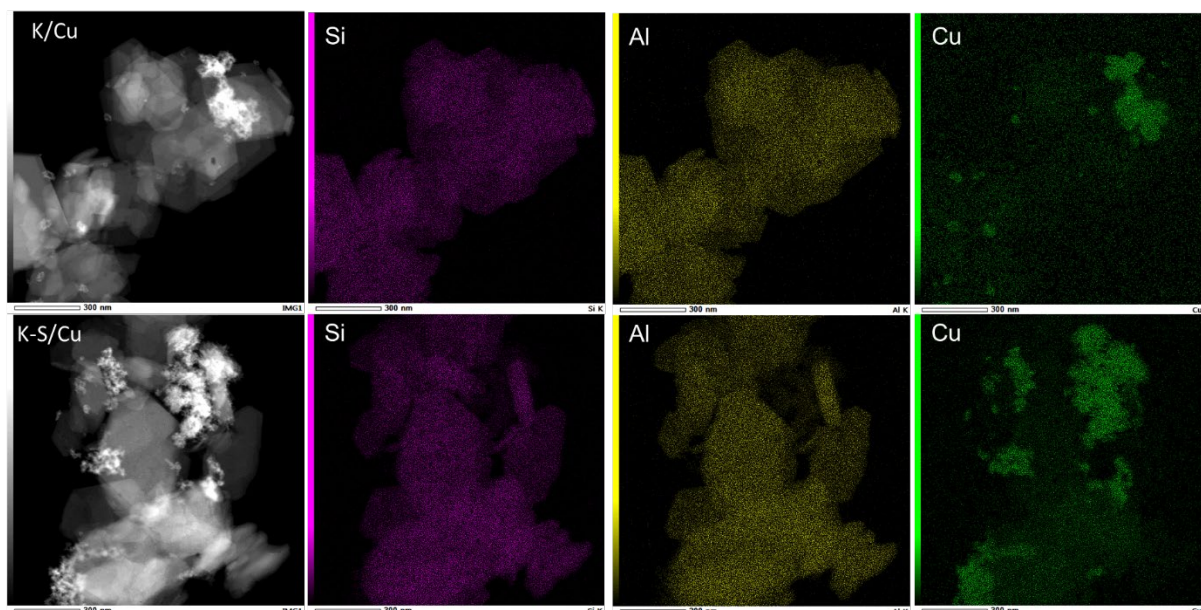


Figure 37: Distributions du silicium, de l'aluminium et du cuivre sur K/Cu et K-S/Cu obtenues par EDX couplée à la MET.

Les images de K/Cu et K-S/Cu sont caractérisées par des distributions parfaitement homogènes de l'aluminium et du silicium, qui sont les principaux éléments constitutifs de la kaolinite (dont la formule chimique d'une demi-maille est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Ces Figures montrent également des domaines occupés par les atomes de cuivre et confirment la présence des nanoparticules de cuivre et d'oxydes de cuivre déjà mise en évidence par l'analyse par DRX. Cette distribution indique sans ambiguïté une plus importante abondance de ces nanoparticules sur K-S/Cu.

III-1-2-3- caractérisation électrochimique des matériaux

Les manipulations préliminaires ont permis d'identifier la solution électrolytique idéale pour la caractérisation électrochimique des matériaux. La solution idéale devrait permettre l'électroactivité du cuivre présent au sein des matériaux. Des solutions de NaNO_3 acidifiés ou basiques ont été testées à cet effet. La Figure 38 (a) présente les voltammogrammes multicycliques enregistrés sur EPC-K-S/Cu en milieu NaNO_3 0,1 M.

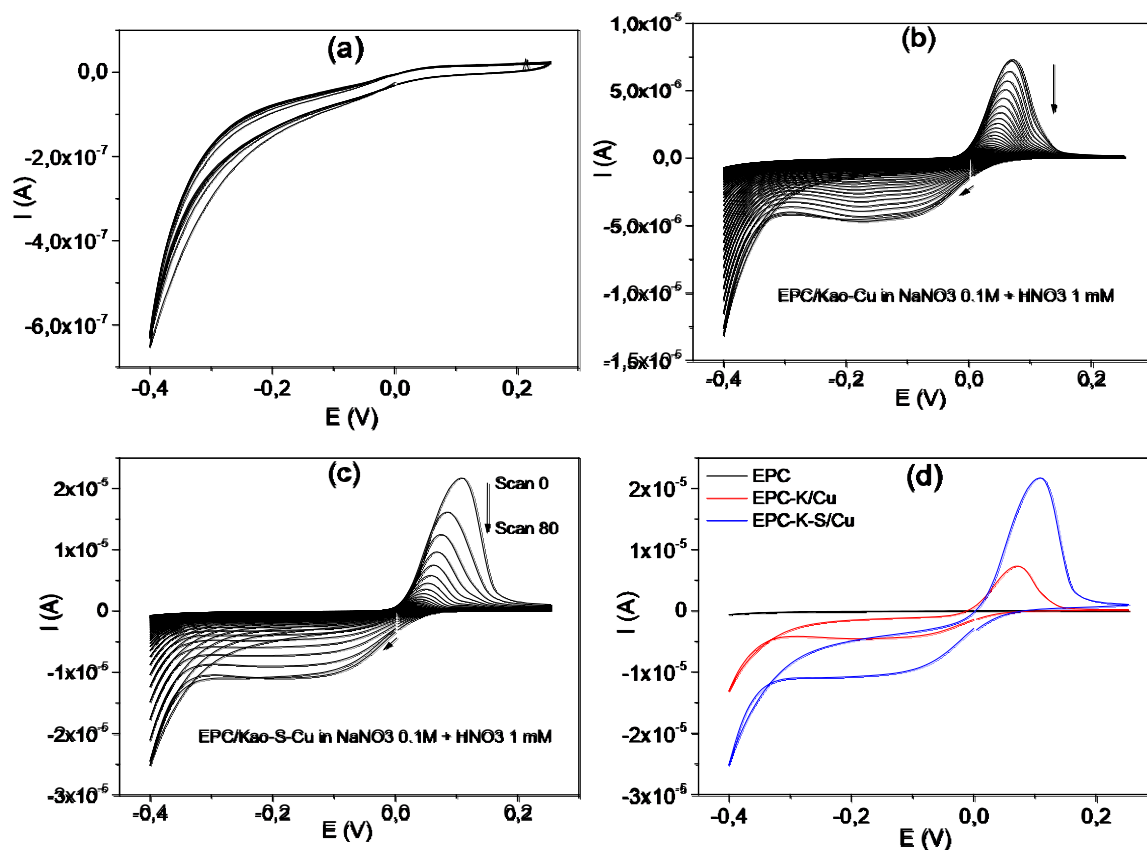


Figure 38: Voltammogrammes multicycliques enregistrés sur (a) EPC-K-S/Cu à 50 mV s^{-1} dans NaNO_3 0,1 M, (b) EPC-K/Cu et (c) EPC-K-S/Cu à 50 mV s^{-1} dans le mélange NaNO_3 0,1 M et HNO_3 0,1 M. (d) premiers signaux enregistrés à 50 mV s^{-1} sur EPC, EPC-K/Cu et EPC-K-S/Cu dans le mélange NaNO_3 0,1 M et HNO_3 0,1 M.

Les voltammogrammes obtenus sur la figure 38 (a) sont plats (absence de pics de courants), preuve qu'aucune espèce chimique ne réagit dans ce domaine de potentiel. EPC-K-S/Cu est par conséquent inerte dans une solution de sodium nitrate. Un comportement similaire a été obtenu sur la même électrode plongeant dans une solution contenant le mélange NaNO_3 0.1 M et NaOH 0.1 M. Ceci s'explique par l'inactivité du Cu_2O et la passivation des nanoparticules de cuivre recouvertes par des oxydes stables. En effet, en milieu aqueux neutre ou basique, le cuivre est rapidement recouvert par une couche passive peu poreuse formée suite à l'oxydation des couches superficielles de ce métal (Matangou et al., 2021).

Lorsque le signal est enregistré en milieu acide (NaNO_3 0,1 M et HNO_3 0,1M) (Figure 38 (b et c)), EPC-K-S/Cu (10%) présente dès le premier balayage, un large pic en réduction autour de - 0,1 V et au balayage retour un pic d'oxydation intense à 0,1 V. Le pic en réduction est certainement associé à la réduction du cuivre (I) (Cu_2O) en Cuivre (0) suivant l'équation 15.



Au balayage retour, le Cuivre (0) et le cuivre (I) s'oxydent en cuivre (II) suivant les équations 16 et 17.



Ainsi, la forme étalée du pic d'oxydation serait due à la superposition de ces deux transformations électrochimiques.

La réactivité électrochimique de ce matériau en milieu acide s'explique par la solubilisation des oxydes de cuivre en milieu acide. Cette solubilisation est confirmée par la diminution progressive des intensités des pics avec le nombre de scans.

Une allure similaire est observée sur l'électrode modifiée par K/Cu avec cependant une intensité nettement moins importante. Ce résultat confirme la caractérisation par TEM qui indiquait une abondance moins importante en nanoparticules sur K comparé à K-S. Ainsi, au cours de la synthèse des nanoparticules, la présence des groupements organiques greffés améliore la compatibilité avec les particules métalliques. Ce résultat est certainement lié à l'aptitude de K-S à accumuler les cations, mise en évidence au cours de l'adsorption du bleu de méthylène par ce matériau. La réduction des ions Cu^{2+} ainsi accumulés favoriserait leur fixation sur le minéral argileux. Cette amélioration pourrait également être due à la présence de particules de kaolinites délamainées qui augmentent la surface de contact entre les nanoparticules métalliques et le support organo-inorganique. Par ailleurs, le soufre est connu pour son affinité avec les cations métalliques. L'abondance des nanoparticules sur K-S pourrait donc également être due à l'établissement de liaisons fortes entre les particules métalliques et les atomes de soufre du groupe organique greffé.

La Figure 39 propose au regard des résultats des caractérisations physicochimiques, une illustration du processus de décoration de la kaolinite fonctionnalisée ou non par des nanoparticules de cuivre.

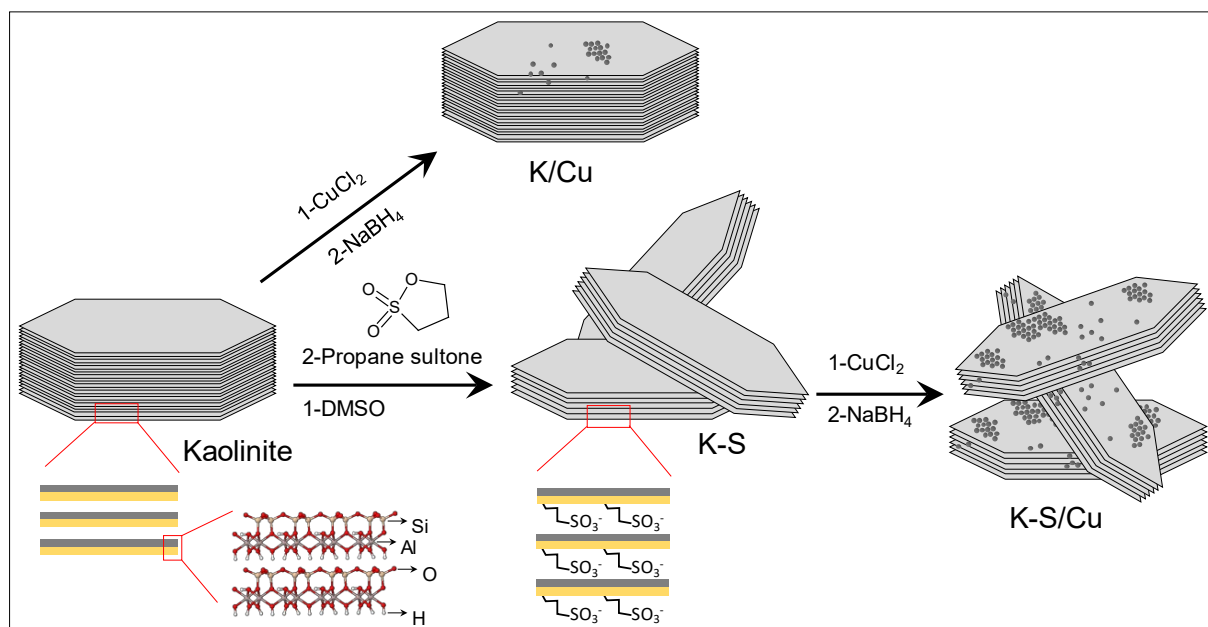


Figure 39: Illustration du processus de modification et de décoration de la kaolinite fonctionnalisée par des nanoparticules de cuivre.

III-3- Réduction catalytique des composés nitroaromatiques sur les matériaux nanocomposites

Les propriétés catalytiques du matériau obtenu par décoration des particules de kaolinite fonctionnalisée par le 1,3-propane sultone par des nanoparticules de cuivre et de Cu_2O ont été évaluées dans cette partie. La réaction de réduction des groupes nitro des composés nitroaromatiques a été utilisée comme modèle (Herves *et al.*, 2012; Abdel-Fattah and Wixtrom, 2014; Gu *et al.*, 2014; Pandey and Mishra, 2014; Reddy *et al.*, 2015). Trois composés nitroaromatiques ont été sélectionnés à cet effet. Il s'agit du 4-nitrophenol (4-NP), du 4-chloronitroaniline (CNA) et du 4-nitrocatéchol (4-NC).

III-3-1- Suivi de la réduction catalytique des composés nitroaromatiques

La réduction des composés nitroaromatiques s'accompagne généralement de la modification remarquable des spectres d'absorptions dans le domaine de l'UV-Visible. Pour cette raison,

c'est cette technique analytique facile à mettre en œuvre qui a été choisie pour le suivi de l'évolution des réactions catalytiques.

III-3-1-1- Réduction catalytique du 4-nitrophenol

Avant le suivi de la réaction catalytique, les spectres UV-Vis d'une solution de 4-NP 0,1 mM avant et après ajout de l'agent réducteur (NaBH_4 4 mM) en excès a été enregistré entre 250 nm et 800 nm (Figure 40).

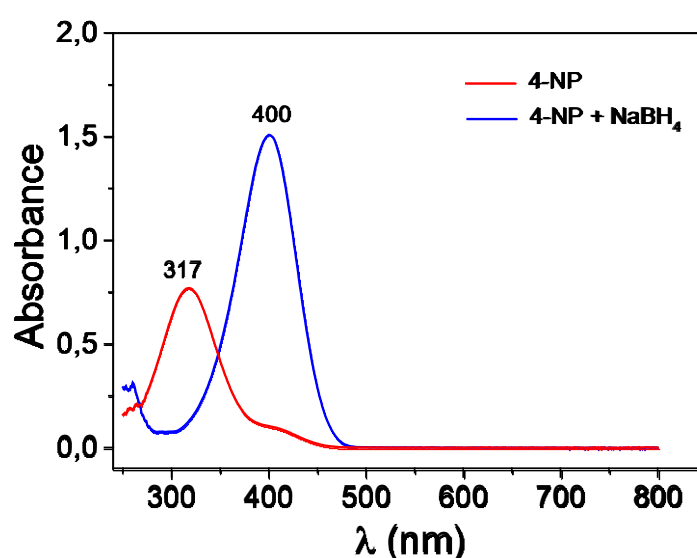
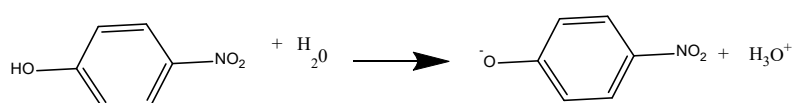


Figure 40: Spectres UV-vis d'une solution de 4-NP 0,1 mM avant et après ajout du NaBH_4 4 mM.

Le spectre du 4-NP présente une bande à 317 nm caractéristique de ce composé organique en solution aqueuse et une seconde bande très peu intense à 400 nm attribuée au 4-nitrophénolate (Le et al., 2014; Pandey et Mishra, 2014; Reddy et al., 2015). La présence du 4-nitrophénolate en solution est due à la déprotonation partielle du 4-NP à cause de l'acidité du groupe phenol ($\text{pK}_a = 10$) suivant la réaction de l'équation 18.



(EQ18)

Après ajout du NaBH_4 , la bande à 317 nm disparaît totalement tandis que celle à 400 nm devient beaucoup plus intense. Ceci est dû à la basicité du NaBH_4 qui favorise la conversion complète du 4-NP en 4-nitrophenolate.

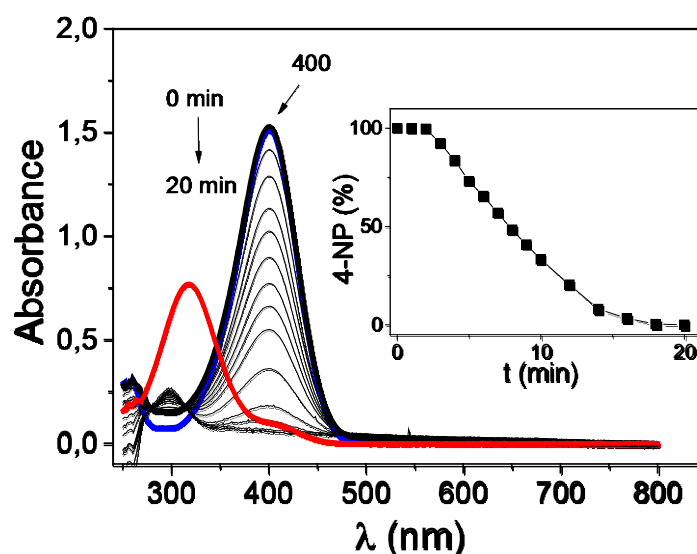
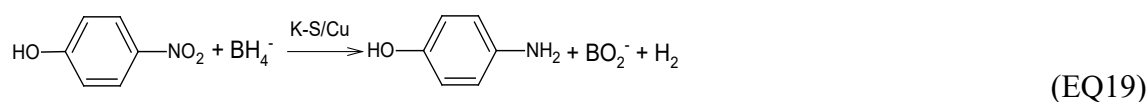


Figure 41: Spectres UV-visibles traduisant la réduction du 4-NP 0,1 mM par le NaBH_4 4 mM en présence de K-S/Cu 40 mg/L. Inset, évolution de l'absorbance à 400 nm en fonction du temps.

En présence du catalyseur, on observe une diminution de l'intensité de la bande à 400 nm et la formation d'une nouvelle à 298 nm (Figure 41). D'après la littérature, ces modifications marquent la transformation du 4-NP en 4-Aminophénol (4-AP) suivant l'équation 19.



L'intensité de la bande à 400 nm diminue progressivement en fonction du temps de réaction et s'annule après environ 18 minutes. Le tracé de l'évolution du pourcentage de 4-NP résiduel (calculé à partir de l'absorbance à 400 nm) suivant l'équation 20 permet de suivre efficacement la réaction de réduction.

$$P = 100 \frac{A_0}{A_t} \quad (\text{EQ20})$$

Ou A_0 et A_t représentent respectivement les absorbances de la solution à 400 nm avant et après ajout du catalyseur à un temps de réaction précis.

Durant les 3 premières minutes (Inset de la Figure 41), la diminution de l'absorbance à 400 nm n'est pratiquement pas perceptible. Durant cet intervalle de temps appelé temps de latence, habituellement observée lors de la réduction du 4-NP par le NaBH_4 en présence de nanoparticules métalliques, la réduction du composé n'est pas quantitative. Par la suite, on observe une réduction rapide jusqu'à disparition complète du 4-NP après environ 18 minutes.

La constante de vitesse de la réaction a été déterminée dans le but de quantifier l'efficacité du catalyseur mais aussi de comparer son efficacité lors des variations des conditions expérimentales. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Equations 21 et équation 22 sous sa forme linéarisée) a été choisi pour la simulation des données expérimentales.

$$A_t = A_0 e^{-kt} \quad (\text{EQ21})$$

$$\ln A_t = \ln A_0 - kt \quad (\text{EQ22})$$

Ou k (s^{-1}) représente la constante de vitesse de pseudo-premier ordre et t (s) le temps de réaction.

Ce choix s'explique par le fait que l'agent réducteur est utilisé en excès par rapport au 4-NP. Il est par conséquent raisonnable de considérer que la cinétique de la réaction est du pseudo-premier ordre par rapport au 4-NP. La Figure 42 présente la simulation des données expérimentales à partir de la forme linéarisée de l'équation 20.

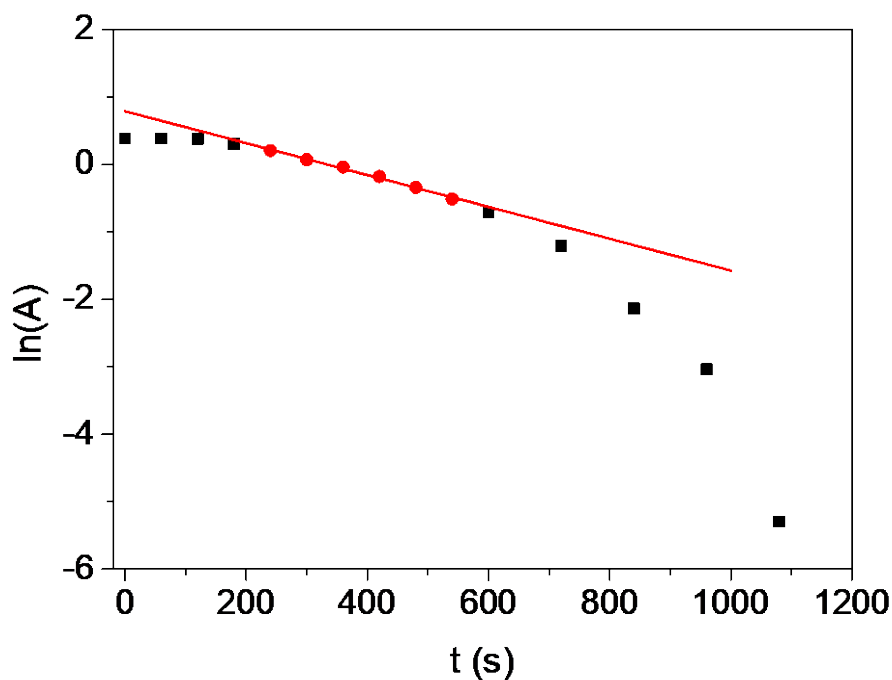


Figure 42: Simulation des données expérimentales à partir de la forme linéarisée de l'équation 20.

Le domaine linéaire directement situé après le temps de latence (entre 240 s et 540 s) a été choisi pour réaliser la régression linéaire. C'est cette stratégie qui est habituellement utilisée dans la littérature (Gu et al., 2014). La droite obtenue présente une bonne linéarité ($R^2 > 0,99$) prouve que ce modèle cinétique est efficace pour l'interprétation des données expérimentales. Une constante de vitesse de $2,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a été obtenue (Tableau VII).

Tableau VII: Temps d'inductions et constantes de vitesses de pseudo-premier ordre des réactions de réduction catalytiques du 4-NP, 4-NC et CNA en présence de K-S/Cu.

Composé	Temps d'induction (min)	Temps de réaction (min)	$k \cdot 10^3 (\text{s}^{-1})$	R^2
4-NP	3	18	$2,3 \pm 0,1$	0,992
CNA	1	13	$1,60 \pm 0,06$	0,994
4-NC	5	20	$1,60 \pm 0,05$	0,996

Malheureusement, une telle constante est difficilement comparable aux valeurs de la littérature car des conditions expérimentales équivalentes doivent avoir été appliquées lors de la réduction catalytique.

III-3-1-2- Réduction catalytique du 4-chloronitroaniline

Les spectres UV-Vis d'une solution de CNA 0,1 mM avant et après ajout de l'agent réducteur (NaBH_4 4 mM) sont présentés à la Figure 43.

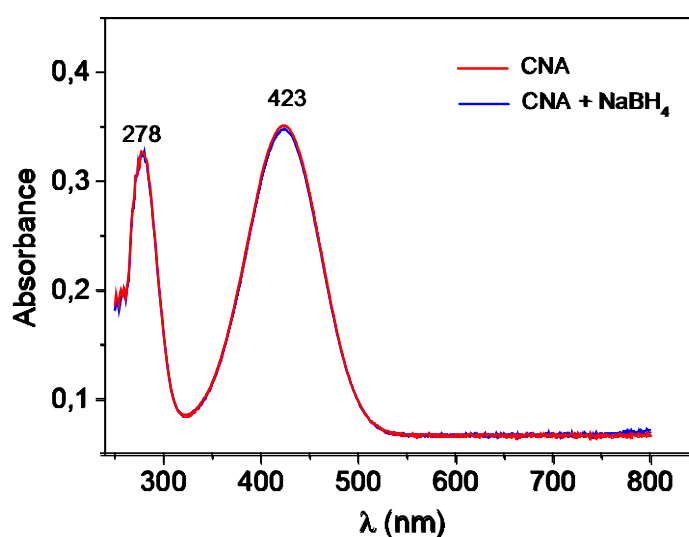


Figure 43: Spectres UV-Vis d'une solution de CNA 0,1 mM avant et après ajout de l'agent réducteur (NaBH_4 4 mM).

Le spectre du CNA présente deux bandes intenses à 278 nm et 423 nm caractéristiques de ce composé en solution aqueuse (Mbiagaing et al. 2022). Après ajout du NaBH_4 , le spectre demeure parfaitement superposable au précédent. Ce résultat s'explique par l'absence de groupes susceptibles de se déprotoner lorsque la solution devient basique suite à l'ajout de l'agent réducteur.

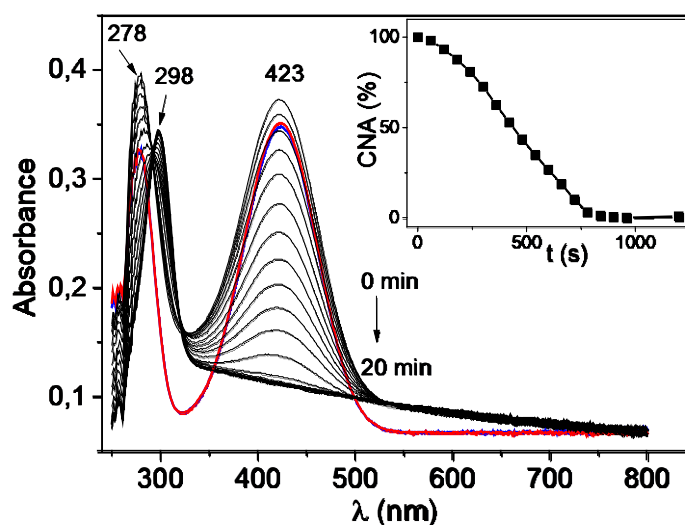
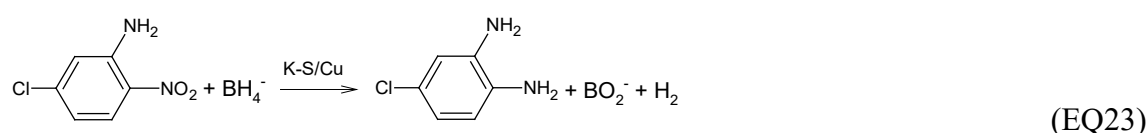


Figure 44: Spectres UV-visibles traduisant la réduction du CNA 0,1 mM par le NaBH_4 4 mM en présence de K-S/Cu 40 mg/L. Inset, évolution de l'absorbance à 423 nm en fonction du temps.

En présence de catalyseur (Figure 44), l'intensité de la bande à 423 nm décroît rapidement tandis que se forme une nouvelle à 298 nm. D'après la littérature, cette nouvelle bande à 298 nm confirme la formation en solution du 4-Chloro-1,2-phenylenediamine (CPDA) suite à la réduction du CNA suivant l'équation 23 ([Mbiagaing et al., 2022](#)).



Le tracé de la courbe traduisant la variation du taux de conversion du CNA en fonction du temps (Inset de la Figure 44) permet de constater que le temps de latence est moins important que celui enregistré dans le cas du 4-NP (environ 1 minute au lieu de 3 minutes). Par ailleurs, le temps nécessaire pour une réduction complète est également plus court (13 min au lieu de 18 min).

La simulation de ces données expérimentales à partir du modèle cinétique de pseudo-premier ordre a permis d'obtenir une constante de vitesse de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Tableau VIII). Cette constante de vitesse est plus faible que celle enregistrés avec le 4-NP.

III-3-1-3- Réduction catalytique du 4-NC

La Figure 45 présente le spectre UV-visible du 4-NC (0,1 mM) en solution aqueuse en l'absence et en présence du NaBH_4 4 mM.

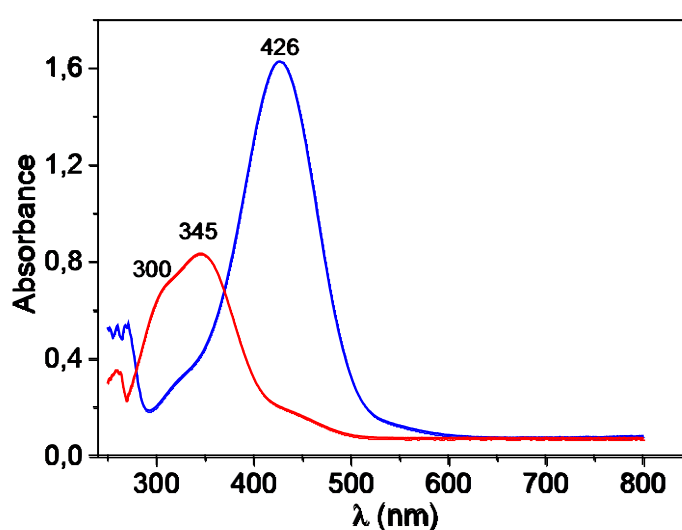
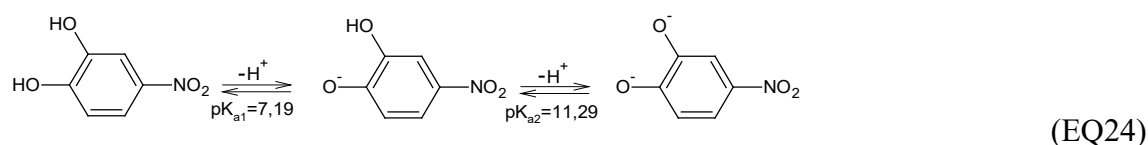


Figure 45: Spectre UV-visible du 4-NC (0,1 mM) en solution aqueuse en l'absence et en présence du NaBH_4 4 mM.

Le spectre de la solution de 4-NC présente deux bandes fusionnées à 300 nm et 345 nm et un épaulement entre 420 nm et 470 nm. En présence du NaBH_4 , la solution devient basique et la déprotonation du 4-NC modifie le spectre qui présente désormais une bande intense à 426 nm. Le 4-NC est en effet un di-acide présentant deux pK_a (7,19 et 11,27) (Nothnagel and Zitter, 1976) associés aux deux groupements OH (Equation 24).



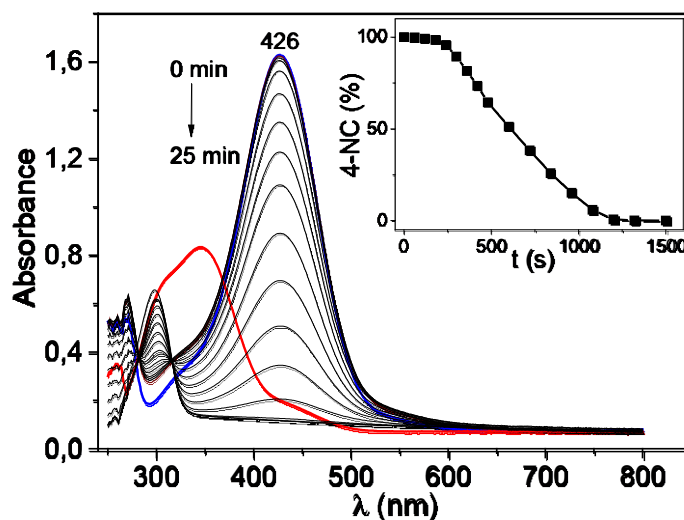
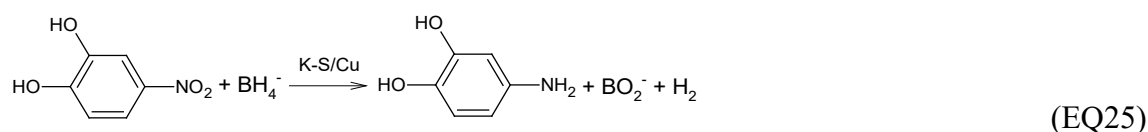


Figure 46: Spectres UV-visibles traduisant la réduction du 4-NC 0,1 mM par le NaBH_4 4 mM en présence de K-S/Cu 40 mg/L. Inset, évolution de l'absorbance à 426 nm en fonction du temps.

Après ajout du catalyseur, la disparition progressive de la bande à 426 nm et l'apparition progressive d'une nouvelle bande à 300 nm est observée en fonction du temps. Ces résultats traduisent la réduction du 4-NC en 4-amino catéchol (4-AC) suivant l'équation 25.



La courbe montrant l'évolution du taux de réaction en fonction du temps (Inset de la Figure 46) révèle un temps de latence plus important (environ 5 min) et un temps nécessaire à une réduction complète (20 min) plus élevé que ceux enregistrés avec le 4-NP ou le 4-CNA. La constante de vitesse de cette réaction déterminée par simulation à partir du modèle du pseudo-premier ordre est de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Tableau VIII). Cette valeur est comparable à celle enregistrée avec le CNA mais inférieure à celle obtenue lors de la réduction catalytique du 4-NP.

Ces résultats indiquent une efficacité du catalyseur K-S/Cu pour la réduction catalytique des 3 composés nitroaromatiques, mais avec des cinétiques de réactions différentes, marquées par des temps d'induction et des temps de réactions différents.

Malgré les résultats prometteurs enregistrés, il est important de confirmer l'effectivité des nanoparticules métalliques comme principaux agents responsables de la réaction catalytique. Pour y parvenir, les effets individuels des différents constituants du catalyseur (kaolinite, kaolinite fonctionnalisée, nanoparticules métalliques) ont été évalués.

III-3-1-4- Mise en évidence de la contribution des différents constituants du catalyseur pour la réduction catalytique des composés nitroaromatiques

La réduction des composés nitroaromatiques a été réalisée d'abord en l'absence, puis en présence de divers matériaux constitutifs de K-S/Cu comme catalyseurs. La Figure 47 présente les évolutions des pourcentages résiduels des composés nitroaromatiques en fonctions du temps dépendamment du matériau utilisé comme catalyseur. Les données cinétiques extraites de ces courbes sont regroupées au sein du Tableau VIII.

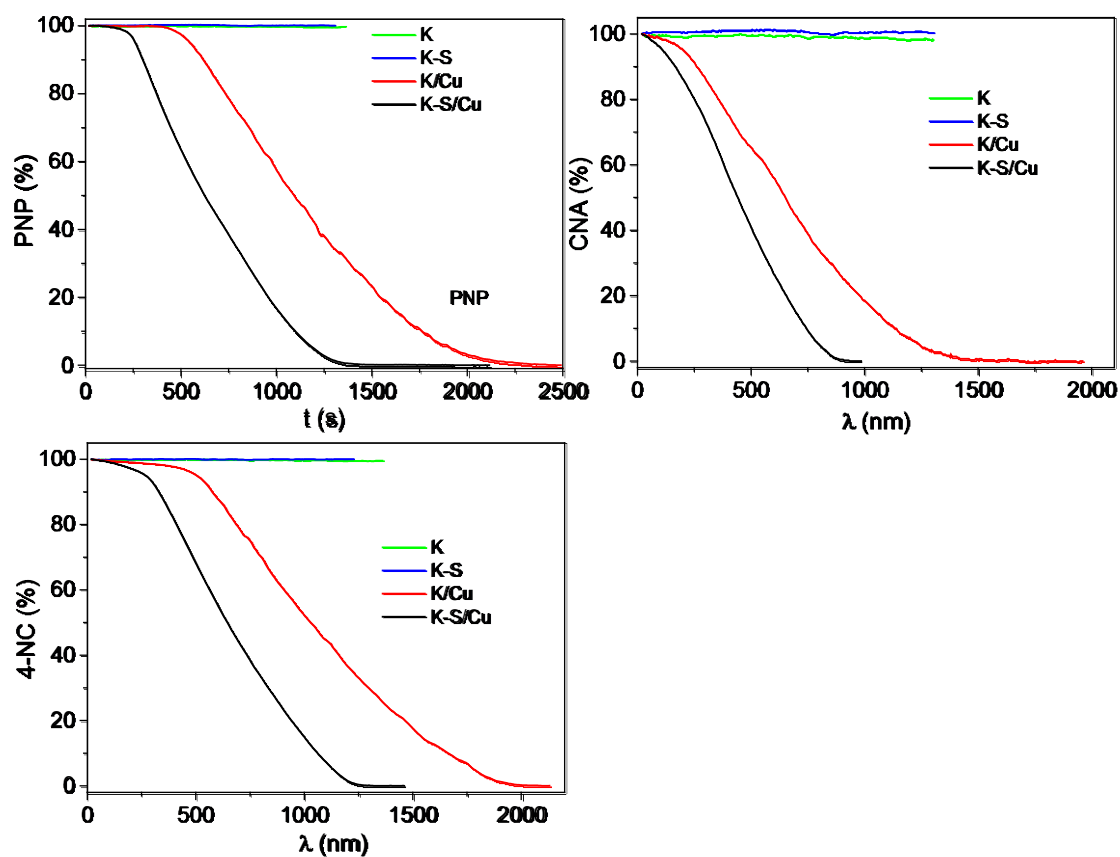


Figure 47: Evolution des pourcentages résiduels des composés nitroaromatiques en fonctions du temps en utilisant comme catalyseurs K, K-S, K/Cu et K-S/Cu.

Tableau VIII: Données cinétique obtenues lors de la mise en évidence de la contribution des différents constituants du catalyseur (K-S/Cu).

Composé	Catalyseur	Temps d'induction (min)	Temps de réaction (min)	1000 k (s ⁻¹)	R ²
4-NP	K	//	Pas de réaction	//	//
	K-S	//	Pas de réaction	//	//
	K/Cu	7	36,5	0,997 ± 0,004	0,999
	K-S/Cu	3	18	2,3 ± 0,1	0,992
CNA	K	//	Pas de réaction	//	//

	K-S	//	Pas de réaction	//	//
	K/Cu	2,35	25,75	$1,17 \pm 0,02$	0,995
	K-S/Cu	1	13	$1,60 \pm 0,06$	0,994
4-NC	K	//	Pas de réaction	//	//
	K-S	//	Pas de réaction	//	//
	K/Cu	8	34,33	$1,08 \pm 0,01$	0,998
	K-S/Cu	5	20	$1,60 \pm 0,05$	0,996

Il ressort de l'analyse de ces courbes et des données cinétiques du Tableau VIII que :

- pris individuellement, la kaolinite et K-S n'ont aucun effet sur la réduction des composés nitroaromatiques. Ces matériaux ne servent par conséquent que de supports pour les nanoparticules métalliques et ne jouent aucun rôle catalytique ;

- le catalyseur préparé par réduction du sel de cuivre sur la kaolinite non modifiée favorise la réduction des composés mais demeure bien moins efficace que K-S/Cu. Les temps d'induction environ deux fois plus importants, les temps de réactions plus élevés de même que les constantes de vitesses plus importantes que les valeurs enregistrées avec K-S/Cu confirment ces résultats. Ces différences de réactivité sont certainement associées aux nanoparticules métalliques plus abondantes sur K-S/Cu comme en témoignent les analyses DRX et MET/EDX. Ainsi, la fonctionnalisation préalable de la kaolinite est capitale pour obtenir un catalyseur plus efficace.

III-3-2- Influence de quelques paramètres expérimentaux sur la réduction catalytique des composés nitroaromatiques

La concentration du catalyseur et celle des composés nitroaromatiques sont les paramètres expérimentaux investigués.

III-3-2-1- Influence de la concentration du catalyseur

L'effet de la quantité de catalyseur a été étudié en variant la concentration de K-S/Cu dans le milieu réactif, tout en maintenant constant les concentrations en composé nitroaromatique (0,1 mM) et en NaBH₄ (4 mM). Les courbes traduisant la variation du pourcentage de composé nitroaromatique résiduel en fonction du temps pour différentes concentrations de catalyseur, sont présentées à la Figure 48.

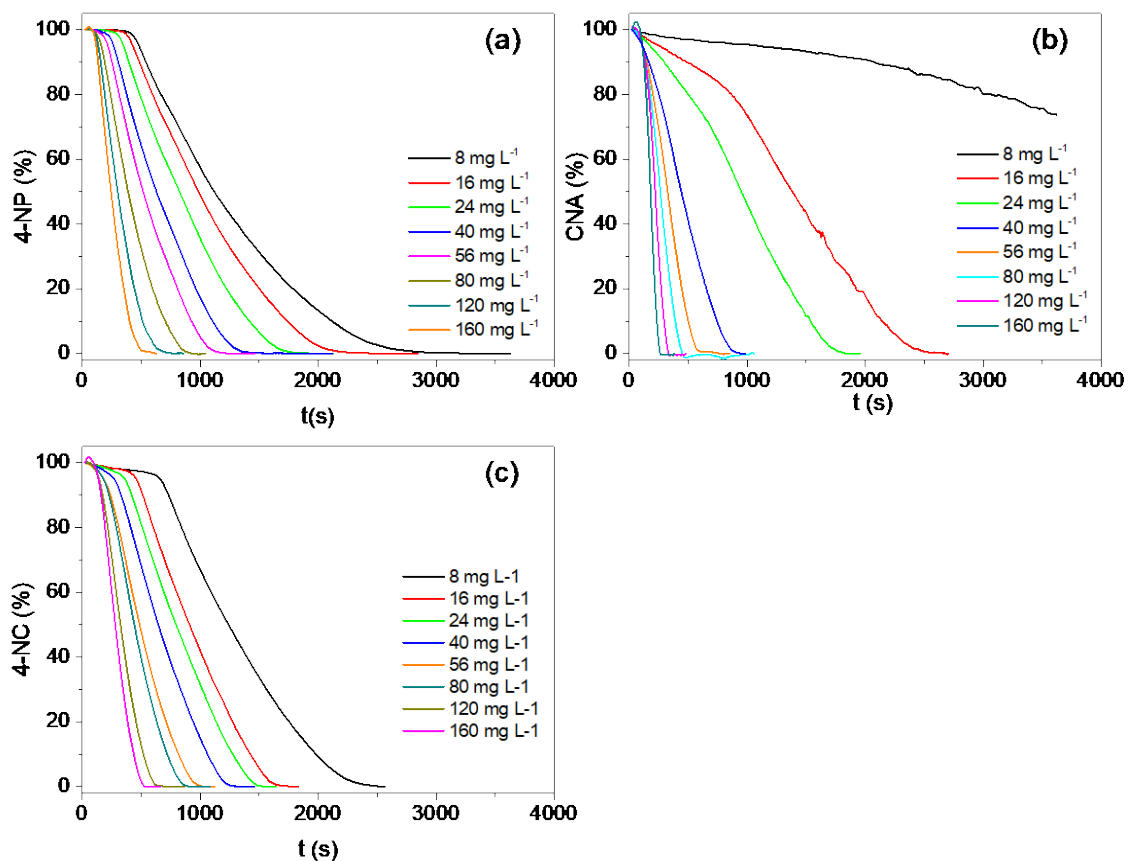


Figure 48: Influence de la concentration du catalyseur (entre 8 mg/L et 160 mg/L) sur la réduction catalytique du 4-NP, CNA et 4-NC. La concentration du NaBH₄ est fixée à 4 mM et celle des composés nitro-aromatiques à 0,1 mM.

Pour une meilleure analyse des données de la Figure 48, les variations en fonction de la concentration du catalyseur, des temps d'induction et du temps pour une réaction totale ont été représentées à la Figure 49.

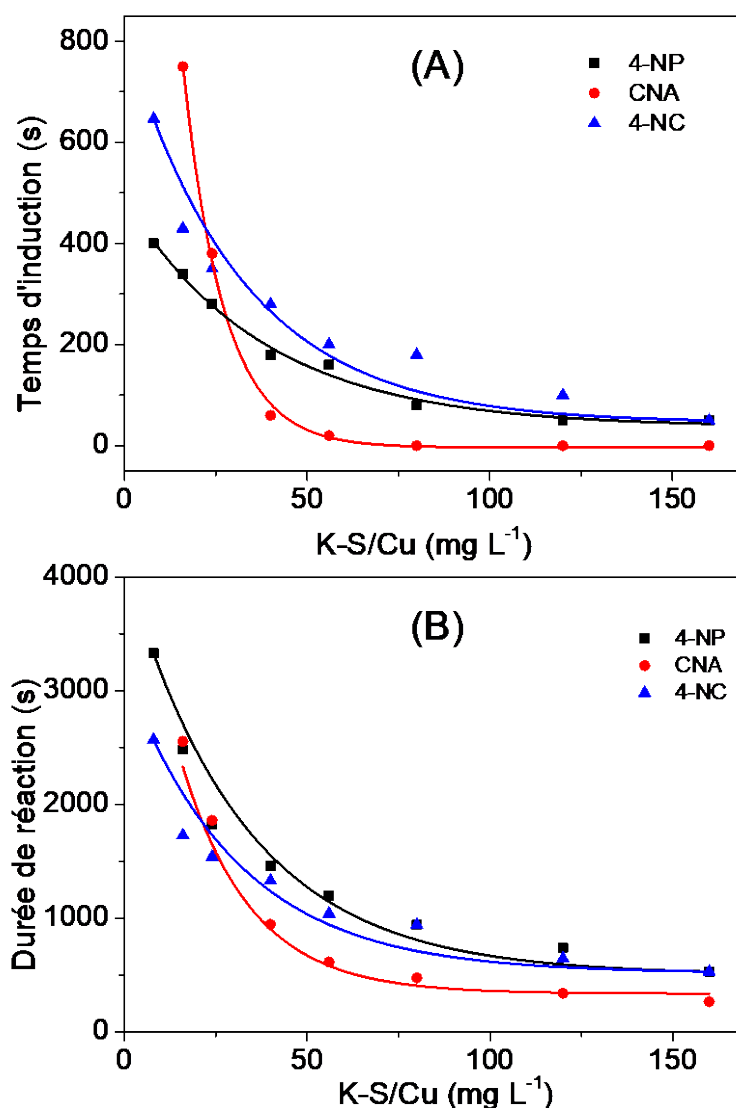


Figure 49: Variations (A) des temps d'induction et (B) des temps de réaction totale en fonction de la concentration du catalyseur lors des réductions catalytiques du CNA, du 4-NC et du 4-NP.

De l'analyse de ces résultats, il ressort que :

- les temps d'induction augmentent lorsque la concentration du catalyseur diminue, quel que soit le composé nitroaromatique considéré. Pour les concentrations en catalyseur supérieures à 80 mg L⁻¹, ce temps d'induction n'est quasiment plus perceptible dans le cas de la réduction du CNA. C'est d'ailleurs le temps d'induction associé à la réduction de ce composé qui est le plus sensible à la concentration du catalyseur. À 8 mg L⁻¹ de catalyseur, le temps d'induction n'est pas identifiable, même après 4000 s de réaction. Par contre, pour une concentration 10

fois plus importante, ce temps d'induction est nul. Les courbes du 4-NP et du 4-NC ont des allures similaires, les valeurs des temps d'induction étant cependant plus élevées dans le cas du 4-NC ;

- le temps nécessaire pour une réaction totale augmente lorsque la concentration du catalyseur diminue. Les variations les plus extrêmes sont une fois de plus observées avec le CNA. Pour une concentration en catalyseur de 8 mg L^{-1} , seulement 25 % de CNA ont été réduits après 60 minutes de réaction. Lorsque la concentration en catalyseur est doublée, la totalité du CNA est réduite après seulement 45 minutes.

Dans le but de quantifier l'impact de la concentration du catalyseur sur la vitesse des réactions de réduction, les valeurs des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre extraites des courbes de variation des taux de réduction des composés en fonction du temps ont été représentées en fonction de la concentration du catalyseur à la Figure 50.

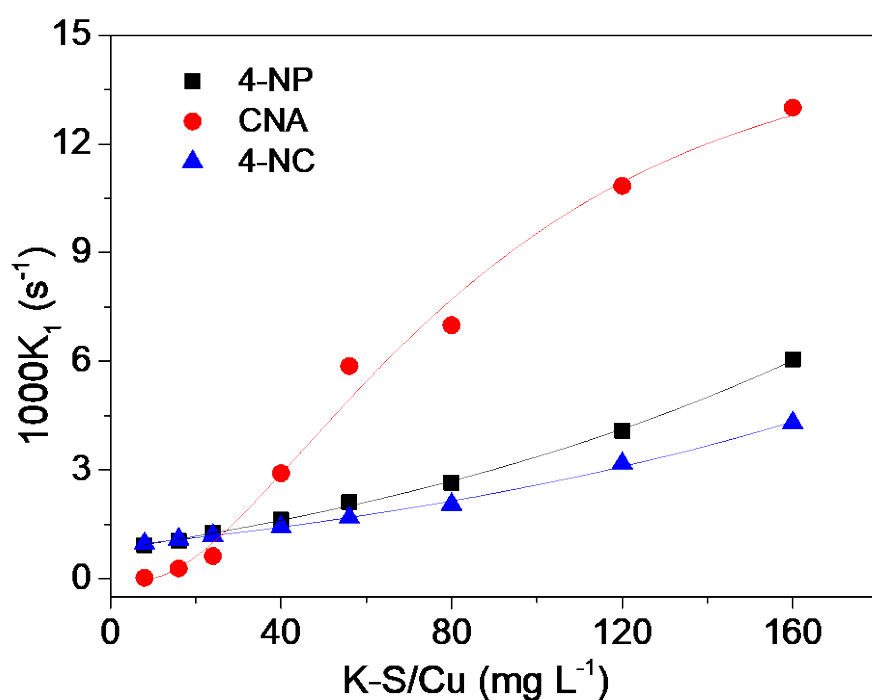


Figure 50: Variations des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration du catalyseur lors des réductions catalytiques du CNA, du 4-NC et du 4-NP.

Dans l'ensemble, une croissance rapide des constantes de vitesses est observée lorsque la concentration en catalyseur augmente. Les évolutions des constantes de vitesses obtenues avec le 4-NP et 4-NC sont similaires, avec cependant des valeurs légèrement plus élevées

pour le 4-NP. Le CNA présente les augmentations des constantes de vitesses les plus remarquables. On observe en effet pour des concentrations en catalyseur supérieures à 40 mg L⁻¹, des constantes de vitesse au moins deux fois plus importantes que celles enregistrées avec le 4-NP et le 4-NC. Pour des concentrations plus faibles, la situation contraire est observée : des constantes de vitesses moins importantes que celle obtenues avec le 4-NP et le 4-NC.

Ces résultats tendent à montrer que la réactivité du CNA est différente de celle des deux autres composés nitroaromatiques. Ceci pourrait s'expliquer par l'hydrophobie du CNA qui conduirait à une adsorption difficile sur le catalyseur lorsque la concentration est faible en solution. Par contre, pour des concentrations plus importantes, les chocs efficaces deviennent plus abondants, ce qui favoriserait la réaction catalytique. Ainsi, les valeurs plus importantes des constantes de vitesses pour des concentrations en catalyseur élevée seraient une indication que l'adsorption des composés nitroaromatiques sur les particules de matériaux est une étape déterminante du processus de réduction.

III-3-2-2- Influence de la concentration du composé nitroaromatique

Lors de l'étude de l'effet de la concentration des composés nitroaromatiques, la concentration du catalyseur a été fixée à 40 mg L⁻¹ et celle du NaBH₄ à 4 mM. La Figure 51 présente les courbes des cinétiques de réductions catalytiques obtenus dans ce cadre.

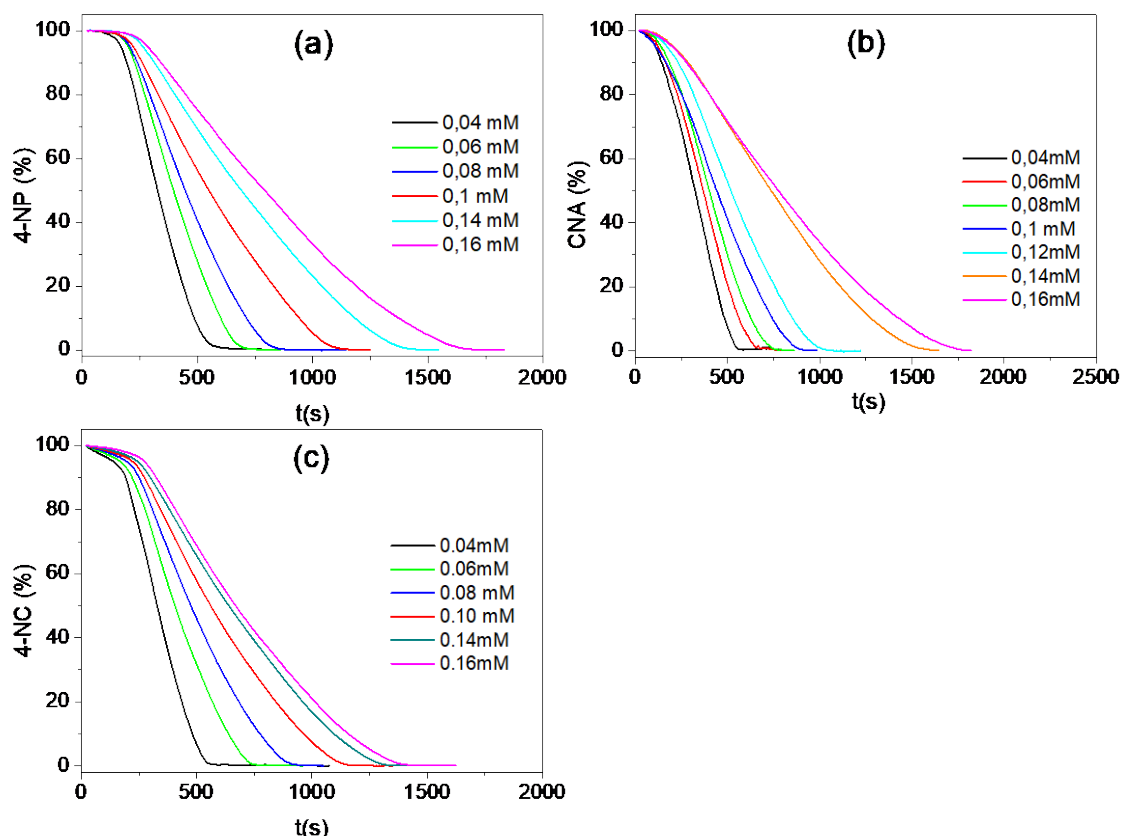


Figure 51: Influence de la concentration des composés nitroaromatiques (entre 0,02 mM et 0,16 mM) sur la réduction catalytique du 4-NP, CNA et 4-NC, la concentration du catalyseur est fixée à 40 mg/L et celle du NaBH_4 à 4 mM.

Les courbes enregistrées présentent trois domaines. Un temps d'induction plus ou moins important suivant la concentration de composé nitroaromatique et caractérisé par une réduction peu perceptible. Ce domaine est suivi par une diminution rapide du pourcentage de composé nitroaromatique et correspond à la phase active de la réaction catalytique. Le dernier domaine correspond à la fin de la réaction marquée par la réduction complète du composé nitroaromatique. Les temps d'induction et les temps nécessaires pour une réaction complète ont été extraits de ces courbes et représentés à la Figure 52.

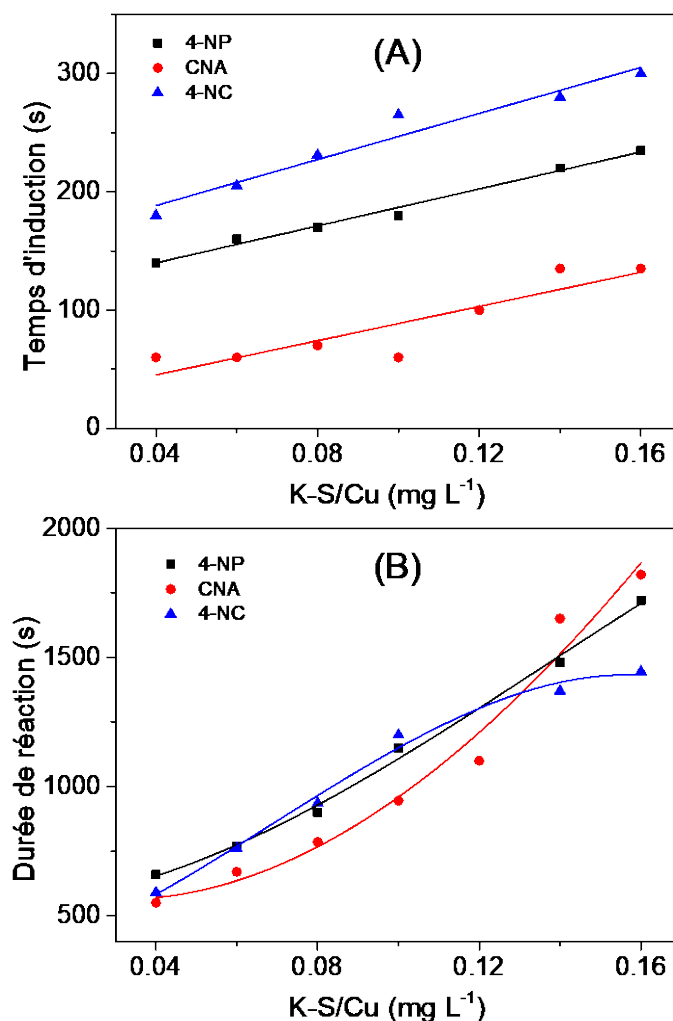


Figure 52: Variations (A) des temps d'induction et (B) des temps de réaction totale en fonction de la concentration initiale des composés nitroaromatiques (CNA, 4-NC et 4-NP) lors des réductions catalytiques.

Les temps d'inductions augmentent globalement avec la concentration des composés nitroaromatiques, suivant une tendance linéaire. Le CNA présente les valeurs les moins importants suivis du 4-NP.

Les temps de réactions augmentent également avec la concentration des composés nitroaromatiques. Les allures des courbes enregistrées dépendent cependant du composé nitroaromatique considéré. Ainsi, la croissance est régulière dans le cas du 4-NP et du CNA. Les valeurs enregistrées dans le cas du 4-NC deviennent de moins en moins importantes aux concentrations élevées (supérieures à 0,1 mM).

Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre ont également été déterminées et représentées en fonction de la concentration du composé nitroaromatique considéré à la Figure 53.

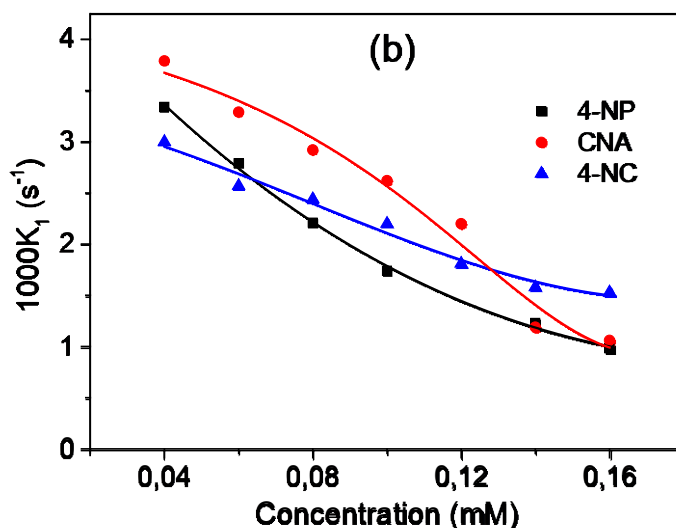


Figure 53: Variations des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale des composés nitroaromatiques (CNA, 4-NC et 4-NP) lors des réductions catalytiques.

L'analyse de cette courbe révèle une diminution des constantes de vitesses lorsque la concentration en composé nitroaromatique augmente. Pour des concentrations inférieures à 0,12 mM, le CNA présente les constantes de vitesse les plus élevées, suivit du 4-NP. Pour des concentrations plus importantes, la réduction du CNA est moins rapide. Ce résultat est en accord avec le caractère hydrophobe de ce composé qui à des concentrations élevées en solution, participe préférentiellement aux interactions intermoléculaires, au détriment de l'adsorption sur le catalyseur.

Ces résultats ont conduit à mener des investigations sur la compréhension du mécanisme mis en jeu au cours de la réduction catalytique de ces composés nitroaromatiques sur le catalyseur synthétisé.

III-3-3- Étude du mécanisme de réduction catalytique des composés nitroaromatiques sur K-S/Cu

L'étude du mécanisme de réduction catalytique des composés nitroaromatiques sur K-S/Cu a été réalisée en utilisant le 4-NP comme composés modèle. Les effets du temps de contact entre le catalyseur et le réducteur ainsi que celui du temps de contact entre le catalyseur et composé nitroaromatique sur la cinétique de la réaction ont été étudiés. La Figure 54 présente les allures des courbes obtenues en variant le temps de contact entre le catalyseur et le 4-NP avant l'amorçage de la réaction catalytique par ajout du réducteur.

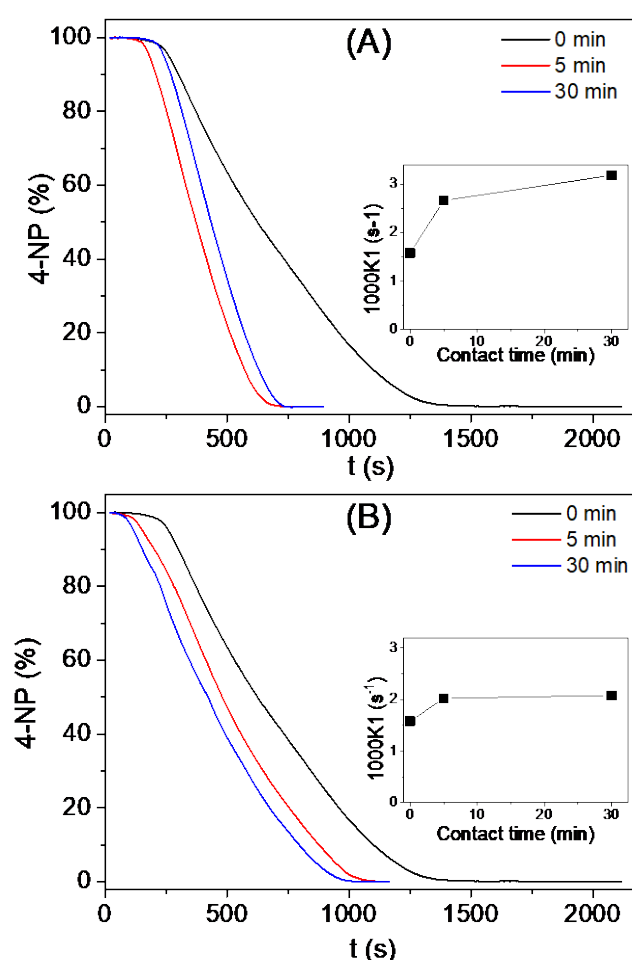


Figure 54: Effet du temps de contact imposé (A) entre le catalyseur et le 4-NP, (B) entre le catalyseur et le NaBH_4 avant la réduction catalytique. Inset : évolutions de la constante de vitesse de la réaction en fonction du temps de contact considéré.

Un temps de contact de 5 minutes entre le catalyseur et le 4-NP provoque une diminution du temps de latence et un accroissement de la vitesse de la réaction comme l'indique l'allure de

la courbe et le tracé de l'évolution de la constante de vitesse en Inset de la Figure 57 (A). Pour un temps de contact de 30 min le temps de latence est équivalent à celui de la réaction réalisée avec un temps de contact nul. Cependant, la vitesse de la réaction est deux fois plus importante. Durant le temps de contact, le 4-NP s'adsorbe sur le catalyseur, ce qui facilite la réduction catalytique. Par contre, pour un temps de contact très élevé, les molécules de 4-NP fortement adsorbées recouvrent la surface du matériau, ce qui affecte négativement les interactions entre le catalyseur et le réducteur. Il en résulte une augmentation du temps de latence lorsque le temps de contact passe de 5 min à 30 min. Une fois le processus amorcé, la cinétique est très rapide car le 4-NP est initialement présent à la surface du catalyseur.

Dans le cas de l'étude de l'effet du temps de contact entre le catalyseur et le NaBH_4 , une diminution remarquable du temps de latence avec l'accroissement du temps de contact est observée. Après 30 min, ce temps de latence n'est pratiquement plus perceptible. On ne note cependant quasiment aucun effet sur la vitesse de la réaction. En effet, les constantes de vitesses sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour un temps de contact nul.

Ainsi, ces résultats indiquent que le temps de latence est essentiellement contrôlé par les interactions entre le catalyseur et l'agent réducteur. Ce résultat est en accord avec certaines hypothèses de la littérature qui suggèrent que l'hydrure (généralisé par le sodium borohydrure) est adsorbé à la surface des nanoparticules métalliques avant de réagir avec les composés nitroaromatiques. Cette adsorption active l'hydrure en augmentant son pouvoir réducteur (Naseem et al., 2017). La vitesse de la réaction serait par contre essentiellement contrôlée par l'adsorption du composé nitroaromatique à la surface du catalyseur. Par conséquent, la réaction catalytique serait hétérogène et se produirait à la surface des nanoparticules métalliques comme proposé à la Figure 55.

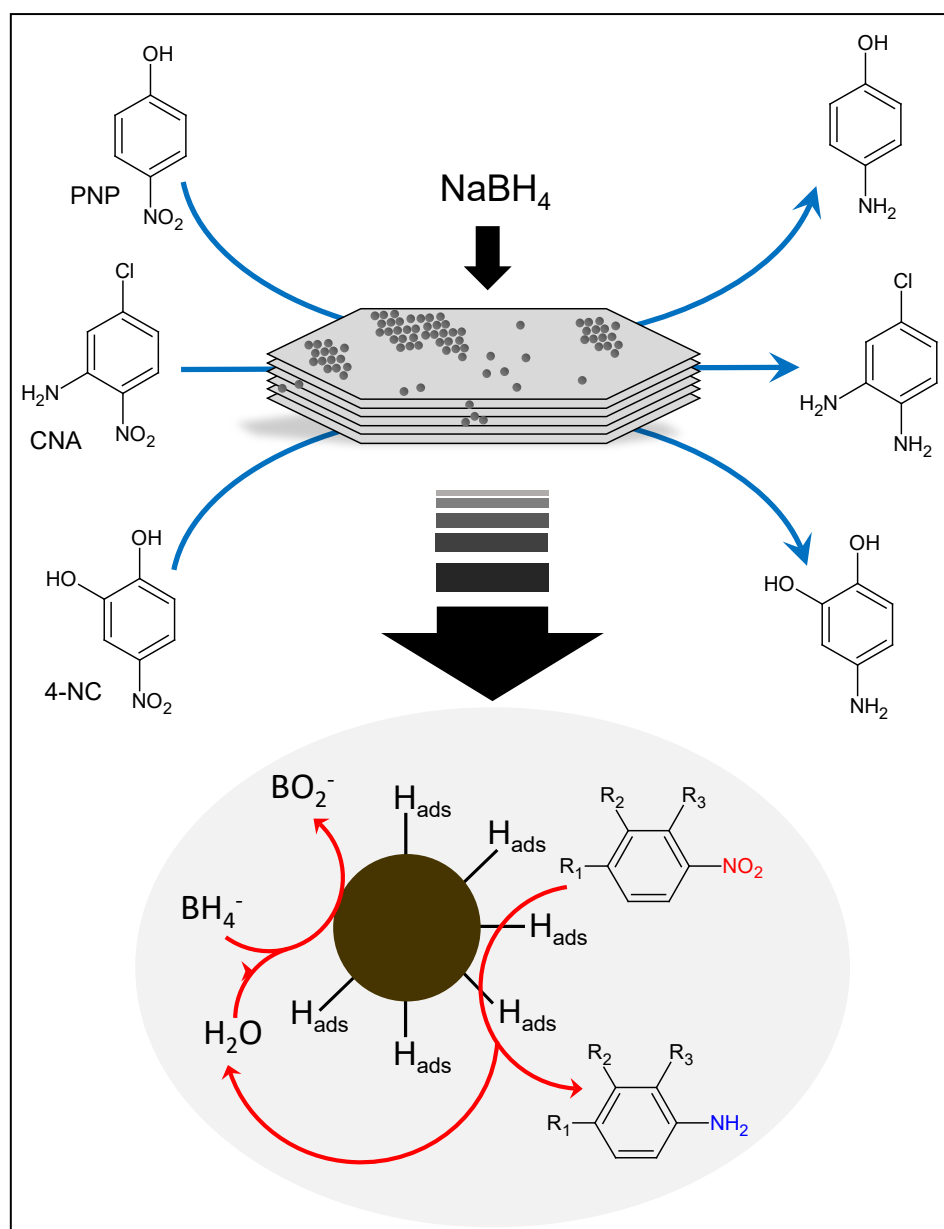


Figure 55: Proposition du mécanisme de réduction catalytique des composés nitroaromatiques sur K-S/Cu.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail avait pour objectif la modification chimique d'une kaolinite dans le but d'obtenir un matériau échangeur cationique, pouvant servir de support pour des nanoparticules de cuivre, destinées à la réduction catalytique des composés nitroaromatiques.

Les objectifs initialement fixés ont été globalement atteints, notamment le greffage du 1,3-propane sultone sur les fonctions aluminols de l'espace interlamellaire de la kaolinite. L'ouverture de cycle du composé organique consécutive à ce greffage a conduit à la formation de groupes sulfonates responsables des propriétés d'échange cationique du matériau hybride. La présence de cette charge anionique dans l'espace interfoliaire serait à l'origine de la délamination des particules du minéral argileux. L'affinité pour les espèces chimiques cationiques a également été mise en évidence par adsorption du bleu de méthylène. L'autre objectif majeur concernant l'utilisation de la kaolinite modifiée comme support pour la synthèse de nanoparticules à base de cuivre a également été atteint comme l'attestent les caractérisations par DRX et MET/EDX. Des nanoparticules de cuivre(I) oxyde de tailles comprises entre 6 nm et 8 nm ont été majoritairement synthétisées sur les particules de kaolinite modifiée. Ce matériau montre d'excellentes propriétés catalytiques pour la réduction de trois composés nitroaromatiques (4-nitrophénol, 4-chloro-2-nitroaniline et 4-nitrocatéchol). Ces réactions catalytiques se traduisent par des cinétiques rapides et des temps d'inductions plus ou moins importants dépendamment du composé nitroaromatique considéré. La cinétique de la réaction est cependant en général plus favorable pour le 4-chloro-2-nitroaniline, plus hydrophobes que ses deux homologues. Une tentative d'élucidation du mécanisme de la réaction catalytique a été proposée en étudiant les effets des temps de contacts entre le catalyseur et le NaBH_4 d'une part et entre le catalyseur et le composé nitroaromatique d'autre part. De manière globale, le temps de contact entre le catalyseur et NaBH_4 contrôle le temps d'induction tandis que le temps de contact entre le catalyseur et le composé nitroaromatique contrôle la vitesse de la réaction. Ainsi, la réaction catalytique serait hétérogène et se produirait à la surface des nanoparticules métalliques. Des investigations plus précises demeurent nécessaires pour une bonne compréhension du mécanisme de la réaction, à l'instar de la caractérisation des composés intermédiaires qui se seraient formés au cours de la réaction.

Pour la suite des travaux, il est envisagé :

- l'application de K-S pour l'élaboration d'un capteur électrochimique destiné à la détection des cations en milieux aqueux ;

Conclusion générale et perspectives

- l'application du catalyseur (K-S/Cu) à d'autres systèmes catalytiques susceptibles de tirer avantage de l'acidité de la kaolinite hybride servant de support ;
- de trouver des stratégies pour éviter l'oxydation des nanoparticules de cuivre en oxyde de cuivre (I) après synthèse et évaluer l'impact de cette précaution sur les propriétés catalytiques ;
- de trouver des stratégies pour limiter l'agglomération des nanoparticules de cuivre au cours de la synthèse.



Références bibliographiques

- Abdel-Fattah, T. M., and Wixtrom, A. 2014. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3: M18-M20.
- Abdullayev, E., and Lvov, Y. 2010. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. *Journal of Materials Chemistry* 20: 6681–6687.
- Alaba, P. A., Sani, Y.M., and Daud, W. M. A. W. 2015. Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. *RSC advances* 5: 101127–101147.
- Alcântara, A. C., González-Alfaro, Y., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E., and Aranda, P. 2023. Magnetite-sepiolite nanoarchitectonics for improving zein-based bionanocomposite foams. *Dalton Transactions* 52: 16951–16962.
- Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L. and Mello, C. A. D. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science* 332: 46–53.
- Altammar, K. A. 2023. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology* 14:01-20.
- Bard, A. J., and Zoski, C. G. 2010. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*. 23: 0-328.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Yuste, A., and López, J. G. 2008. Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. *Clay Minerals* 43: 459–475.
- Belver, C., Bañares Muñoz, M. A., and Vicente, M. A. 2002. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chemistry of materials* 14: 2033–2043.
- Bergaya, F., Jaber, M., and Lambert, J.-F. 2011. Clays and clay minerals. In: *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*: Galimberti, M(Eds), John Wiley & Sons, Hoboken, USA. 1-44.
- Besharati, Z., Malmir, M., and Heravi, M. M. 2022. Cu₂O NPs immobilized on Montmorillonite-K10 decorated by acidic-ionic liquid: An environmentally friendly,

- heterogeneous and recyclable catalyst for the synthesis of benzopyranopyrimidines. *Inorganic Chemistry Communications* 143: 109-118.
- Bhattacharyya, K. G., and Gupta, S. S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science* 140: 114–131.
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den, S., Berghe, G. Roman-Ross, Chatterjee, D., and Iglesias, M. 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 243: 14–23.
- Birrozzi, A., Laszczynski, N., Hekmatfar, M., von Zamory, J., Giffin, G. A., and Passerini, S. 2016. Beneficial effect of propane sultone and tris (trimethylsilyl) borate as electrolyte additives on the cycling stability of the lithium rich nickel manganese cobalt (NMC) oxide. *Journal of Power Sources* 325: 525–533.
- Brandt, K. B., Elbokl, T. A., and Detellier, C. 2003. Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite. *Journal of Materials Chemistry* 13: 2566–2572.
- Brigatti, M. F., Galan, E., and Theng, B. K. G. 2013. Structure and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science* 5:21–81.
- Brigatti, M. F., Galan, E., and Theng, B. K. G. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science* 1: 19–86.
- Brindley, G. W., and Robinson, K. 1946. The structure of kaolinite. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* 27: 242–253.
- Bujdák, J., Iyi, N., and Fujita, T. 2002. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay minerals* 37: 121–133.
- Burghardt, R. C., and Droleskey, R. 2006. Transmission electron microscopy. *Current protocols in microbiology* 3: 2B.1-39.
- Burridge, K., Johnston, J and Borrmann, T. 2011. Silver nanoparticle–clay composites. *Journal of Materials Chemistry* 21: 734–742.

- Caillère, S., Hénin, S. and Rautureau, M. 1982. Mineralogie des argiles: classification et nomenclature. 1:267- 290.
- Dalibart, M. 2000. Spectroscopie Dans l'infrarouge. *Techniques Ingénieur*. 3: 21- 35.
- Dangi, K., and Verma, A. K. 2021. Efficient & eco-friendly smart nano-pesticides: Emerging prospects for agriculture. *Materials Today: Proceedings* 45: 3819–3824.
- De Segonzac, G. D. 1970. The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentology* 15: 281–346.
- Dedzo, G. K., and Detellier, C. 2018. Clay minerals—ionic liquids, nanoarchitectures, and applications. *Advanced Functional Materials* 28: 201-222.
- Dedzo, G. K., and C. Detellier. 2016. Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Applied Clay Science* 130: 33–39.
- Dedzo, K. G., and Detellier, C. 2017. Characterization and applications of kaolinite robustly grafted by an ionic liquid with naphthyl functionality. *Materials* 10:1006-1026.
- Dedzo, G. K., and Detellier, C. 2014. Intercalation of two phenolic acids in an ionic liquid–kaolinite nanohybrid material and desorption studies. *Applied clay science* 97: 153–159.
- Dedzo, G. K., and Detellier, C. 2013. Ionic liquid–kaolinite nanohybrid materials for the amperometric detection of trace levels of iodide. *Analyst* 138: 767–770.
- Dedzo, G. K., Letaief, S. and Detellier, C. 2012. Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions. *Journal of Materials Chemistry* 22: 20593–20601.
- Dedzo, G. K., Pameté, E., Saheu, M. R. T., Ngnie, G., C. P. Nansou-Njiki, C. P., Detellier, C., and Ngameni, E. 2017. Hydrogen evolution reaction at PdNPs decorated 1:1 clay minerals and application to the electrocatalytic determination of p-nitrophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801: 49–56.
- Deng, Y., White, G. N., and Dixon, J. B. 2002. Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. *Journal of colloid and interface science* 250: 379–393.

- Detellier, C. 2018. Functional kaolinite. *The Chemical Record* 18: 868–877.
- Detellier, C., and Schoonheydt, R. A. 2014. From platy kaolinite to nanorolls. *Elements* 10: 201–206.
- Duer, M. J., Rocha, J., and Klinowski, J., 1992. Solid-state NMR studies of the molecular motion in the kaolinite: DMSO intercalate. *Journal of the American Chemical Society* 114: 6867–6874.
- Dutta, D. K. 2018. Clay mineral catalysts. *Developments in Clay Science*. 9: 289–329.
- Ealia, S. A. M., and Saravanakumar, M. P. 2017. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. IOP conference series: materials science and engineering.263: 1088-1117.
- Eberl, D. D. 1984. Clay mineral formation and transformation in rocks and soils. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 311: 241–257.
- Eliche-Quesada, D., Calero-Rodríguez, A., Bonet-Martínez, E., Pérez-Villarejo, L., and P. J. Sánchez-Soto. 2021. Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash. *Journal of Building Engineering* 40: 10-27.
- Elimbi, A., Tchakoute, H. K, and Njopwouo.D. 2011. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials* 25: 2805–2812.
- Esteban-Cubillo, A., Tulliani, J.-M., Pecharromán, C, and Moya, J. S. 2007. Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor. *Journal of the European Ceramic Society* 27: 1983–1989.
- Fang, L., Hong, R Gao, J, and Gu, G. 2016. Degradation of bisphenol A by nano-sized manganese dioxide synthesized using montmorillonite as templates. *Applied Clay Science* 132: 155–160.
- Farooqi, Z. H., Naseem, K., Begum, R, and Ijaz, A. 2015. Catalytic reduction of 2-nitroaniline in aqueous medium using silver nanoparticles functionalized polymer microgels. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 25: 1554–1568.

- Fischer, R. F. 1964. Propanesultone. *Industrial & Engineering Chemistry* 56: 41–45.
- Forestier, C. 2017. Influence de l'électrolyte sur la sécurité des batteries Li-ion: rôle des additifs et du sel de lithium. Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne.
- Galán, E. 2006. Genesis of clay minerals. *Developments in clay science* 1: 1129–1162.
- Ghosh, D., and Bhattacharyya, K. G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay science* 20: 295–300.
- Gruner, J. W. 1932. The crystal structure of kaolinite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 83: 75–88.
- Gu, S., Wunder, S., Lu, Y., Ballauff, M., Fenger, R., Rademann, K., Jaquet, B., and Zaccone, A. 2014. Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 118: 18618–18625.
- Guggenheim, S., Adams, J. M. Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, M. L. Formoso, et al. 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay minerals* 54: 761–772.
- Guggenheim, S., and R. T. Martin. 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals* 43: 255–256.
- Guiza, S., Bagane, M., Al-Soudani, A. H., and Amore, H. B. 2004. Adsorption of basic dyes onto natural clay. *Adsorption Science & Technology* 22: 245–255.
- Hao, Y., Sun, G., Fan, T., Tang, X., Zhang, J., Liu, Y., Zhang, N. 2020. In vivo toxicity of nitroaromatic compounds to rats: QSTR modelling and interspecies toxicity relationship with mouse. *Journal of Hazardous Materials* 399: 12-29.
- Hayashi, S. 1997. NMR study of dynamics and evolution of guest molecules in kaolinite/dimethyl sulfoxide intercalation compound. *Clays and Clay Minerals* 45: 724–732.

- Herves, P., Pérez-Lorenzo, M., Liz-Marzán, L. M., Dzubiella, J., Lu, Y., and Ballauff, M. 2012. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chemical Society Reviews* 41: 5577–5587.
- Higgins, D. A., Reid, P. J., and Barbara, P. F. 1996. Structure and exciton dynamics in J-aggregates studied by polarization-dependent near-field scanning optical microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 100: 1174–1180.
- Holmes, S. M., Khoo, S. H., and Kovo, A. S. 2011. The direct conversion of impure natural kaolin into pure zeolite catalysts. *Green Chemistry* 13: 1152–1154.
- Hoseinzadeh, E., Makhdoumi, P., Taha, P., Hossini, H., Stelling, J., AmjadKamal, M., and Md Ashraf, M. 2017. A review on nano-antimicrobials: metal nanoparticles, methods and mechanisms. *Current drug metabolism* 18: 120–128.
- Huertas, F. J., Huertas, F., and Linares, J. 1993. Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials. *Applied clay science* 7: 345–356.
- Itagaki, T., and Kuroda, K. 2003. Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification. *Journal of Materials Chemistry* 13: 1064–1068.
- Jacobs, K. Y., and Schoonheydt, R. A. 1999. Spectroscopy of methylene blue–smectite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 220: 103–111.
- Janek, M., Emmerich, K., Heissler, S., and Nüesch, R. 2007. Thermally induced grafting reactions of ethylene glycol and glycerol intercalates of kaolinite. *Chemistry of Materials* 19: 684–693.
- Ju, K.-S., and Parales, R. E. 2010. Nitroaromatic compounds, from synthesis to biodegradation. *Microbiology and molecular biology reviews* 74: 250–272.
- Dedzo, K. G., Ngnie, G and Detellier, C. 2016. PdNP decoration of halloysite lumen via selective grafting of ionic liquid onto the aluminol surfaces and catalytic application. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8: 4862–4869.

- Kang, B., Han, S., Kim, J., Ko, S and Yang, M. 2011. One-step fabrication of copper electrode by laser-induced direct local reduction and agglomeration of copper oxide nanoparticle. *The Journal of Physical Chemistry C* 115: 23664–23670.
- Kemmegne-Mbouguen, J. C., and Tchoumi, F. P. 2023. Synthesis of nanozeolites type A and X from quartz-rich Cameroonian kaolin: application to the modification of carbon paste electrode for acetaminophen and epinine electrochemical sensing. *Journal of Solid State Electrochemistry* 27: 939–953.
- Keshavarz, M. H., and Akbarzadeh, A. R. 2019. A simple approach for assessment of toxicity of nitroaromatic compounds without using complex descriptors and computer codes. *SAR and QSAR in Environmental Research* 30: 347–361.
- Khan, I., Saeed, K., and Khan, I. 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry* 12: 908–931.
- Kleppe, A. K., Jephcoat, A. P., and Welch, M. D. 2003. The effect of pressure upon hydrogen bonding in chlorite: a Raman spectroscopic study of clinocllore to 26.5 GPa. *American Mineralogist* 88: 567–573.
- Komori, Y., Enoto, H., Takenawa, R., Hayashi, S., Sugahara, Y., and Kuroda, K 2000. Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups. *Langmuir* 16: 5506–5508.
- Komori, Y., Sugahara, Y and Kuroda, K. 1999. Direct intercalation of poly (vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method. *Chemistry of Materials* 11: 3–6.
- Konta, J. 1995. Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science* 10: 275–335.
- Kora, A. J., and Rastogi, L. 2018. Peroxidase activity of biogenic platinum nanoparticles: A colorimetric probe towards selective detection of mercuric ions in water samples. *Sensors and Actuators B: Chemical* 254: 690–700.
- Koteja, A., and Matusik, J. 2015. Di-and triethanolamine grafted kaolinites of different structural order as adsorbents of heavy metals. *Journal of Colloid and Interface Science* 455: 83–92.

- Koutros, S., Lynch, C. F., Ma, X., Lee, W. J., Hoppin, J. A., Christensen, C. H., Andreotti, G. 2009. Heterocyclic aromatic amine pesticide use and human cancer risk: results from the US Agricultural Health Study. *International journal of cancer* 124: 1206–1212.
- Kovacic, P., and Somanathan, R. 2014. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology* 34: 810–824.
- Kralik, M., and Biffis, A. 2001. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177: 113–138.
- Kuhn, H. 2000. π -Electron systems-Building blocks of supramolecular machines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1: 3–12.
- Kumar Dutta, D., Jyoti Borah, B., and Pollov Sarmah, P. 2015. Recent advances in metal nanoparticles stabilization into nanopores of montmorillonite and their catalytic applications for fine chemicals synthesis. *Catalysis Reviews* 57: 257–305.
- Kumar, S., Panda, A. K., and Singh, R. K. 2013. Preparation and characterization of acids and alkali treated kaolin clay. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 8: 61–69.
- Kuroda, Y., Ito, K., Itabashi, K., and Kuroda, K. 2011. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27: 2028–2035.
- Lagaly, G., and Bergaya, F. 2013. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Handbook of clay science* 5: 1-19.
- Le, X., Dong, Z., Zhang, W., Li, X., and Ma, J. 2014. Fibrous nano-silica containing immobilized Ni@ Au core-shell nanoparticles: a highly active and reusable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395: 58–65.
- Letaief, S., and Detellier, C. 2009a. Clay- polymer nanocomposite material from the delamination of kaolinite in the presence of sodium polyacrylate. *Langmuir* 25: 10975–10979.

- Letaief, S., and Detellier, C. 2009b. Functionalization of the interlayer surfaces of kaolinite by alkylammonium groups from ionic liquids. *Clays and Clay minerals* 57: 638–648.
- Letaief, S., and Detellier, C. 2007a. Functionalized nanohybrid materials obtained from the interlayer grafting of aminoalcohols on kaolinite. *Chemical Communications*: 25 2613–2615.
- Letaief, S., and Detellier, C. 2007b. Nanohybrid materials from the intercalation of imidazolium ionic liquids in kaolinite. *Journal of Materials Chemistry* 17: 1476–1484.
- Letaief, S., and Detellier, C. 2005. Reactivity of kaolinite in ionic liquids: preparation and characterization of a 1-ethyl pyridinium chloride–kaolinite intercalate. *Journal of Materials Chemistry* 15: 4734–4740.
- Letaief, S., Grant, S., and Detellier, C. 2011a. Phenol acetylation under mild conditions catalyzed by gold nanoparticles supported on functional pre-acidified sepiolite. *Applied clay science* 53: 236–243.
- Letaief, S., Leclercq, J., Liu, Y., and Detellier, C. 2011b. Single kaolinite nanometer layers prepared by an in situ polymerization–exfoliation process in the presence of ionic liquids. *Langmuir* 27: 15248–15254.
- Letaief, S., Liu, Y and Detellier, C. 2011c. Zirconium oxide nanoparticles coated on sepiolite by sol–gel process—Their application as a solvent-free catalyst for condensation reactions. *Canadian Journal of Chemistry* 89: 280–288.
- Letaief, S., Tonle, I. K., Diaco, T., and Detellier, C. 2008. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Applied clay science* 42: 95–101.
- Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Wang, X., and Dang, Z. 2010. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Applied Clay Science* 50: 330–336.
- Li, X., Ouyang, J., Zhou, Y., and Yang, H. 2015. Assembling strategy to synthesize palladium modified kaolin nanocomposites with different morphologies. *Scientific Reports* 5: 13-20.

- Li, X., and Yang, H. 2014. Pd hybridizing ZnO/kaolinite nanocomposites: Synthesis, microstructure, and enhanced photocatalytic property. *Applied clay science* 100: 43–49.
- Li, X.-Y., Jiang, Y., Liu, X.-Q., Shi, L.-Y., Zhang, D.-Y., and Sun, L.-B. 2017. Direct synthesis of zeolites from a natural clay, attapulgite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5: 6124–6130.
- Ma, C. H. I., and Eggleton, R. A. 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay minerals* 47: 174–180.
- Ma, Y., and Zhang, G. 2016. Sepiolite nanofiber-supported platinum nanoparticle catalysts toward the catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature: efficient and stable performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 288: 70–78.
- Mahmud, N., and Benamor, A. 2023. Magnetic Iron Oxide Kaolinite Nanocomposite for Effective Removal of Congo Red Dye: Adsorption, Kinetics, and Thermodynamics Studies. *Water Conservation Science and Engineering* 8: 101-123.
- Massaro, M., Noto, R., and Riela, S. 2022. Halloysite nanotubes: Smart nanomaterials in catalysis. *Catalysts* 12: 120-149.
- Matangou, B., Dedzo, G. K., Dzene, L., Josien, L., Nanseu-Njiki, C. P., and Ngameni, E. 2023. Dodecylamine encapsulation in layered smectite clay mineral: Release and application for copper corrosion inhibition in 0.1 M nitric acid solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 180: 111-114.
- Matangou, B., Dedzo, G. K., Dzene, L., Nanseu-Njiki, C. P., and Ngameni, E. 2021. Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition. *Applied Clay Science* 213: 106-126.
- Matusik, J. 2014. Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge. *Chemical Engineering Journal* 246: 244–253.

- Matusik, J., and Bajda, T. 2013. Immobilization and reduction of hexavalent chromium in the interlayer space of positively charged kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science* 398: 74–81.
- Mbiagaing, C. D., Tagne, A. J., Ngnie, G., Dedzo, G. K., and Ngameni, E. 2022. Application of palladium nanoparticle supported organo-kaolinite for 4-chloro-2-nitroaniline catalytic reduction and electrochemical detection. *New Journal of Chemistry* 46: 9767–9774.
- Mekewi, M. A., Darwish, A. S., Amin, M. S., Eshaq, G., and Bourazan, H. A. 2016. Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25: 269–279.
- Mondal, S. 2012. Recent developments in the synthesis and application of sultones. *Chemical Reviews* 112: 5339–5355.
- Morsi, M. A., Abdelrazek, E. M., Ramadan, R. M., Elashmawi, I. S., and Rajeh, A. 2022. Structural, optical, mechanical, and dielectric properties studies of carboxymethyl cellulose/polyacrylamide/lithium titanate nanocomposites films as an application in energy storage devices. *Polymer Testing* 114: 1-11.
- Mousty, C. 2004. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes—new trends. *Applied Clay Science* 27: 159–177.
- Mukherjee, K., Kedia, A., Rao, K. J., Dhir, S., and Paria, S. 2015. Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay–water interface influenced by electrolyte solutions. *RSC Advances* 5: 30654–30659.
- Murakami, J., Itagaki, T and Kuroda, K. 2004. Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediols. *Solid State Ionics* 172: 279–282.
- Murray, H. H. 1991. Overview—clay mineral applications. *Applied Clay Science* 5: 379–395.
- Murray, H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* 17: 207–221.
- Murray, H. H., Bundy, W. M., and Harvey, C. C. 1993. Kaolin genesis and utilization. *Clay Mineral Society* 1: doi.org/10.1346/CMS-SP-1.

- Nanseu-Njiki, C. P., Dedzo, G. K., and Ngameni, E. 2010. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (*Triplochiton schleroxylon*) sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 179: 63–71.
- Naseem, K., Begum, R., and Farooqi, Z. H. 2017. Catalytic reduction of 2-nitroaniline: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 6446–6460.
- Natrajan, A., and Wen, D. 2011. Facile N-alkylation of acridine esters with 1, 3-propane sultone in ionic liquids. *Green Chemistry* 13: 913–921.
- Njine, B.C.B., 2016. Silylation de la sciure d'Ayous (*Triplochiton scleroxylon*) application à l'élimination et à l'électroanalyse de quelques colorants. Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun.
- Ngassa, G. B., Fafard, J., and Detellier, C. 2017. Preparation of Organophilic Nanohybrid Kaolinite and Application to the Electrochemical Detection of Organic Pesticide. *Electroanalysis* 29: 2727–2736.
- Ngnie, G., Dedzo, G. K., and Detellier, C. 2016. Synthesis and catalytic application of palladium nanoparticles supported on kaolinite-based nanohybrid materials. *Dalton Transactions* 45: 9065–9072.
- Nguelo, B. B., Dedzo, G. K., Tonle, I. K., Detellier, C and Ngameni, E. 2018. Sensitive amperometric determination of thiocyanates at ionic liquid nanohybrid kaolinite modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis* 30: 543–550.
- Nguelo, B. B. 2019. Greffage des liquides ioniques dans la kaolinite : contrôle simultané de l'espacement basal et des fonctionnalités greffées et application à l'électroanalyse des anions thiocyanates et iodures. Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1, Cameroun.
- Nguelo, B. B., Fomat, M. F., Dedzo, G. K., and Ngameni, E. 2020. Catalytic detection of iodide at cationic kaolinite modified gold electrode in presence of thiosulfate. *Electroanalysis* 32: 1417–1425.
- Nguelo, B. B., Nganji, U. S., Yami, Y. R. K., Dedzo, G. K., and Ngameni, E. 2022. Electrochemical Study of Methoxykaolinite Interactions with Cations and Application

- to Trace-Level Detection of Pb (II) in Various Aqueous Media. *Clays and Clay Minerals* 70: 405–416.
- Nothnagel, E. A., and Zitter, R. N. 1976. The pH dependence of the ultraviolet and visible absorption and the resonance Raman spectra of 4-nitro-1, 2-benzenediol in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* 80: 722–727.
- de Oliveira, C. R. S., Batistella, M. A., de Souza, A. A. U., and Ulson, S. M. de A. G. 2021. Synthesis of superacid sulfated TiO₂ prepared by sol-gel method and its use as a titania precursor in obtaining a kaolinite/TiO₂ nano-hybrid composite. *Powder Technology* 381: 366–380.
- Pandey, S., and Mishra, S. B. 2014. Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydrate polymers* 113: 525–531.
- Perret, J.-L. 1982. observées au microscope électronique à balayage. *Bonn. zool. Beitr* 33: 343-348.
- Pham, L. Q., Sohn, J. H., Kim, C. W., Park, J. H., Kang, H. S., Lee, B. C., and Kang, Y. S. 2012. Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 365: 103–109.
- Pouretedal, H. R., and Keshavarz, M. H. 2011. Prediction of toxicity of nitroaromatic compounds through their molecular structures. *Journal of the Iranian Chemical Society* 8: 78–89.
- Qu, G., Cheng, J., Wei, J., Yu, T., Ding, W., and Luan, H. 2011. Synthesis, characterization and surface properties of series sulfobetaine surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* 14: 31–35.
- Reddy, G. B., Ramakrishna, D., Madhusudhan, A., Ayodhya, D., Venkatesham, M., and Veerabhadram, G. 2015. Catalytic Reduction of p-Nitrophenol and Hexacyanoferrate (III) by Borohydride Using Green Synthesized Gold Nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society* 62: 420–428.

- Rouessac, F., and Rouessac, A. 2022. Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques. John Wiley & Sons 3: 365-431.
- Schroeder, P. A., and Erickson, G. 2014. Kaolin: From ancient porcelains to nanocomposites. *Elements* 10, 177–182.
- Self, J., Hall, D. S., Madec, L and Dahn, J. R. 2015. The role of prop-1-ene-1, 3-sultone as an additive in lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* 298: 369–378.
- Shao, G. N., Engole, M., Imran, S. M., Jeon, S. J., and Kim, H. T. 2015. Sol–gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: effect of the preparation method and their photocatalytic properties. *Applied Surface Science* 331: 98–107.
- Shnoudeh, A. J., Hamad, I., Abdo, R. W., Qadumii, L., Jaber, A. Y., Surchi, H. S., and Alkelany, S. Z. 2019. Synthesis, characterization, and applications of metal nanoparticles. *Biomaterials and bionanotechnology*.12: 527-612.
- Siddique, S., and Chow, J. C. 2020. Gold nanoparticles for drug delivery and cancer therapy. *Applied Sciences* 10: 1-21.
- Sing, K. S. 2004. Characterization of porous materials: past, present and future. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241: 3–7.
- Sun, T., Y. Zhang, S., Pang, B., Hyun, D. C., Yang, M., and Xia, Y. 2021. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. *Nanomaterials and Neoplasms*:1: 31–142.
- Švancara, I., Vytrás, K., Kalcher, K., Walcarius, A., and Wang, J. 2009. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 21: 7–28.
- Ta, E., and Detellier, C. 2005. Interlamellar grafting of polyols in kaolinite. *Clay Science* 12: 38–46.

- Tang, H., Su, Y., Zhang, B., Lee, A. F., Isaacs, M. A., Wilson, K., Li, L. 2017. Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances* 3: 1-8.
- Tao, R., Ma, X., Wei, X., Jin, Y., Qiu, L., and Zhang, W. 2020. Porous organic polymer material supported palladium nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* 8: 17360–17391.
- Tchakouté, H. K., and Rüscher, C. H. 2017. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study. *Applied Clay Science* 140: 81–87.
- Tchakoute, H. K., Rüscher, C. H., Djobo, J. Y., Kenne, B. B. D., and Njopwouo, D. 2015. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Applied Clay Science* 107: 188–194.
- Tchoumene, R. 2022. Nouvelles kaolinite-Nanohybride obtenues par intercalation du méthyl viologène et de la 1,2,4-triazole dans la méthoxy-kaolinite : applications environnementales. Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé1, Cameroun.
- Tchoumene, R., Dedzo, G. K., and Ngameni, E. 2022. Intercalation of 1, 2, 4-triazole in methanol modified-kaolinite: Application for copper corrosion inhibition in concentrated sodium chloride aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry* 311: 103-123.
- Tchoumene, R., Dedzo, G.K., and Ngameni, E. 2018. Preparation of methyl viologen-kaolinite intercalation compound: controlled release and electrochemical applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* 10: 34534–34542.
- Theron, J., Eugene Cloete, T and de Kwaadsteniet. M. 2010. Current molecular and emerging nanobiotechnology approaches for the detection of microbial pathogens. *Critical Reviews in Microbiology* 36: 318–339.
- Tiwari, J., Tarale, P., Sivanesan, S., and Bafana, A. 2019. Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. *Environmental Science and Pollution Research* 26: 28650–28667.

- Tonle, I. K., Diaco, T., Ngameni, E and Detellier, C. 2007. Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors. *Chemistry of Materials* 19: 6629–6636.
- Tonle, I. K., Letaief, S., Ngameni, E and Detellier, C. 2009. Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier. *Journal of Materials Chemistry* 19: 5996–6003.
- Tunney, J. J., and Detellier, C. 1993. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. *Chemistry of Materials* 5: 747–748.
- Uemura, T., Ohba, M and Kitagawa, S. 2004. Size and surface effects of Prussian blue nanoparticles protected by organic polymers. *Inorganic Chemistry* 43: 7339–7345.
- Varade, D., and Haraguchi, K. 2013. Synthesis of highly active and thermally stable nanostructured Pt/clay materials by clay-mediated in situ reduction. *Langmuir* 29: 1977–1984.
- Wada, K. 1961. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 46: 78–91.
- Weiss, A. 1961. Eine Schichteinschlussverbindung von kaolinit mit Harnstoff. *Angewandte Chemie* 73: 736–736.
- Wilson, M. J. 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay minerals* 34: 7–25.
- Wu, X.-Q., Wu, X.-W., Huang, Q., Shen, J.-S., and Zhang, H.-W. 2015. In situ synthesized gold nanoparticles in hydrogels for catalytic reduction of nitroaromatic compounds. *Applied Surface Science* 331: 210–218.
- Wu, X.-Q., Wu, X.-W., Shen, J.-S., and Zhang, H.-W., 2014. In situ formed metal nanoparticle systems for catalytic reduction of nitroaromatic compounds. *RSC Advances* 4: 49287–49294.
- Yadav, R., Dwivedi, S., Kumar, S., and Chaudhury, A. 2010. Trends and perspectives of biosensors for food and environmental virology. *Food and Environmental Virology* 2: 53–63.

- Yaqoob, A. A., Ahmad, H., Parveen, T., Ahmad, A., Oves, M., Ismail, I. M., Qari, H. A. 2020. Recent advances in metal decorated nanomaterials and their various biological applications: A review. *Frontiers in chemistry* 8: 341-364.
- Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J., and Chen, T. 2009. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166: 821–829.
- Zhang, L., Wang, C., Yan, Z., Wu, X., Wang, Y., Meng, D., and Xie, H. 2013. Kaolinite nanomaterial: intercalation of 1-butyl-3-methylimidazolium bromine in a methanol–kaolinite pre-intercalate. *Applied Clay Science* 86: 106–110.
- Zhu, H., Ke, X., Yang, X., Sarina, S., and Liu, H. 2010. Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light. *Angewandte Chemie International Edition* 49: 9657–9661.
- Zhu, H., Zhang, C and Yin, Y. 2004. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth* 270: 722–728.
- Zuo, X., Xu, M., Li, W., Su, D., and Liu, J. 2006. Electrochemical reduction of 1, 3-propane sultone on graphite electrodes and its application in Li-ion batteries. *Electrochemical and Solid-state Letters* 9: A196-A199.

Listes de communications et articles scientifiques tirées de ce travail

➤ Communications scientifiques

Raïssa Siegnin, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni, Sulfonation de l'espace interfoliaire de la kaolinite, 11^{ième} édition de la journée de chimie analytique (JCA), (2022) Université de Yaoundé1 Cameroun.

Raïssa Siegnin, Cyril Djoko Mbiagaing, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni Synthèse d'un catalyseur à base de nanoparticules de cuivre sur une kaolinite fonctionnalisée: Application à la réduction catalytique de quelques composés nitroaromatiques, 12^{ième} édition de la Journée de Chimie Analytique (JCA), (2024) Université de Dschang Cameroun.

➤ Articles scientifiques

Raïssa Siegnin, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni. Sulfonation of the interlayer surface of Kaolinite Applied Clay Science 226 (2022) 106570.

Raïssa Siegnin, Cyril Djoko Mbiagaing, Liva Dzene, Loïc Vidal, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni. Copper-based nanoparticles supported on functionalized kaolinite for catalytic reduction of nitroaromatic compounds. Applied Clay Science 258 (2024) 107DZO493.



Sulfonation of the interlayer surface of kaolinite

Raissa Siegnin, Gustave Kenne Dedzo^{*}, Emmanuel Ngameni

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1, B.P. 812, Yaoundé, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:
Kaolinite
Sulfonation
Intercalation
Cation exchanger
Methylene blue

ABSTRACT

The interlayer surface of kaolinite was functionalized with sulfonic acid groups through the grafting of propane sultone. The presence of the modifier was confirmed by the increase of the d_{001} -value from 7.1 Å (starting kaolinite) to 12.3 Å. The formation of stable Al-O-C bond following the ring-opening reaction of the cyclic sultone was confirmed both by the ^{13}C NMR and FTIR characterizations. After a full washing of the modified material with water, the clay mineral appears as functionalized flat particles with thicknesses not exceeding 0.02 μm. This was the consequence of the delamination, due to the ionization of the grafted sulfonic acid groups in water, followed by a substantial decrease of the interlayer cohesive force. The nanohybrid material with structural formula determined from the thermo gravimetric analysis, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.77}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})_{0.23}$, was tested as adsorbent for methylene blue, a cationic dye. The amount adsorbed was at least two times higher compared to pristine kaolinite ($76.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ instead of $32.9 \mu\text{mol g}^{-1}$). This performance was less important than expected because the dye was adsorbed as trimer (according to the UV-Vis analysis of the aqueous suspension of the modified clay in dye solution), a too bulky configuration to fit in the interlayer space of the modified kaolinite.

1. Introduction

Kaolinite is certainly one of the most widely used clay mineral in industries (paints, paper, bricks, ceramics, ...) (Bundy and Ishley, 1991; Murray, 2000; Murray and Kogel, 2005; Rissa et al., 2006; Detellier, 2018). Hundreds of tons of kaolinite are indeed produced annually from kaolin deposits. However, this material is less valuable compared to other used clay minerals because of the few transformations it undergoes before use. These limited transformations are linked to the structure and the chemical composition of kaolinite that render the modification at molecular level particularly difficult. Kaolinite is a dioctahedral layered 1:1 clay mineral. The individual layer is a superposition of a silicon tetrahedral sheet and an aluminum octahedral sheet. This elementary layer displays a basal siloxane surface, bearing a partial negative charge and a basal aluminol surface bearing a partial positive charge. The stacking of these layers facilitated by their dipolar nature, yields book-like structures that can contain more than hundred elementary layers. In the interlayer space, a siloxane basal surface faced the aluminol basal surface, creating a dense network of interlayer hydrogen bonds and strong dipolar type interactions. These forces ensure a strong cohesion of the layered structure (Brigatti et al., 2013; Detellier and Schoonheydt, 2014).

Despite the poor reactivity of this clay mineral because of minor layer charge, negligible specific surface area and the non-swelling character, some compounds were successfully intercalated directly (DMSO, urea, NMF, ...) or indirectly (ionic liquids, amines, alcohols, ...) in the interlayer space (Wada, 1961; Weiss, 1961; Elbokl and Detellier, 2006; Letaief et al., 2008; Lagaly et al., 2013; Matusik et al., 2013; Matusik and Matykovska, 2014; Fafard and Detellier, 2015; Albach et al., 2020). These materials are unfortunately poorly useful since guest compounds easily de-intercalate during applications. The successful grafting of functional compounds in the interlayer surface yields more robust materials that were applied in several domains (Tunney and Detellier, 1993; Itagaki and Kuroda, 2003; Letaief and Detellier, 2007; Tonle et al., 2007; de Faria et al., 2011; Hirsemann et al., 2011; Matusik and Bajda, 2013; Dedzo and Detellier, 2016; Dedzo and Detellier, 2018; Nguelo et al., 2018; Tchoumene et al., 2018). These include, catalysis, electrochemical sensors, adsorbents, nanocarriers for slow release purpose amongst other.

The grafting of cations on the interlayer surface of kaolinite was successfully achieved in recent years by reacting kaolinite with selected ionic liquids. Structurally, these ionic liquids were made of functional and reactive organic cations (alkyl ammonium, imidazolium and pyridinium) and inorganic anions (chloride, iodide and bromide). The

^{*} Corresponding author.

E-mail address: kennegusto@yahoo.fr (G.K. Dedzo).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106570>

Received 21 March 2022; Received in revised form 16 May 2022; Accepted 19 May 2022

Available online 26 May 2022

0169-1317/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

resulting materials were excellent anionic exchangers and were applied for the encapsulation of anions (Dedzo, 2019; Dedzo and Detellier, 2018). To the best of our knowledge, no work reporting the grafting of an anionic compound in the interlayer space of kaolinite has been published so far. Such functionalization is expected to provide permanent negative charges on the elementary layer of kaolinite and thus an increase of its cation exchange capacity. The resulted modified kaolinite could then be applied in domains usually reserved for clay minerals that displayed high cation exchange capacity such as smectites. Sulfonation is the strategy generally used to graft anionic groups onto functional material (Kučera and Jančář, 1998; Wu et al., 2007; Khomein et al., 2021). The main strategy consists to perform a chemical reaction between a material bearing aromatic functionality (such as activated carbons and aromatic polymers) with a concentrated sulfuric acid solution (Corrêa et al., 2020; Mateo et al., 2020; Chong et al., 2021). Such experimental conditions are not suitable for clay minerals because of the lack of the aromatic functionalities and their poor stability in concentrated acid medium. The use of sultones represents a milder approach recently experienced for the sulfonation of smectites (Kim et al., 2006; Kim et al., 2010; Fatyeyeva et al., 2011). This approach could be extended to kaolinite, taking advantage of the abundant interlayer aluminol functions capable to react with a sultone to yield the corresponding sulfonic acid as depicted in Scheme 1.

In the present work, sulfonic acid groups were grafted into the interlayer space of kaolinite in order to increase the negative charge of the layers. For this to be achieved, the clay mineral was reacted with propane sultone using a kaolinite dimethyl sulfoxide (DMSO) pre-intercalated as the starting material. The resulting modified clay mineral was fully characterized (XRD, TGA ^{13}C and ^{29}Si solid state NMR and FTIR) to highlight the functionalization. The cationic exchange capacity of the material was exploited for the adsorption of methylene blue, used here as a model cationic compound.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

Kaolinite sample (KGa-1b) was obtained from the Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA). The fine fraction of this clay mineral ($< 2 \mu\text{m}$) used in the present study was collected by sedimentation. 1,3-propane sultone (PS) (98%) and Methylene Blue hydrate (MB) ($\geq 97.0\%$) were purchased from Sigma-Aldrich. All other chemicals (Dimethyl sulfoxide (DMSO) and methanol) were of analytical grade.

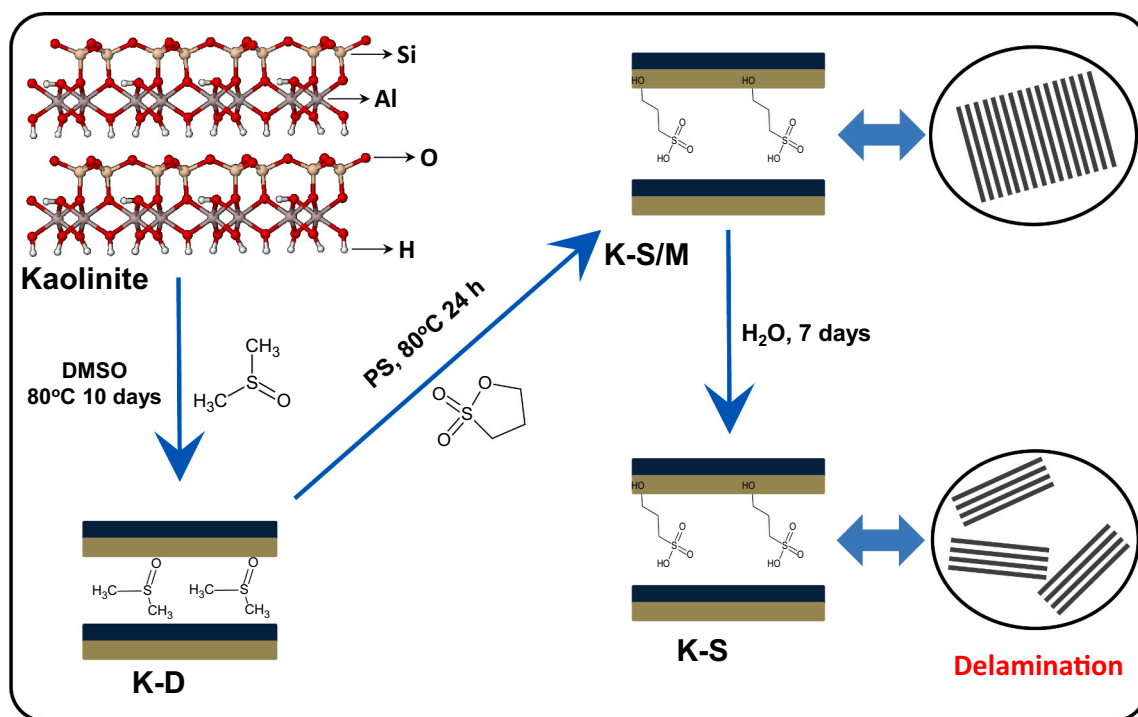
2.2. Kaolinite modification

DMSO modified kaolinite (K—D) was prepared following the method described in the literature (Letaief and detellier, 2009; Dedzo et al., 2017). PS modified kaolinite (summarized in Scheme 1) was obtained by mixing in a round bottom flask, 1.8 g of K—D with 5 g of PS and stirred under nitrogen gaz at 80°C for 1 day. The solid was washed by centrifugation with methanol ($10 \text{ mL} \times 4$) and dried overnight in an oven at 50°C . The obtained solid was named K-S/M. 1.5 g of K-S/M was dispersed in 200 mL of deionized water and vigorously stirred with a magnetic bar for 7 days. The solid was recovered by centrifugation, washed with deionized water ($10 \text{ mL} \times 4$) and dried overnight in an oven at 50°C . The PS functionalized kaolinite and fully washed with water was named K—S. Attempts to use butane sultone instead of propane sultone yielded unsatisfactory results.

2.3. Characterization

Powder XRD patterns of the materials at different stages of the modification were recorded on a Rigaku Ultima IV diffractometer. The Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) generated with a generator operating with a voltage of 45 kV and a current of 40 mA was used for data acquisition. The patterns were recorded using a receiving slit size of 0.1 mm, a step size of 0.02° (2θ) and a scan step time of 1 s.

Solid-states ^{13}C NMR CP/MAS and ^{29}Si NMR CP/MAS spectra were



Scheme 1. Structure of kaolinite and experimental procedure for the sulfonation of the interlayer surface of kaolinite.

collected on a Bruker AVANCE 200 spectrometer, operating at a spinning rate of 4.5 kHz.

Thermal gravimetric analyses (TGA) were recorded using a TA instrument Q5000 under air flow (25 mL min^{-1}) at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Fourier Transformed Infrared (FTIR) spectroscopy was recorded on an Alpha spectrometer from Bruker Optics equipped with a DTGS detector. Individual spectrum recorded in transmission mode, using KBr pellets, represents the mean value of 40 consecutive scans with a resolution of 4 cm^{-1} .

Scanning electron microscope (SEM) images were taken on a JEOL JSM-7500F FESEM in low secondary electron imaging (LEI) mode with a 1.5 kV acceleration voltage.

UV-Vis spectra of methylene blue-kaolinite suspensions prepared in $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ quartz cuvette were recorded on a GENESYS 10S Thermo Scientific spectrophotometer with a resolution of 1 nm.

Point of zero charge (PZC) was determined based on a method reported in the literature (Nanseu-Njiki et al., 2010). A series of vials containing 10 mL of 0.1 M NaNO_3 at pH ranging between 2 and 11 were prepared. These initial pHs (pH_i) were monitored using a pH-meter and decimolar solutions of sodium hydroxide or nitric acid were used to adjust the pH of the solution at a given pH value. 5 mg of kaolinite or K-S were added in these vials, sealed hermetically and stirred for 24 h. The vials were left for decantation for another 24 h and the pHs of the supernatants (named pH_f) recorded. The PZC represents the intercept of the curve $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ with the abscissa.

For the acid-base titration of the material, 10 mg of kaolinite or K-S was dispersed in 50 mL of $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$ and vigorously stirred for 24 h. The solution was separated by centrifugation (at 6500 rpm) and a volume of 10 mL titrated by a standard HCl solution ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$), monitored by a pH-meter. The volume of acid at equivalence was compared to that of the control (prepared with the same volume of sodium hydroxide but without the clay mineral) and the difference used to determine the amount of acid sites present in the clay mineral. In the case of pristine kaolinite, this difference was not significant while appreciable variation was observed in the case of K-S.

2.4. Methylene blue adsorption experiments

2.5 mg of material (Kaolinite or K-S) was introduced into a vial containing 5 mL of MB solution of known concentration (ranging between $1 \text{ } \mu\text{M}$ and $150 \text{ } \mu\text{M}$). The vials were sealed and stirred (200 rpm) for 24 h. After sedimentation, the UV-Vis spectra of the supernatants were recorded between 400 nm and 800 nm. The absorbance at 662 nm were used (via a calibration curve) to determine the residual MB concentrations after adsorption.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. XRD

Multiple synthetic pathways were first considered for the grafting of PS onto kaolinite. Most of them showed unsatisfactory results, including the direct reaction between pristine kaolinite and PS. The intercalation occurred when DMSO modified kaolinite (K-D) was used as the starting material. Propane sultone also acts as solvent during the synthesis in order to increase the probability of intercalation in the interlayer space of kaolinite. Similar strategy was used in the literature for the grafting of ionic liquids on the interlayer surface of kaolinite (Letaief and Detellier, 2009; Dedzo et al., 2017; Dedzo and Detellier, 2018).

The XRD pattern of raw kaolinite and DMSO-intercalated kaolinite are presented in Fig. 1. This figure displayed the characteristic peaks of these materials abundantly reported in the literature (Letaief and Detellier, 2009; Dedzo and Detellier, 2014). In the particular case of K-DMSO, a very intense 001 reflection associated to a d_{001} -value of $11.1 \text{ } \text{Å}$,

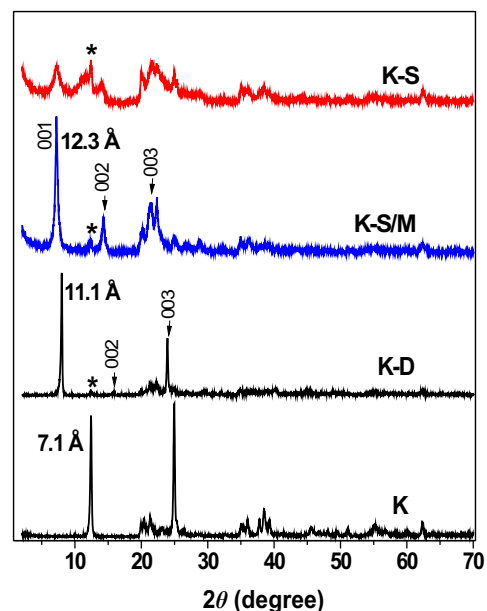


Fig. 1. XRD patterns of kaolinite and modified kaolinite at different stages of the synthesis.

due to the intercalation of DMSO molecules in the interlayer space of kaolinite was observed. The reflections associated to the 002 and 003 planes were also present, and indicate the excellent stacking of the modified layers along the c-axis. The small peak at 2θ 12.5° (representing the d_{001} -value of pristine kaolinite), was present and was characteristic of traces of residual unreacted kaolinite.

After reaction with PS and washing with methanol, the 001 reflection shifted towards lower angles. This corresponds to a displacement of the d_{001} from $11.1 \text{ } \text{Å}$ to $12.3 \text{ } \text{Å}$. This suggests the intercalation of PS in the interlayer space of kaolinite. Considering the larger size of the PS compared to DMSO, a host-guest displacement that occur during the intercalation process was expected to result in an increase of the layer to layer separation. This intercalation was certainly facilitated by the high polarity of PS. This polarity favors strong interactions with the functionalities present in the interlayer space of kaolinite. On the other hand, the polar character of the elementary layer of kaolinite also favors the intercalation of PS. The results obtained also showed that the nano-hybrid material displayed high stability as even the washing procedure with methanol (a compound that easily intercalates in the kaolinite interlayer space) was not able to displace the intercalated propane sultone from the interlayer space.

After suspending the modified material in deionized water for 7 days, the obtained material (K-S) still showed a d_{001} -value of $12.3 \text{ } \text{Å}$, although the peak was far less intense and broad. However, the other peaks present on the pattern remained unchanged before and after the dispersion in water. The persistence of d_{001} -value at $12.3 \text{ } \text{Å}$ despite intensive washing in water was a proof that PS was effectively grafted onto the interlayer surfaces. Indeed, the water test is usually used to assess the grafting of a molecule in the interlayer space of kaolinite (Letaief and Detellier, 2009; Dedzo and Detellier, 2018). In the case of a non-effective grafting, the polar and abundant water molecules should easily displace the intercalated compounds. This would promote the collapse of the expanded layers, leading to the complete recovery of the starting mineral with a d_{001} -value of $7.1 \text{ } \text{Å}$. The decrease of intensity and the broadening of the 001 peak were certainly due to the decrease of the number of layers stacked along the c-axis. Similar behavior (but less pronounced) was observed in the case of methanol-grafted kaolinite (methoxykaolinite) and was explained by the decrease of the number of layers of the clay mineral per particle following the grafting of methanol

into the interlayer space of kaolinite (Tchoumene et al., 2018). In other word, the washing with water causes delamination of the nanohybrid kaolinite.

3.1.2. ^{13}C NMR

Fig. 2 present the ^{13}C NMR spectra of K-S/M and K-S. For comparison purposes, the solid state ^{13}C NMR spectrum of PS was recorded at similar experimental conditions.

The ^{13}C NMR spectrum of PS presents 3 peaks of equal intensities, assigned to the three carbon atoms of the organic molecule. The peak at 71.7 ppm was assigned to the carbon directly linked to the oxygen atom (O-CH₂-). The carbon at 45.7 ppm was directly linked to the sulfur atom (S-CH₂-). The last one at 24.8 ppm was located between the two first carbon atoms (-CH₂-CH₂-CH₂-).

After intercalation and washing with methanol, the spectrum still showed three distinct peaks. The carbon directly bounded to the oxygen appears at the same chemical shift value while the two other were displaced towards lower chemical shifts (42.6 ppm instead of 45.7 ppm and 22.5 ppm instead of 24.8 ppm). These displacements indicate a less significant de-shielding of these carbon atoms following intercalation. This phenomenon can be attributed to the ring opening after reaction with kaolinite. The spectrum of K-S/M also showed a less intense peak at 39 ppm, assigned to trace amounts of the DMSO still present in the interlayer space of the modified clay mineral. During PS intercalation, DMSO was not completely replaced by the guest compound. On the other hand, the peak associated to methanol (expected around 50 ppm) was not present in the spectrum. This is the proof that washing the material with methanol did not result in an intercalation or grafting of this alcohol in the interlayer space of the kaolinite.

Full washing of K-S/M with water showed only minor effect on the ^{13}C NMR spectrum. The peaks remain at their positions, indicating that the washing with water does not displace the intercalated compound as already confirmed by the XRD analysis. Moreover, no structural modification of the grafted compound was observed following the water washing process. The disappearance of the peak at 39 ppm was also noticed. This indicates that washing with water was efficient to remove

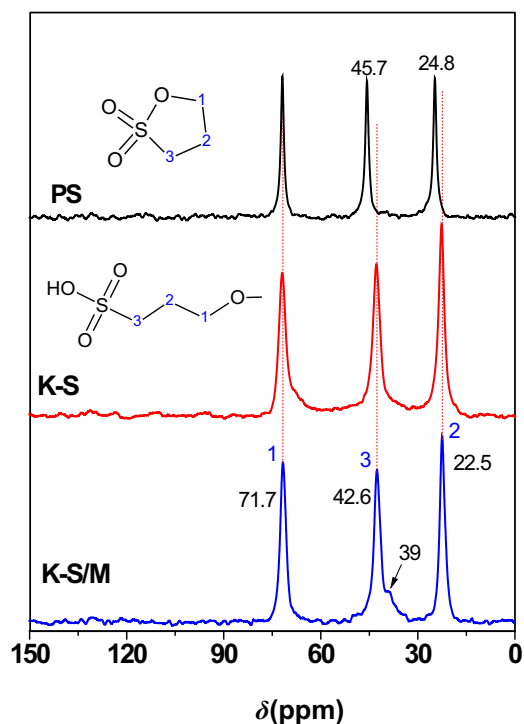


Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of PS and PS modified kaolinite after washing with methanol (K-S/M) and with water for 7 days (K-S).

any traces of DMSO trapped in the interlayer space. Thus, the ^{13}C NMR spectra tend to confirm the hypothesis of the ring opening grafting of PS in the interlayer space of kaolinite.

3.1.3. FTIR

The FTIR spectra of the materials were recorded and presented in Fig. 3. Notable differences were observed on the characteristic bands of kaolinite after reaction with propane sultone. For more clarity, three main domains of the spectra were considered (Figs. 3 (A, B and C)).

In the wave number ranging between 3800 cm^{-1} and 3500 cm^{-1} , there were significant variations on the 4 bands assigned to the stretching vibrations of the O-H bonds of kaolinite (Madejová and Komadel, 2001). After intercalation of PS and washing with methanol, a slight shift of the band assigned to the interlayer O-H oriented parallel to the (a,b) plane from 3695 cm^{-1} to 3689 cm^{-1} was observed. In addition, a shoulder appeared at 3718 cm^{-1} , indicating certainly the presence of a new vibration mode of this O-H group. The presence of this new vibration mode is unusual because intercalation is not expected to have an effect on this OH group that does not interact with intercalated compounds or the adjacent siloxane surface (Dedzo et al., 2017). The band associated to the internal OH (located between the octahedral and tetrahedral sheets) remains at the same position (3620 cm^{-1}). This was not surprising as this OH group does not point directly into the interlayer space. The presence of a new sharp and intense band at 3633 cm^{-1} was particularly significant. This band was assigned to the strong interactions between the intercalated compound and the two interlayer OH groups whose orientation allows interactions with the adjacent siloxane layer. After washing the material with water (K-S), the spectrum showed few changes. The disappearance of the shoulder at 3718 cm^{-1} and the presence of a new band at 3600 cm^{-1} were observed. These changes clearly indicate that washing with water causes some structural reorganization in the interlayer space. This induced the modification of the type interactions between the intercalated compound and the aluminol groups.

In the domain ranging between 3100 cm^{-1} to 2700 cm^{-1} , PS presents 6 bands (3029 cm^{-1} , 3005 cm^{-1} , 2973 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} and 2849 cm^{-1}) assigned to the stretching vibrations of the C-H bonds. After intercalation of PS, the bands at 3005 cm^{-1} and 2973 cm^{-1} disappeared and were replaced by two new bands at 2982 cm^{-1} and 2961 cm^{-1} . Thus, the intercalation of PS modifies the vibrational frequencies of the C-H bonds. This could be due to interactions with the functionalities of the interlayer space or to the ring opening of PS following the breaking the O-S(O)₂ bond. On the other hand, after washing with water, the intensities of the bands were less important, certainly because of the extraction of some intercalated compounds during the washing process. This extraction could explain the slight modifications of the O-H vibration bands observed in the wave number domain ranging between 3800 cm^{-1} and 3500 cm^{-1} after water washing.

In the wave number range 1500 cm^{-1} to 700 cm^{-1} , the presence of numerous bands both in the spectrum of PS and those of K-S/M and K-S were noticed. These once again confirmed the presence of organic molecules intercalated in the kaolinite interlayer. The particular bands at 777 cm^{-1} and 1344 cm^{-1} associated to the bending vibration of S-O-C bond were present on the spectrum of PS and absent on those of the modified materials. This is the proof that the intercalation of PS was followed by a ring opening to yield the corresponding sulfonic acid as depicted in Scheme 1. Numerous changes of the vibration modes of Si-O-Si (in the range 1160 cm^{-1} to 1000 cm^{-1}) also confirm the presence of PS in the interlayer space of kaolinite. These modifications were due to the interactions of the siloxane surfaces with the guest compounds and the reduction of the strength of the interlayer hydrogen bonding interaction consecutive to the increase of the layer to layer separation.

3.1.4. TGA

Fig. 4 represent the TGA traces and derivative curves of kaolinite and modified kaolinite samples at different stages of the modification.

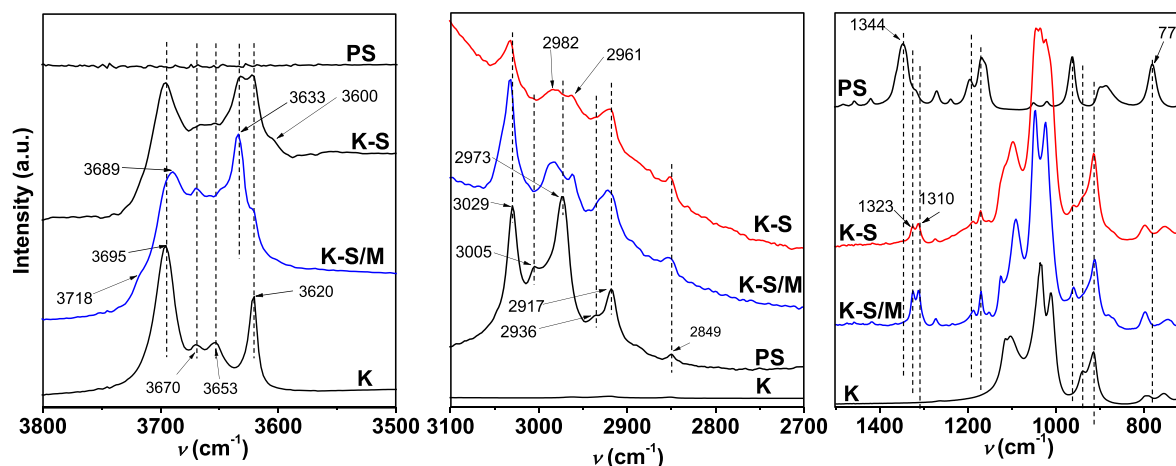


Fig. 3. FTIR spectra (wave number ranges 3800 cm^{-1} to 3500 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} to 2700 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} to 700 cm^{-1}) of kaolinite (K), PS and PS modified kaolinite after washing with methanol (K-S/M) and with water for 7 days (K-S).

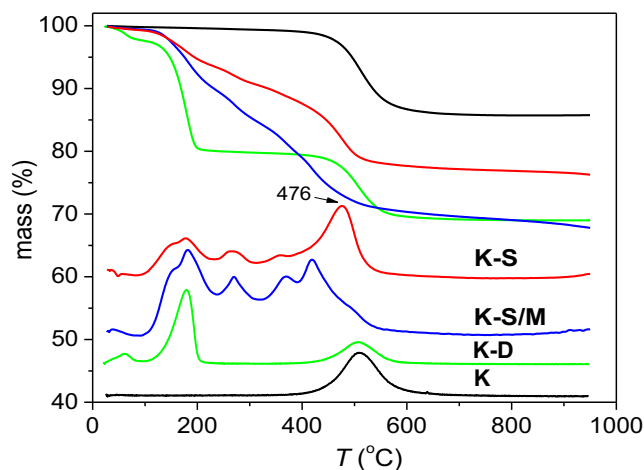


Fig. 4. TGA traces and derivative curves of kaolinite and modified kaolinite samples at different stages of the modification.

TGA traces of kaolinite and DMSO modified kaolinite (K-D) were similar to related results found in the literature. In the case of kaolinite, there was a single and significant mass loss at $510\text{ }^{\circ}\text{C}$, reflecting the transformation of the clay mineral into metakaolinite following a dehydroxylation process. In the case of K-D, in addition to the mass loss due to dehydroxylation, two other thermal events were observed. The first around $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ was assigned to the loss of physisorbed water molecules while the second at $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ was assigned to the single step departure of intercalated DMSO.

The TGA traces of K-S/M and K-S showed numerous consecutive thermal events in the temperature range $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, due to the loss of the grafted compound. The intense peak at $476\text{ }^{\circ}\text{C}$ on the derivative curve of K-S was due to kaolinite dehydroxylation. This significant shift to lower temperature compared to the dehydroxylation temperature of the pristine clay mineral, confirm the grafting of PS in the interlayer space of kaolinite. It is common to find similar behavior in kaolinite derivatives obtained by the grafting organic molecules in the interlayer space. This strategy is also an easy method to confirm the grafting of a compound in the interlayer space of kaolinite (Letaief and Detellier, 2011).

At $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, the total mass loss of K-S/M (32.2%) was higher compared to that of K-S (23.73%). This confirmed that the washing procedure in water promotes the removal of ungrafted organic moieties, including DMSO as indicated by ^{13}C NMR analysis. Based on these mass losses and

considering that the remaining compound at this step is metakaolinite, the amount of organic compound initially present on the material was estimated. A value of 10.76 g of PS per 100 g of hybrid material was obtained for K-S. Assuming that the compound was grafted to yield propane sulfonic acid functionality, a half structural formula of kaolinite contain 0.23 grafted propane sulfonic acid. This correspond to the structural formula: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.77}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})_{0.23}$.

3.1.5. ^{29}Si NMR

The chemical environment around the silicon was scrutinized by recording the ^{29}Si NMR spectra (Fig. 5).

The ^{29}Si NMR spectrum of kaolinite showed two peaks with equivalent intensities at -91.0 ppm and -91.5 ppm assigned to the two types of silicon present in this clay mineral (Itagaki and Kuroda, 2003). After intercalation of DMSO, these two peaks remained present but far less intense. They were assigned to the non-intercalated kaolinite fraction already observed on the XRD pattern of K-D at 7.1 \AA . A new intense peak was also observed at -92.7 ppm and assigned to the silicon atoms of the fraction of kaolinite intercalated with DMSO. Thus, by increasing the layer to layer distance, DMSO modifies the chemical environment around the silicon atoms. The presence of only one peak assigned to K-D showed that the intercalation of DMSO tends to render uniform the chemical environment around the silicon atoms of this clay mineral.

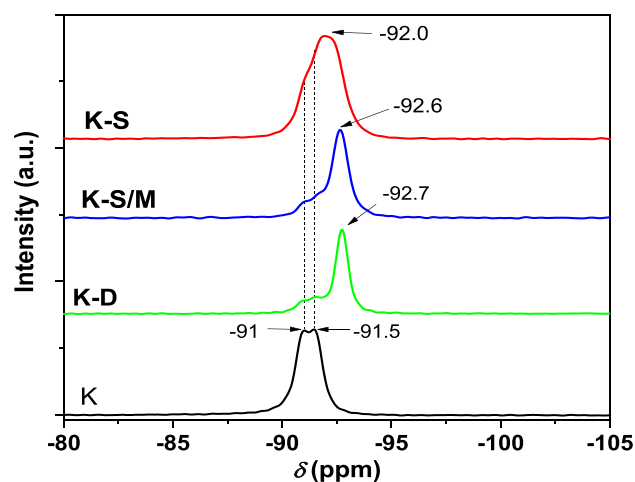


Fig. 5. ^{29}Si NMR spectra of kaolinite, DMSO-modified kaolinite (K-D) and PS modified kaolinite after washing with methanol (K-S/M) and with water for 7 days (K-S).

After PS intercalation and methanol washing, the recorded spectrum was very similar to that of K–D. The residual kaolinite peaks remained at the same position. The intense peak associated to K–S/M was located at -92.6 ppm. This could be explained by the structural similarity between DMSO and PS. After washing with water, this peak was shifted to -92 ppm and becomes broader. This indicates that washing with water not only removes ungrafted compounds, but also causes structural reorganization of intercalated compounds in the interlayer space.

3.1.6. SEM

The SEM image of K–S/M showed the presence of platelets with well-defined shapes (Fig. 6 (A)). By magnifying the clay aggregate (Fig. 6 (B)), particles with a thickness of about 0.15 μm were observed. This was an indication that the intercalation of PS slightly modified the stacking tendency of the clay layers along the c-axis. This result was in agreement with the XRD analysis that showed a sharp and intense 001 peaks on the XRD pattern of K–S/M.

After a full washing of the modified material with water, the clay sample appears as thin particles with poorly defined shapes as shown in Figs. 6 (C). A magnification of this image (Fig. 6 (D)) also shows that the thicknesses of the particles not exceed 0.02 μm . The diffuse shapes of these particles were assigned to the rolling of their edges, as magnified by the red circles in Fig. 6 (D). One can thus conclude that the delamination of the material to form much thicker particles occurred after water washing. Such flat and large particles tend to curve, reminiscent of the formation of tubular structures observed during the complete exfoliation of kaolinite after intercalation of large amines or surfactants molecules (Kuroda et al., 2011). Washing with water therefore creates ideal conditions for delamination of the kaolinite. This phenomenon could be explained by the deprotonation of the grafted sulfonic acid once in contact with water. The sulfonate groups formed thus repel the adjacent siloxane surface having a negative partial charge. This weakens

the interlayer cohesive force. Under these conditions, the mechanical forces resulting from clay dispersion stirring can therefore be sufficient to reduce the thickness of the clay particles.

3.1.7. Acidity of the modified kaolinite

The point of zero charge (PZC) represents the pH of the solution in which the material is dispersed and for which its surface charge is zero. The PZC of K–S was determined and for comparison purposes, the PZC of kaolinite was also estimated using the same experimental procedure.

For pH values below 4.50, kaolinite behaves like a base and reacts with protons, particularly through the negatively charged oxygen atoms located at the edges of the clay layers (Ma and Eggleton, 1999). This was reflected by positive values of ΔpH in this domain. For higher pH values, kaolinite behaves like an acid and releases protons in solution (negative values of ΔpH). 4.50 therefore represent the PZC of kaolinite. This value is close to those reported in the literature (ranging between 4.00 and 5.00) (Ferris and Jepsen, 1975; Zhou and Gunter, 1992; Schroth and Sposito, 1997). In the case of K–S, the PZC was lower (2.75), indicating that K–S contained more available protons compared to kaolinite. This was confirmed by the direct acid-base titration of K–S, which revealed the presence of 0.6 ± 0.2 mmol of H^+ per gram of K–S. These results confirmed the presence of an acid at the surface of the material and were in agreement with the hypothesis of the grafting of propane sulfone on kaolinite as a sulfonic acid.

3.2. Application: methylene blue (MB) adsorption (interactions with MB)

K–S was applied for the adsorption of methylene blue in aqueous solution. The aim was to evaluate the effect of the presence of sulfonic acid groups on cations adsorption. The choice of MB was explained by its cationic nature, in order to favor its adsorption on a material displaying an improved cationic exchange capacity. Fig. 7 (A) presents the

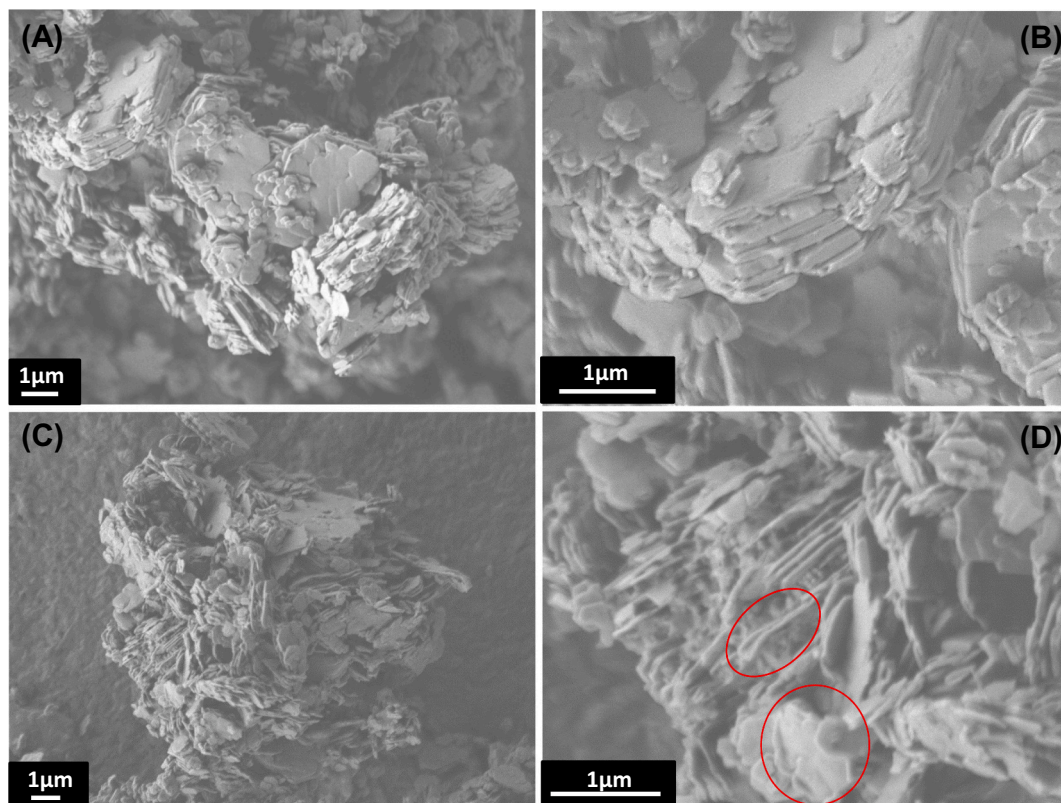


Fig. 6. SEM images at different magnifications of PS modified kaolinite after washing with methanol (A and B) and after full washing with water (C and D). The red circles in (D) indicate the curvature of the borders of thin clay particles. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

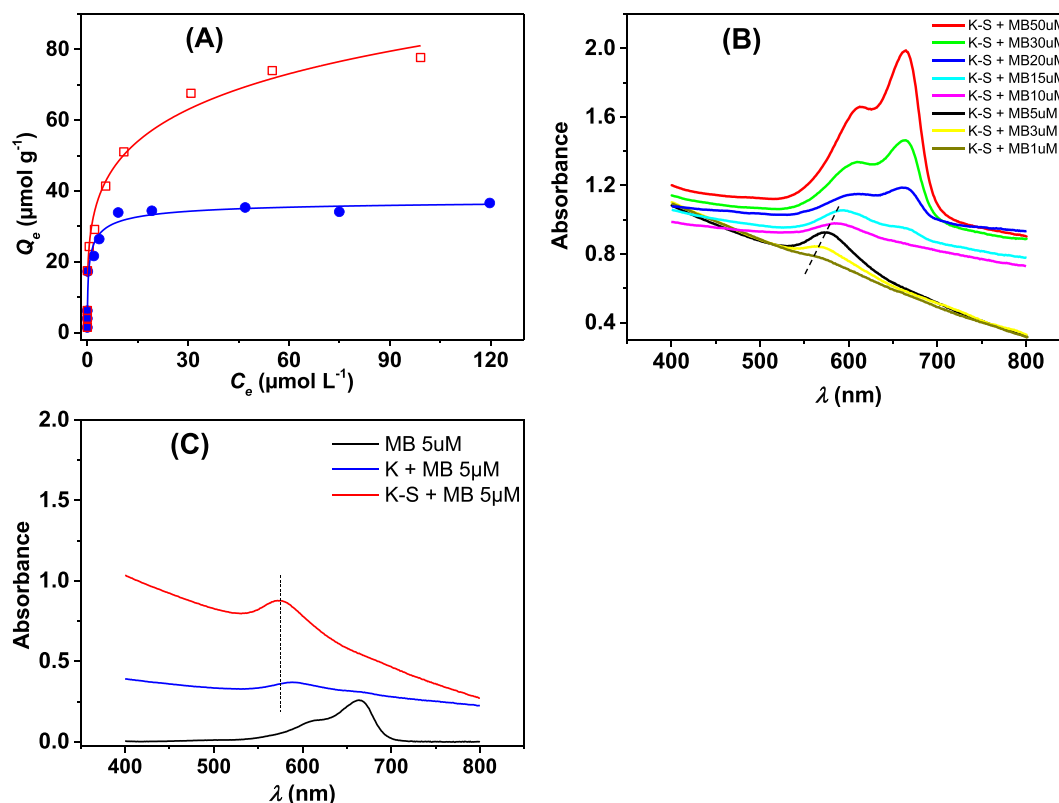


Fig. 7. (A) Adsorption isotherm of MB onto kaolinite (plain blue circles) and K-S (empty red squares). (B) UV-Vis spectra of suspensions of K-S in MB aqueous solutions at equilibrium. (C) Comparison of the UV-Vis spectrum of a 5 μM MB solution with the spectra of a K-S or kaolinite suspension at equilibrium in 5 μM MB aqueous solution. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

adsorption isotherms obtained during the adsorption of MB on K-S and raw kaolinite for comparison purposes.

Kaolinite showed high adsorption ability at low concentration, marked by the complete removal of the dye at initial concentration lower than 10 μM . This indicates the good affinity of this dye for the clay mineral. This affinity reported in the literature was explained by the cation exchange capacity of kaolinite (although low) (Ma and Eggleton, 1999) but also through the van der Waals type interactions between this compound and the surface functionalities of the clay mineral (Ghosh and Bhattacharyya, 2002; Mukherjee et al., 2015). This affinity was however more marked when K-S was used as adsorbent. Complete removal of the dye was indeed observed at initial concentration lower than 20 μM . This enhanced performance was certainly due to the presence of sulfonate groups resulting from the functionalization of the clay material.

As a consequence of this improved adsorption on K-S, the maximum adsorption capacity of kaolinite for MB increased after functionalization with PS (from 10.52 mg g^{-1} to 24.56 mg g^{-1}). However if one considers that the adsorption of MB on kaolinite occurred exclusively on the external surfaces, higher performance was expected if the dye was also adsorbed in the interlayer space of K-S. This is the case of smectites that displayed important adsorption capacities for MB (up to 300 mg g^{-1}) because of the facile intercalation of the cationic dye in the interlayer space (Guiza et al., 2004; Almeida et al., 2009; Şahin et al., 2015). This suggests that despite the increase of the adsorption performance, MB was adsorbed only on the external surfaces of the modified kaolinite. This can be due to some steric consideration, preventing the intercalation of the bulkier MB in the functionalized interlayer space of K-S.

In order to investigate about the strength of the interactions between kaolinite and MB observed during the adsorption experiments, the UV-Vis spectra of the dispersions (clay mineral in MB solution) after adsorption were recorded and presented in Fig. 7 (B). The spectra of the K-S dispersions characterized by an almost complete adsorption of MB

(1 μM to 10 μM) showed only one adsorption band in the visible region (at a wavelength below 600 nm), instead of 2 bands at 662 nm and 615 nm for an aqueous solution of MB. Moreover, this band was shifted to higher wavelengths (from 565 nm to 591 nm) as the initial MB concentration was increased.

Adsorbed MB thus display different visible spectrum from that of free MB in aqueous solution. This confirmed the strong adsorption of the dye at clay mineral surface as it resulted in a significant modification of electronic transitions within the molecule (Higgins et al., 1996; Kuhn, 2000). Similar behavior was abundantly reported in the literature for MB adsorption onto smectites (Jacobs and Schoonheydt, 1999; Bujdak et al., 2002) and was assigned to the formation of H-aggregates of MB (face to face aggregation). This metachromasy confirmed by spectroscopic measurements was predictable with regard to the violet color of the adsorbed dye (instead of the dark blue color of MB aqueous solution). Thus, the adsorption of the dye on K-S promotes the formation of large aggregates, even at low concentration. This phenomenon could explain the non-adsorption of the dye in the interlayer space of the modified clay mineral. Indeed, these bulky structures cannot easily fit in the interlayer space of K-S.

When the material was no longer capable to remove completely the dye in solution, the spectrum was closer to that of free MB. Similar behavior was observed when unmodified kaolinite is used. Meanwhile, the blue shift of the adsorbed MB was less marked as depicted in Fig. 7 (C). This once again confirms the favorable contribution of the grafted PS on the strong adsorption of MB.

4. Conclusion

The aim of this work was the functionalization of the interlayer surface of a kaolinite clay mineral by sulfonic acid, using propane sulfonate and DMSO modified kaolinite as starting reactants. The success of

the synthesis and the stability of the modified material was fully confirmed by several characterization methods such as XRD, FTIR, TGA, ^{13}C and ^{29}Si NMR. Moreover, because of the facile ionization of the sulfonic acid function in water, SEM images and XRD pattern of fully washed material indicates the delamination of the stacked kaolinite particles. The enhanced cationic exchange property of the nanohybrid material was applied for the adsorption of the cationic methylene blue dye. The limited performances obtained were assigned to the adsorption of the dye molecules as trimer, a structure too bulky to fit in the interlayer space of the modified layered clay mineral.

In the future, thanks to the acidity of the new synthesized material, it could be advantageously used as acid catalyst in organic synthesis (esterification reaction). Application as polymer filler to obtain nafion-kaolinite nanocomposite represents another interesting potential application.

CRedit authorship contribution statement

Raissa Siegnin: Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Gustave Kenne Dedzo:** Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Emmanuel Ngameni:** Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors acknowledge the International Science Program (ISP) – Sweden through funding provided to the African Network of Electro-analytical Chemists (ANEC).

References

- Albach, B., Liz, M.V., Prola, L.D.T., Barbosa, R.V., Campos, R.B., Rampon, D.S., 2020. Eco-friendly mechanochemical intercalation of imidazole into kaolinite. *J. Solid State Chem.* 292, 121649 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121649>.
- Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., Mello, C.A.D., 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Colloid Interface Sci.* 332, 46–53.
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., 2013. Structure and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science*, 5. Elsevier, Amsterdam, pp. 21–81.
- Bujdak, J., Iyi, N., Fujita, T., 2002. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay Miner.* 37, 121–133.
- Bundy, W.M., Ishley, J.N., 1991. Kaolin in paper filling and coating. *Appl. Clay Sci.* 5, 397–420.
- Chong, C.C., Cheng, Y.W., Lam, M.K., Setiabudi, H.D., Vo, D.N., 2021. State-of-the-art of the synthesis and applications of sulfonated carbon-based catalysts for biodiesel production: a review. *Energy Technol.* 9, 2100303.
- Correia, A.P.L., Bastos, R.R.C., Filho, G.N.R., Zamian, J.R., Conceição, L.R.V., 2020. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. *RSC Adv.* 10, 20245–20256.
- de Faria, E.H., Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Calefi, P. S., 2011. New highly luminescent hybrid materials: terbium pyridine picolinate covalently grafted on kaolinite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 1311–1318.
- Dedzo, G.K., 2019. Kaolinite clay mineral reactivity improvement through ionic liquid functionalization. *Isr. J. Chem.* 59, 778–788.
- Dedzo, G.K., Detellier, C., 2014. Intercalation of two phenolic acids in an ionic liquid-kaolinite nanohybrid material and desorption studies. *Appl. Clay Sci.* 97–98, 153–159.
- Dedzo, G.K., Detellier, C., 2016. Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 130, 33–39.
- Dedzo, G.K., Detellier, C., 2018. Clay minerals – ionic liquids nanoarchitectures and applications. *Adv. Funct. Mater.* 1703845.
- Dedzo, G.K., Nguelo, B.B., Tonle, I.K., Ngameni, E., Detellier, C., 2017. Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids. *Appl. Clay Sci.* 143, 445–451.
- Detellier, C., 2018. Functional kaolinite. *Chem. Rec.* 18, 868–877.
- Detellier, C., Schoonheydt, R.A., 2014. From platy kaolinite to nanorolls. *Elements* 10, 201–206.
- Elbokli, T.A., Detellier, C., 2006. Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite. *J. Phys. Chem. Solids* 67, 950–955.
- Fafard, J., Detellier, C., 2015. Intercalation of a block co-polymer in kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 450, 361–365.
- Fatyeyeva, K., Bigarré, J., Blondel, B., Galiano, H., Gaud, D., Lecardeur, M., Poncin-Epaillard, F., 2011. Grafting of p-styrene sulfonate and 1,3-propane sultone onto Laponite for proton exchange membrane fuel cell application. *J. Membr. Sci.* 366, 33–42.
- Ferris, A.P., Jepson, W.B., 1975. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. *J. Colloid Interface Sci.* 51, 245–259.
- Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 20, 295–300.
- Guiza, S., Bagane, M., Al-Soudani, A.H., Ben, A.H., 2004. Adsorption of basic dyes onto natural clay. *Adsorpt. Sci. Technol.* 22, 245–255.
- Higgins, D.A., Reid, P.J., Barbara, P.F., 1996. Structure and exciton dynamics in J-ggregates studied by polarization-dependent near-field scanning optical microscopy. *J. Phys. Chem.* 100, 1174–1180.
- Hirseman, D., Koster, T.K.J., Wack, J., van Wullen, L., Breu, J., Senker, J., 2011. Covalent grafting to μ -hydroxy-capped surfaces? A kaolinite case study. *Chem. Mater.* 23, 3152–3158.
- Itagaki, T., Kuroda, K., 2003. Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification. *J. Mater. Chem.* 13, 1064–1068.
- Jacobs, K.Y., Schoonheydt, R.A., 1999. Spectroscopy of methylene blue-smectite suspension. *J. Colloid Interface Sci.* 220, 103–111.
- Khomeini, P., Ketelaars, W., Lap, T., Liu, G., 2021. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: a review of sulfonation and crosslinking methods. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 137, 110471 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>.
- Kim, Y., Lee, J.S., Rhee, C.H., Kim, H.K., Chang, H., 2006. Montmorillonite functionalized with perfluorinated sulfonic acid for proton-conducting organic-inorganic composite membranes. *J. Power Sources* 162, 180–185.
- Kim, Y., Choi, Y., Kim, H.K., Lee, J.S., 2010. New sulfonic acid moiety grafted on montmorillonite as filler of organic-inorganic composite membrane for non-humidified proton-exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 195, 4653–4659.
- Kučera, F., Jančár, J., 1998. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. *Polym. Eng. Sci.* 38, 783–792.
- Kuhn, H., 2000. π -Electron systems building blocks of supramolecular machines. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 171, 3–12.
- Kuroda, O., Ito, K., Itabashi, K., Kuroda, K., 2011. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27, 2028–2035.
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., 2013. Intercalation reactions of kaolinite. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*, 2nd edition, vol. 5A. Elsevier, Oxford, UK, pp. 435–505.
- Letaief, S., Detellier, C., 2007. Functionalized nanohybrid materials obtained from the interlayer grafting of aminoalcohols on kaolinite. *Chem. Commun.* 2613–2615.
- Letaief, S., Detellier, C., 2009. Functionalization of the interlayer surfaces of kaolinite by alkylammonium groups from ionic liquids. *Clay Clay Miner.* 57, 638–648.
- Letaief, S., Detellier, C., 2011. Application of thermal analysis for the characterisation of intercalated and grafted organo-kaolinite nanohybrid materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* 104, 831–839.
- Letaief, S., Diaco, T., Pell, W., Gorelsky, S.I., Detellier, C., 2008. Ionic conductivity of nanostructured hybrid materials designed from imidazolium ionic liquids and kaolinite. *Chem. Mater.* 20, 7136–7142.
- Ma, C., Eggleton, R.A., 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clay Clay Miner.* 47, 174–180.
- Madejová, J., Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay Clay Miner.* 49, 410–432.
- Mateo, W., Lei, H., Villota, E., Qian, M., Zhao, Y., Huo, E., Zhang, Q., Lin, X., Wang, C., Huang, Z., 2020. Synthesis and characterization of sulfonated activated carbon as a catalyst for bio-jet fuel production from biomass and waste plastics. *Bioresour. Technol.* 297, 122411 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122411>.
- Matusik, J., Bajda, T., 2013. Immobilization and reduction of hexavalent chromium in the interlayer space of positively charged kaolinites. *J. Colloid Interface Sci.* 398, 74–81.
- Matusik, J., Matykovska, L., 2014. Behaviour of kaolinite intercalation compounds with selected ammonium salts in aqueous chromate and arsenate solutions. *J. Mol. Struct.* 1071, 52–59.
- Matusik, J., Klapyta, Z., Olejniczak, Z., 2013. NMR and IR study of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides. *Appl. Clay Sci.* 83–84, 426–432.
- Mukherjee, K., Kedia, A., Rao, K.J., Dhir, S., Paria, S., 2015. Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay-water interface influenced by electrolyte solutions. *RSC Adv.* 5, 30654–30659.
- Murray, H.H., 2000. Traditional and New applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* 17, 207–221.
- Murray, H.H., Kogel, J.E., 2005. Engineered clay products for the paper industry. *Appl. Clay Sci.* 29, 199–206.
- Nanseu-Njiki, C.P., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2010. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (*Triplochiton schleroxylon*) sawdust. *J. Hazard. Mater.* 179, 63–71.
- Nguelo, B.B., Dedzo, G.K., Tonle, I.K., Detellier, C., Ngameni, E., 2018. Sensitive amperometric determination of thiocyanates at ionic liquid nanohybrid kaolinite modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis* 30, 543–550.
- Rissa, K., Lepistö, T., Yrjölä, K., 2006. Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings. *Prog. Org. Coat.* 55, 137–141.

- Şahin, O., Kaya, M., Saka, C., 2015. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. *Appl. Clay Sci.* 116–117, 46–53.
- Schroth, B.K., Sposito, G., 1997. Surface charge properties of kaolinite. *Clay Clay Miner.* 45, 85–91.
- Tchoumene, R., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2018. Preparation of methyl viologen-kaolinite intercalation compound: controlled release and electrochemical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 34534–34542.
- Tonle, I.K., Diaco, T., Ngameni, E., Detellier, C., 2007. Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors. *Chem. Mater.* 19, 6629–6636.
- Tunney, J.J., Detellier, C., 1993. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. *Chem. Mater.* 5, 141–148.
- Wada, K., 1961. Lattice expansion of Kaolin Minerals by Treatment with Potassium Acetate. *Am. Mineral.* 46, 78–91.
- Weiss, A., 1961. Eine Schichteinschlußverbindung von Kaolinit mit Harnstoff. *Angew. Chem.* 73, 736–737.
- Wu, X., He, G., Gu, S., Chen, W., Yao, P., 2007. Sulfonation of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) by heterogeneous method and its potential application on proton exchange membrane (PEM). *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 1002–1009.
- Zhou, Z., Gunter, W.D., 1992. The nature of the surface charge of kaolinite. *Clay Clay Miner.* 40, 365–368.



Research Paper

Copper-based nanoparticles supported on functionalized kaolinite for catalytic reduction of nitroaromatic compounds

Raïssa Siegnin^a, Cyrille Djoko Mbiagaing^a, Liva Dzene^b, Loïc Vidal^b, Gustave Kenne Dedzo^{a,*}, Emmanuel Ngameni^a

^a Laboratory of Electroanalytical Chemistry and Materials Engineering, University of Yaoundé 1, BP 812 Yaoundé, Cameroon

^b Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR 7361, Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Kaolinite
Copper nanoparticles
Catalytic reduction
Nitroaromatic compound

ABSTRACT

A catalyst was synthesized by in situ reduction of Cu(II) ions on kaolinite particles. The clay mineral was modified by grafting propane sultone, to promote the stability of the catalyst and the good distribution of metal particles. Physicochemical characterizations revealed that the abundant synthesized metallic particles (mainly copper(I) oxide (Cu₂O) although metallic copper particles were also present) were of nanometric sizes. The catalyst was successfully applied for the catalytic reduction of three nitroaromatic compounds (4-nitrophenol, 4-chloronitroaniline, and 4-nitrocatechol). The variation of some experimental parameters was performed and marked effects on reaction rates were observed (increase with the catalyst concentration and decrease with the concentration of nitroaromatic compounds). An attempt to elucidate the mechanism of the catalytic reaction revealed that the adsorption of dihydrogen on the metal particles controlled the reaction rate while the adsorption of the nitroaromatic compounds controlled the induction time preceding the reduction reaction.

1. Introduction

Metals usually used for the synthesis of nanoparticles (NPs) dedicated to catalytic applications (Pt, Pd, Au, Ag, etc.), are very expensive and constitute rare resources. Many works are increasingly moving towards the use of less expensive metals such as Ni, Cu and Co among others. Copper represents a good alternative to these expensive metals because numerous studies have demonstrated that it can be used effectively in many catalytic reactions, even as oxides (Cu₂O and CuO) which are more stable under atmospheric conditions compared to zerovalent copper (Ramu et al., 2012; Ahmed et al., 2015; Huang et al., 2015; Gawande et al., 2016). Applications of these NPs are however limited by the high tendency for agglomeration that reduces their effectiveness. The use of capping agents represents a valuable solution to this issue, with however a detrimental effect on catalyst efficiency, due to the loss of reactivity of surface atoms of the NPs (Reier et al., 2012; Ndolomingo et al., 2020; Mastronardi et al., 2022). The difficult quantitative recovery of these metal NPs after use represents another significant issue and prevent their long-time reuse. The use of supports allowing the immobilization of metal NPs, generally provides a satisfactory solution to

these problems. These supports can prevent NPs agglomeration by facilitating their dispersion. The recovery of supported NPs after use is also facilitated by the micrometric size of the support (Ndolomingo et al., 2020). The synthetic materials usually used as NPs support (mesoporous silicas, zeolites, activated carbons and synthetic polymers among others) are most often expensive and their synthesis not always environmentally friendly (Jiang et al., 2005; Peng et al., 2015; Perez-Mayoral et al., 2016). Natural occurring clay minerals such as kaolinite, smectites and sepiolite offered an excellent alternative to these materials, thanks to their availability and their properties, suitable for metal NPs immobilization.

Among these clay minerals, kaolinite is considered as the most abundant. This ubiquitous clay mineral presents the advantage of being ordered and having a practically constant chemical composition (Murray and Kogel, 2005; Detellier and Schoonheydt, 2014; Detellier, 2018). Structurally, it is a 1:1 layered clay mineral with chemical formula Al₂Si₂O₅(OH)₄. Kaolinite results by the superposition of individual layers, themselves made up of one aluminum octahedra sheet linked to one silicon tetrahedra sheet. The scarcity of isomorphic substitutions in octahedral and tetrahedral sites explains the low charge of kaolinite and

* Corresponding author.

E-mail address: kennegusto@yahoo.fr (G.K. Dedzo).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107493>

Received 11 June 2024; Received in revised form 12 July 2024; Accepted 14 July 2024

Available online 24 July 2024

0169-1317/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

minor variation of its chemical composition (Brigatti et al., 2013; Detellier and Schoonheydt, 2014). This clay mineral is however not very reactive because of the dense network of interlayer hydrogen bonds which render intercalation of chemical compounds difficult. It thus results in a high tendency for layers aggregation in book-like structure that explains the poor specific surface area of this clay mineral (Detellier and Schoonheydt, 2014; Ngnie et al., 2018). Despite these limitations, several authors succeeded in kaolinite modification by intercalation (Wada, 1961; Weiss, 1961; Elbokl and Detellier, 2006; Letaief et al., 2008; Matusik et al., 2013; Lagaly et al., 2013; Matusik and Maty-kowska, 2014; Fafard and Detellier, 2015; Albach et al., 2020; Tchoumene et al., 2022) and by the interlayer grafting of some organic compounds (Tunney and Detellier, 1993; Itagaki and Kuroda, 2003; Tonle et al., 2007; Hirsemann et al., 2011; Dedzo and Detellier, 2016; Dedzo et al., 2017; Dedzo and Detellier, 2018; Tchoumene et al., 2018). These achievements increasingly promote the interest of kaolinite for several applications such as adsorbents, electrochemical sensors and reservoir for chemical compounds encapsulation among other (Tonle et al., 2007; Dedzo and Detellier, 2016; Dedzo et al., 2017; Dedzo and Detellier, 2018; Tchoumene et al., 2018). In the case of kaolinite application as support for catalyst (Üzüm et al., 2009; Li et al., 2018; Zyoud et al., 2019; Moyo and Nkambule, 2022; Asmare et al., 2023), the excellent thermal and chemical stability of this clay mineral represents an advantage. The use of kaolinite as nanoparticles support facilitates the recovery of the catalyst at the end of use and prevents agglomeration phenomena that reduce the reactivity and the reusability of these materials. Thus, the use of this natural support generally reduces the costs of catalysts while increasing their reactivity. Furthermore, the prior functionalization of kaolinite was showed to improve its compatibility with metal nanoparticles (Letaief et al., 2011; Ngnie et al., 2016). This lack of compatibility constitutes a major problem encountered in this field, because it is the direct consequence of the loss of reactivity of the catalysts. It was recently shown that the prior functionalization of kaolinite with an ionic liquid strongly improves the stability of supported palladium nanoparticles and the control of their homogeneous distribution and sizes. This naturally resulted in significantly improved performances compared to those obtained on non-functionalized kaolinite (Ngnie et al., 2016).

The efficiency of metal nanoparticles is usually evaluated during the catalytic reduction of nitroaromatic compounds (Dutta and Dutta, 2014; Iihama et al., 2016). Nitroaromatic compounds are structurally characterized by the presence of at least one nitro group as substituent on a benzene ring. These compounds are very important in chemical industries for the synthesis of some pesticides, explosives, dyes and polymers among others (Schmitt et al., 2000; Pehlivan et al., 2010; Tiwari et al., 2019). Because of this massive use, increasing amounts of nitroaromatic compounds are thus discharged intentionally or not into the environment, with serious damages in living organisms (Ju and Parales, 2010; Tiwari et al., 2019). Even powerful reducing compounds such as sodium borohydride are not efficient for nitroaromatic compounds reduction. In presence of some metal or metal oxide nanoparticles, this reduction reaction is possible and become a practical method to easily evaluate the catalytic activity of metal nanoparticles-based catalysts. Another reason explaining the popularity of this reaction for catalytic properties evaluation is the facile implementation of the reaction and the easy and precise monitoring of the progress of the reaction by UV-visible spectroscopy (Herves et al., 2012).

The main objective of the present work is to prepare a catalyst by decorating kaolinite particles with copper nanoparticles. In order to promote the compatibility of metal nanoparticles with the clay mineral, the grafting of an organic compound likely to promote favorable interactions with Cu^{2+} ions, used as nanoparticles precursors is proposed. Kaolinite functionalized with propane sultone recently synthesized (Siegnin et al., 2022), with cationic exchanger properties was used for this purpose. The catalytic properties of this material were evaluated with respect to the reduction of 3 nitroaromatic compounds (4-

nitrophenol (4-NP), 4-chloro-2-nitroaniline (CNA) and 4-nitrocatechol (4-NC)). Investigations were also performed to determine experimental parameters influencing these catalytic reactions in order to shed more light on reaction mechanism.

2. Experimental

2.1. Chemicals

4-Chloro-2-nitroaniline (CNA) (99.0%), 4-nitrophenol (4-NP) (99.5%), 4-nitrocatechol (NC) (97.0%), Sodium borohydride (98.5%) and copper chloride (97%) were obtained from Sigma-Aldrich. All other chemicals (Dimethyl sulfoxide (DMSO), nitric acid, sodium nitrate, ethanol, etc.) were of analytical grade. Aqueous solutions, clay minerals and catalysts suspensions were prepared using deionized water ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-2}$).

2.2. Catalyst synthesis

Kaolinite used in this work was the well crystallized Georgia kaolinite (KGa-1b), obtained from the Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA).

Kaolinite was modified with propane sultone to improve its compatibility with copper (II) ions used as nanoparticles precursor. The sulfonate group formed after reaction of this organic compound with kaolinite, improves cations adsorption by the clay mineral (Siegnin et al., 2022). The synthesis of the organohybrid kaolinite followed the procedure well-described in literature (Siegnin et al., 2022) and is summarized in Scheme 1. Kaolinite was first intercalated by DMSO to expand the clay mineral layers. 1.8 g of DMSO intercalated kaolinite was reacted with 5 g of propane sultone at 80°C for 1 day. The solid was washed with methanol to remove unreacted organic compound and dispersed in 200 mL of deionized water and stirred for 1 day. The material was collected by centrifugation and oven dried at 50°C . The propane sultone modified kaolinite was named K-S.

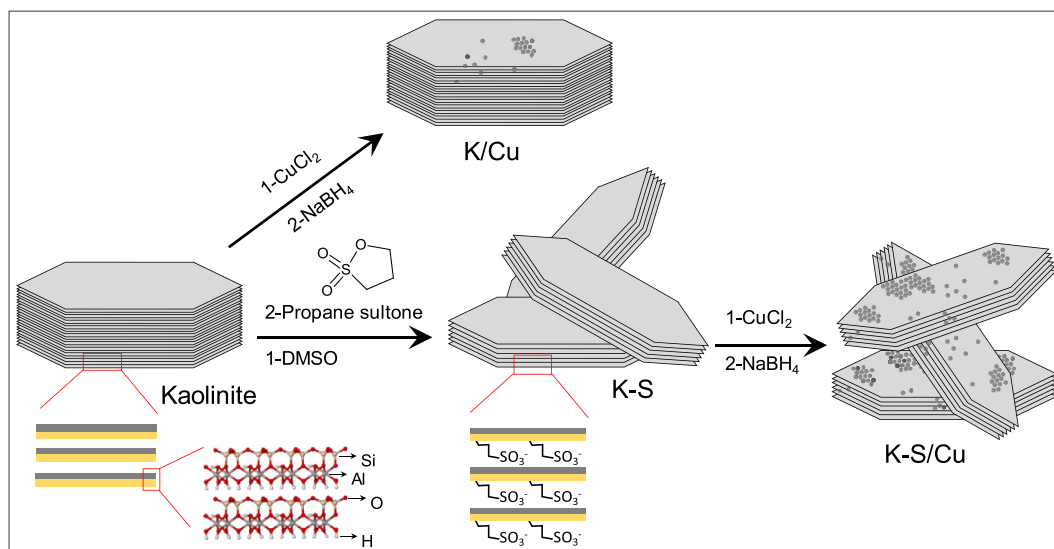
During the synthesis of the copper-based catalyst, 0.4 g of K or K-S was introduced in a round bottom flask containing 80 mL of a 10^{-2} M CuCl_2 (This corresponds to 52.4 mg of copper for 0.4 g of clay (13.10% wt)). The mixture was sonicated for 1 min and stirred using magnetic stirrer for 30 min to improve clay particles dispersion. 10 mL of NaBH_4 0.5 M was added drop by drop in the stirred suspension until a dark coloration appeared. The stirring was maintained for 30 min and the solid recovered by centrifugation and washed with deionized water. The material was dried in the oven at 50°C overnight, grinded and stored in a sealed vial. The catalysts were named K/Cu or K-S/Cu when the starting material was respectively kaolinite or propane sultone modified kaolinite.

2.3. Characterization

XRD measurements on powder samples were recorded at room temperature on a Rigaku Ultima IV diffractometer, with a generator operating at a voltage of 45 kV and a current of 40 mA, using a $\text{Cu-K}\alpha$ radiation at fixed wavelength of 1.54056 \AA . The patterns were recorded using a receiving slit size of 0.1 mm, a step size of 0.02° (2θ) and a scan step time of 1 s.

Transmission electronic microscopy (TEM) and EDX were used to observe the shape of clay mineral particles and dispersion of copper particles on kaolinite. Samples were dispersed in chloroform using ultrasound and deposited on a 400-mesh gold TEM grid. Images were acquired using an ARM200 field emission transmission electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan) operating at 200 kV and equipped with an objective lens corrector. Chemical mapping was performed using energy dispersive X-ray spectroscopy.

Mass percentage of copper in catalysts were determined by



Scheme 1. Synthesis procedures of propane sultone functionalized kaolinite (K-S) and copper based catalyst (K/Cu and K-S/Cu).

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) using a Varian Vista Pro ICP-Emission Spectrometer after mineralization in aqua regia.

Electrochemical characterizations of catalysts were performed at carbon paste electrode (CPE). The typical carbon paste electrode was prepared by mixing in a mortar 60 mg of graphite powder, 30 mg of silicon oil (binder) and 10 mg of catalyst. The paste obtained was packed in a Teflon tube (containing a stainless-steel rod for electrical connexion) and the surface was polished on a paper until a mirror like surface was obtained. The carbon paste electrode obtained was named CPE-K-S/Cu. For comparison purpose, electrodes were prepared using the same procedure, with kaolinite (CPE-K), K-S (CPE-K-S) and K/Cu (CPE-K/Cu) as modifier. The carbon paste electrode was used as working electrode in a standard three electrode cell (Ag/AgCl as reference and platinum wire as counter electrode). The electrodes were connected on a PGSTAT 12 Autolab, from Metrohm, monitored by the GPES (General Purpose Electrochemical System). Multicyclic voltammograms were recorded on the working electrode at 50 mV s^{-1} , in the potential range -0.40 V to 0.25 V .

2.4. Catalytic reduction of nitroaromatic compounds

The experimental procedure for the catalytic reduction of the nitroaromatic compounds was adapted from a method proposed in the literature (Mbiagaing et al., 2022; Dedzo et al., 2016). The suspension of the catalyst (K-S/Cu) was prepared by dispersing 4 mg of the material in 1 mL of deionized water and sonicated for 1 min. Suspensions of K, K-S and K/Cu were also prepared for comparison purpose. 2.5 mL of an aqueous solution of the nitroaromatic compound was introduced into the spectrophotometer quartz cuvette ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$). 20 μL of NaBH_4 0.5 M aqueous solution and known volume of the catalyst suspension were successively added and the mixture carefully homogenized for 15 s using a glass rod. The cuvette was introduced into a UV-Vis spectrophotometer (GENESYS 10S UV-Vis from Thermo scientific) and the absorbance of the solution at fixed wavelength depending on the nitroaromatic compound considered (400 nm for 4-NP, 423 nm for CNA and 426 nm for 4-NC) measured every 5 s. The data obtained were plotted as the residual percentage (P) of the nitroaromatic compound (determined from the initial absorbance (A_0) and at a giving time (A) using Eq. (1)) as a function of the reaction time.

$$P = 100 \frac{A_0}{A} \quad (1)$$

The rate constant was determined by fitting the experimental data with the pseudo-first order model since NaBH_4 was always in excess relatively to the nitroaromatic compounds.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. XRD characterization

The characteristic peaks of kaolinite are displayed on the XRD pattern of Fig. 1. The most intense peaks were assigned to the 001

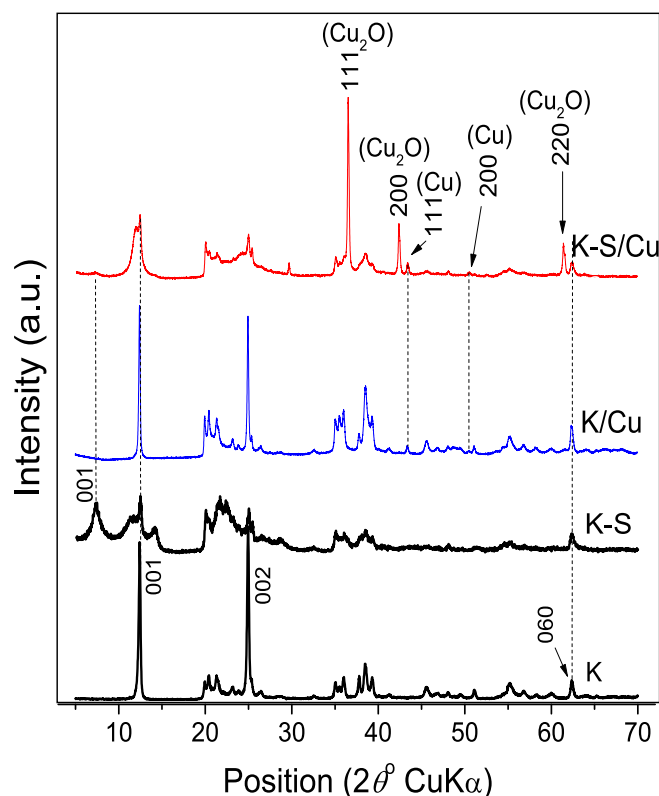


Fig. 1. XRD patterns of clay mineral precursors and catalysts.

reflection at d_{001} -value of 7.1 Å and the 002 reflection at d_{002} -value of 3.5 Å, characterizing the layers stacking along the *c* axis (Dedzo et al., 2012). The peak corresponding to the 060 reflection characteristic of the *a,b* plane appeared at d_{060} -value of 1.5 Å. After functionalization with propane sultone, the 001 reflection was displaced towards smaller angles. This was the consequence of the presence of the organic compound in the interlayer space. The d_{001} -value thus increased from 7.1 Å to 12.2 Å. The poor intensity and the broadening of the peaks assigned to kaolinite layers stacking indicated the delamination of the clay mineral as recently reported (Siegnin et al., 2022).

The XRD pattern of the material obtained after reaction of kaolinite with the copper solution (K/Cu) presented the characteristic peaks of kaolinite with in addition two new peaks assigned to the 111 (at d_{111} -value of 2.1 Å) and 200 (at d_{200} -value of 1.8 Å) reflection planes of copper. Similar result was obtained during the synthesis of copper nanoparticles on kaolinite using a photoreduction strategy (Miyagawa et al., 2016). The composite material obtained from K–S (K-S/Cu) showed a more complex pattern. In addition to the peaks of copper, characteristic and intense peaks of copper(I) oxide (Cu₂O) were present (111 (d_{111} -value of 2.5 Å), 200 (d_{200} -value of 2.13 Å) and 220 (d_{220} -value of 1.51 Å)). Therefore, K-S/Cu contains copper in metallic form and Cu₂O. Moreover, the 001 reflection of K–S was practically no longer visible, certainly due to the improvement of the delamination process during the reaction with the copper solution. The presence of the 060-reflection peak of kaolinite at d_{060} -value of 1.5 Å confirmed that the modification only affected the stacking of kaolinite layers. According to the literature, the reduction of Cu(II) to Cu(0) during the synthesis of nanoparticles in an aerated medium in the presence of kaolinite, presents an intermediate step with the formation of Cu₂O (Miyagawa et al., 2016). The result obtained in the present study can be rationalized by assuming that the grafted organic compound promotes the stability of this intermediate metal oxide.

The total amounts of copper immobilized on kaolinite and K–S were determined by ICPAES analysis of the catalyst. The results obtained showed that the amount of copper (mass percent) in K/Cu and K-S/Cu where $7.23 \pm 0.05\%$ and $10.48 \pm 0.08\%$ respectively. These amounts below the theoretical amount of copper added (13.10%), confirmed the abundance of copper on K-S/Cu compared to K/Cu.

3.1.2. TEM and EDX characterization

Fig. 2 shows the TEM images of the K/Cu and K-S/Cu composite materials. K/Cu appeared as kaolinite platelets on which nanometric-sized particles (between 6 and 8 nm) grouped into small clusters were deposited. In the case of K-S/Cu, the metallic particles were significantly more abundant and of sizes comparable to those observed on K/Cu. The nanoparticles agglomeration observed was certainly the consequence of strong interactions between particles during the synthesis.

The elemental composition determined by EDX confirmed the presence of copper on these materials as shown by the elemental mapping in Fig. 3.

These Figures perfectly indicate the homogeneous distribution of structural aluminum and silicon. These Figures also showed the presence of copper localized in some domains of the clay particles. This confirmed the presence of copper nanoparticles and copper oxides already highlighted by XRD analysis. This distribution unambiguously indicates the high abundance of nanoparticles on K-S/Cu compared to K/Cu confirmed by ICPAES analysis. Fig. 3 also confirmed the non-uniform distribution of copper nanoparticle on the clay mineral surface certainly due to the high tendency to form aggregates.

3.1.3. Electrochemical characterization

Fig. 4a presents the cyclic voltammograms recorded in an acidic medium (NaNO₃ 0.1 M and HNO₃ 0.1 M) on CPE, CPE-K/Cu (10%) and CPE-K-S/Cu (10%). Preliminary experiments performed on these electrodes in a neutral (0.1 M NaNO₃) or alkaline (0.1 M NaNO₃ and 0.1 M NaOH) media yielded flat signals, even after 50 scans. The electrodes were therefore considered inert in this pH range. This was due to the inactivity of Cu₂O and the passivation of copper nanoparticles covered by stable oxides layer in neutral and alkaline media. Indeed, in a neutral or basic aqueous medium, copper is quickly covered by a passive layer formed following the oxidation of this metal (Matangou et al., 2021).

When the signal was recorded on CPE-K-S/Cu(10%) in an acidic electrolytic solution (NaNO₃ 0.1 M and HNO₃ 0.1 M), the first scan, showed a broad reduction peak at -0.1 V, assigned to the reduction of copper(I) (Cu₂O) to Cu(0) following Eq. (2).



During the reverse scan, the intense oxidation peak at 0.1 V was due to Cu(0) and Cu(I) oxidation to copper(II) according to Eq. (3) and Eq.

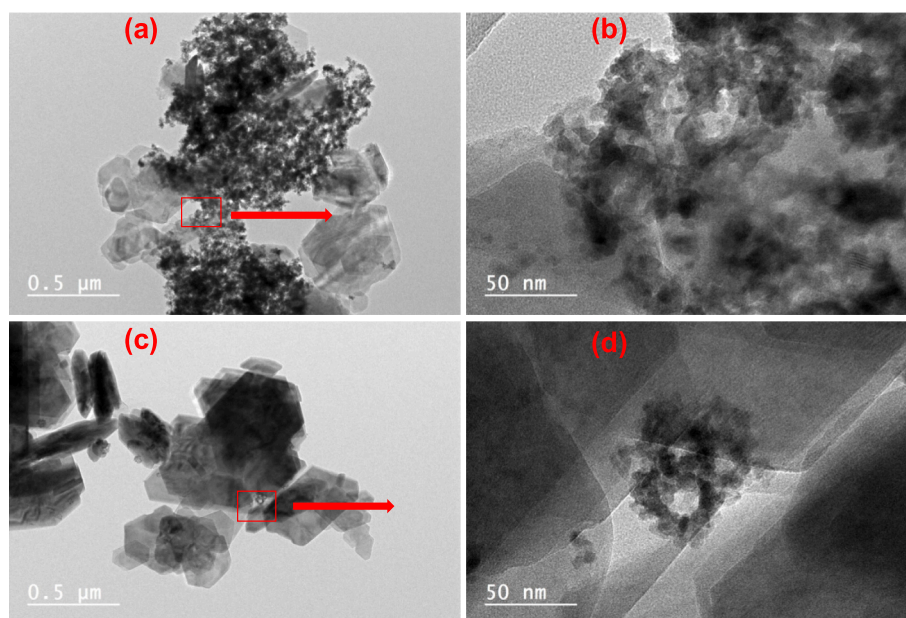


Fig. 2. TEM pictures of K-S/Cu (a, b) and K/Cu (c, d) at different magnifications. The rectangles with red borders represent the highlighted region containing agglomerated nanoparticles. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

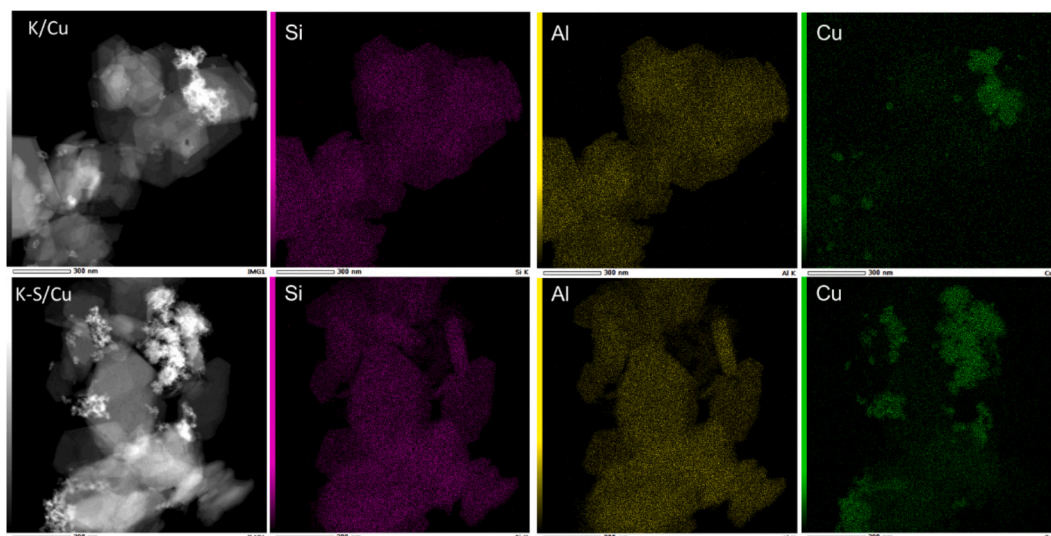


Fig. 3. TEM elemental (Al, Si and Cu) mapping of K/Cu and K-S/Cu.

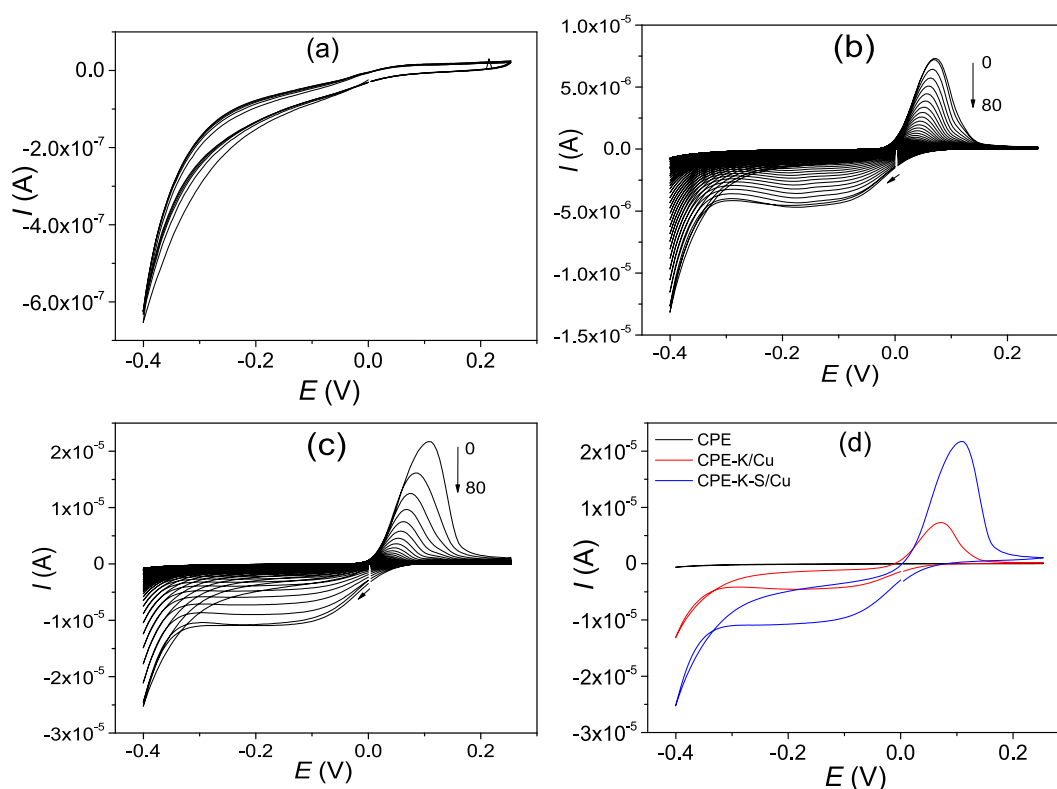


Fig. 4. Multicyclic voltammograms recorded at (a) CPE-K-S/Cu at 50 mV S^{-1} in electrolytic solution containing NaNO_3 0.1 M (b) CPE-K/Cu and (c) CPE-K-S/Cu at 50 mV S^{-1} in electrolytic solution containing NaNO_3 0.1 M and HNO_3 0.1 M. (d) first signals recorded on CPE, CPE -K/Cu and CPE /K-S/Cu.

(4).



The broad shape of this peak was due to the superposition of the two electrochemical transformations.

The electrochemical reactivity of this material in an acidic environment was due to the solubilization of copper oxides in acidic environment (Tchoumene et al., 2022). This solubilization was confirmed by the progressive decrease of peak intensities with the number of scans.

A similar trend was observed at the electrode modified by K/Cu, however with a significantly lower intensity. This result confirmed the TEM analysis, indicating a lower abundance of copper nanoparticles on K, compared to K-S. One can assume that during the synthesis of copper nanoparticles, the presence of grafted organic groups improves compatibility with the metal particles. This improvement could also be due to the presence of delaminated kaolinite particles that increases the available surface for the metal nanoparticles on the organo-inorganic support.

Scheme 1 is a representation of the synthesized materials considering the results of the physicochemical characterizations.

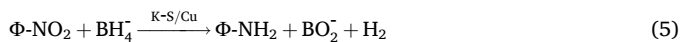
3.2. Application for catalytic reduction of nitroaromatic compounds

Copper supported clay nanocomposites were applied for the catalytic reduction of three nitroaromatic compounds (4-NP, CNA and 4-NC) (structures presented in Eq. (5)).

3.2.1. Evidence of the catalytic reaction

Preliminary experiments were performed to demonstrate the reduction of these compounds catalyzed by metal nanoparticles supported by modified kaolinite. Fig. 5 presents the UV-Vis spectra of the solutions of nitroaromatic compounds recorded consecutively every 2 minutes in the presence of K-S/Cu and excess of NaBH₄.

In the case of 4-NP (Fig. 5a), before adding the catalyst and NaBH₄, the spectrum of 4-NP presents a broad band at 317 nm characteristic of this nitroaromatic compound in aqueous solution. The shoulder at 400 nm was attributed to 4-nitrophenate, due to the partial deprotonation of the phenol group of 4-NP in aqueous solution (pK_a = 7.15). Following the addition of NaBH₄, the band at 317 nm completely disappeared while the one at 400 nm becomes much more intense. This was due to the basicity of NaBH₄ that favors the complete conversion of 4-NP into 4-nitrophenolate. In the presence of the catalyst, the decrease of the intensity of the band at 400 nm was observed, indicating the transformation of 4-nitrophenolate into 4-Aminophenol (4-AP) characterized by the formation of a new band at 298 nm. During the reaction, the nitro group was hydrogenated following the general equation of the reduction of nitroaromatic compounds by the borohydride ions (BH₄⁻) in presence of a catalyst (Eq. (5)).



The plot of the variation of the residual percentage of 4-NP

(calculated from the absorbance at 400 nm) was used for the reduction reaction monitoring (Fig. 5d). During the first 3 min, the decrease of the absorbance at 400 nm was practically not noticeable. During this induction time usually observed during the reduction of 4-NP by NaBH₄ in the presence of metal nanoparticles, the reduction of the compound was not quantitative. This step was followed by a fast decrease of the amount of 4-NP which completely disappears after 18 min.

In the case of CNA, before adding the catalyst, the spectrum presents two intense bands at 278 nm and 423 nm, characteristic of this compound in aqueous solution. In the presence of catalyst, a fast decrease of the intensity of the band at 423 nm was observed, while a new band appeared at 298 nm. According to the literature (Iihama et al., 2016), this new band at 298 nm confirmed the formation of 4-Chloro-1,2-phenylenediamine (CPDA) following the reduction of the CNA according to Eq. (5). On the curve obtained by plotting the residual amount of CNA as a function of reaction time, a less significant induction time was observed, compared to 4-NP (1 min instead of 3 min). The time required for complete reduction was also less important (13 min instead of 18 min).

The spectrum of the 4-NC solution showed two merged bands at 300 nm and 345 nm. In the presence of NaBH₄, the deprotonation of 4-NC occurred and modified the spectrum with the formation of an intense band at 426 nm and a second one at 270 nm. After addition of the catalyst, the progressive disappearance of the band at 426 nm was observed while a new band appeared at 300 nm, reflecting the reduction of 4-NC to 4-amino catechol (4-AC) according to Eq. (5). Compared to the two other nitroaromatic compounds, the catalytic reduction of 4-NC required greater induction time (approximately 5 min) and reaction (20 min).

These results indicated the effectiveness of K-S/Cu for the catalytic reduction of the nitroaromatic compounds investigated. The reaction

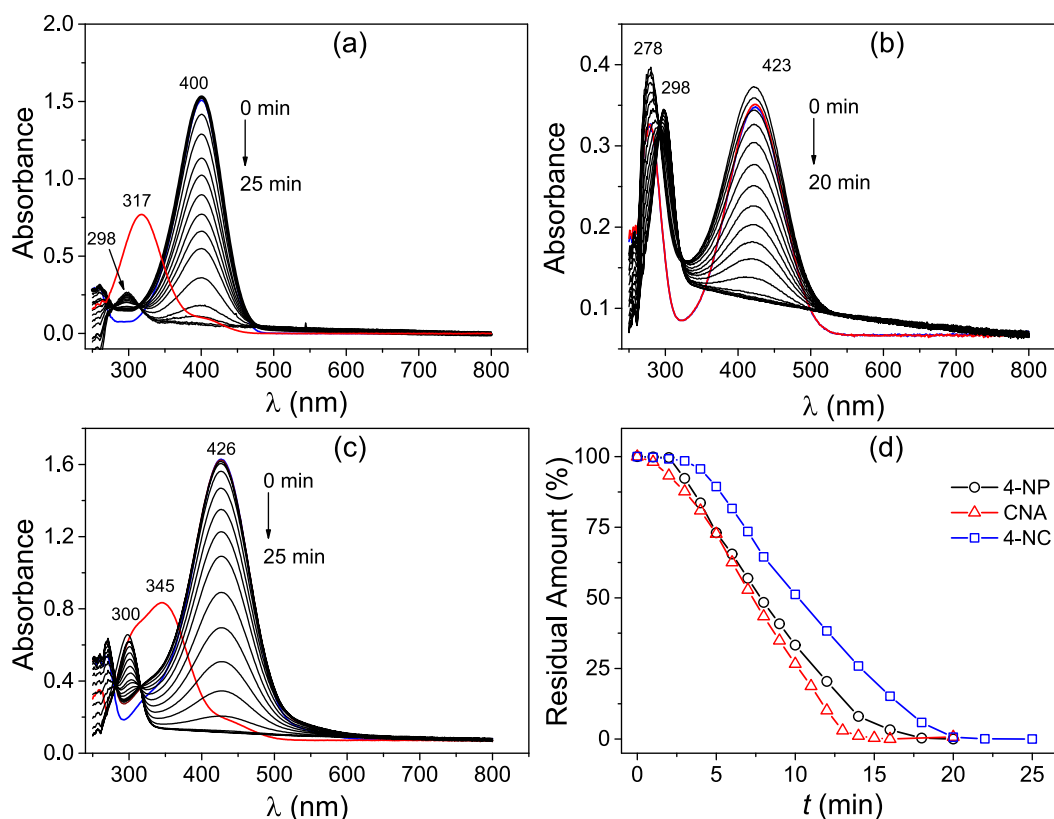


Fig. 5. Successive UV-vis spectra of 0.1 mM of (a) 4-NP, (b) CNA and (c) 4-NC recorded every 2 min in presence of NaBH₄ 4 mM and K-S/Cu 40 mg L⁻¹. Red line, nitroaromatic compound, blue line, as red line after addition of NaBH₄ 4 mM, black lines, as blue line after addition of K-S/Cu 40 mg L⁻¹. (d) remaining percentage of nitroaromatic compounds as a function of time determined from the curves of (a), (b) and (c). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

kinetics was thus dependent on the nitroaromatic compound considered and characterized by different induction and reaction times. In order to confirm the role of metal nanoparticles as the main component of the catalytic reaction, the individual effects of the constituents of the catalyst were evaluated and the results obtained presented in Fig. 6.

It appears from the degradation kinetic curves of the 3 nitroaromatic compounds that taken individually, kaolinite and K-S have no effect on the reduction of the nitroaromatic compounds. Furthermore, the catalyst prepared by reduction of the copper salt on unmodified kaolinite (K/Cu) promotes the reduction of the compounds but remains less effective than K-S/Cu as shown by the induction times two times higher and more important reaction times. These differences in reactivities were certainly due to the abundance of metal nanoparticles on K-S/Cu compared to K/Cu and delamination of K-S as evidenced by the XRD, SEM and TEM/EDX analyses. Thus, the prior functionalization of kaolinite was an essential step to obtain a more efficient catalyst.

3.2.2. Effects of some experimental parameters on the catalytic reaction

The effects of some experimental parameters (catalyst concentration and concentration of nitroaromatic compounds) on the reduction of nitroaromatic compounds were studied to shed more light on the nitroaromatic compounds reduction reaction.

3.2.2.1. Effect of the amount of catalyst. The effect of the amount of catalyst was studied by varying its concentration in the reactive medium while keeping the concentrations of nitroaromatic compound (0.1 mM) and NaBH₄ (4 mM) constant. The values of the rate constants extracted from the curves of variation of the residual compounds as a function of time (Fig. S1) were represented as a function of the catalyst concentration in Fig. 7a.

Overall increase of the rate constant was observed as the catalyst concentration was increased. The rate constants obtained with 4-NP and

4-NC were comparable, although with slightly higher values for 4-NP at high catalyst concentration ($6.05 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $4.31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 4-NP and 4-NC respectively for catalyst concentration of 160 mg L^{-1}). CNA showed the most remarkable rate constants increase as a function of the catalyst concentration (From $0.03 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). For catalyst concentrations above 40 mg L^{-1} , The rate constants were at least two times higher compared to those recorded with 4-NP and 4-NC. For lower concentrations, the opposite was observed. This could be due to the hydrophobicity of CNA which would prevent quantitative adsorption on the catalyst when its concentration was low in solution. On the other hand, higher catalyst concentrations increased the probability to have contact with CNA and thus favor the catalytic reaction. Thus, the larger values of rate constants for high catalyst concentrations would be an indication that the adsorption of nitroaromatic compounds on the material is a determining step in the reduction process.

3.2.2.2. Effect of the concentration of the nitroaromatic compounds. The effect of the concentration of nitroaromatic compounds was also studied by setting the catalyst concentrations at 40 mg L^{-1} and NaBH₄ concentration at 4 mM. From the plot of the evolutions of the residual amounts of the nitroaromatic compounds as a function of the reaction time (Fig. S2), the extracted rate constants were plotted as a function of the concentration of nitroaromatic compound (Fig. 7b). The rate constants decreased when the concentration of nitroaromatic compound were increased. For concentrations below 0.14 mM, CNA presents the highest rate constants (with a maximum of $3.79 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for CNA concentration of 0.04 mM), followed by 4-NP (with a maximum of $3.34 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 4-NP concentration of 0.04 mM). For higher concentrations, CNA showed the slowest reaction rates (rate constant of $0.95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for CNA concentration of 0.16 mM). This result is in agreement with the hydrophobic nature of this compound which at high concentrations certainly undergo intermolecular interactions in solution to the

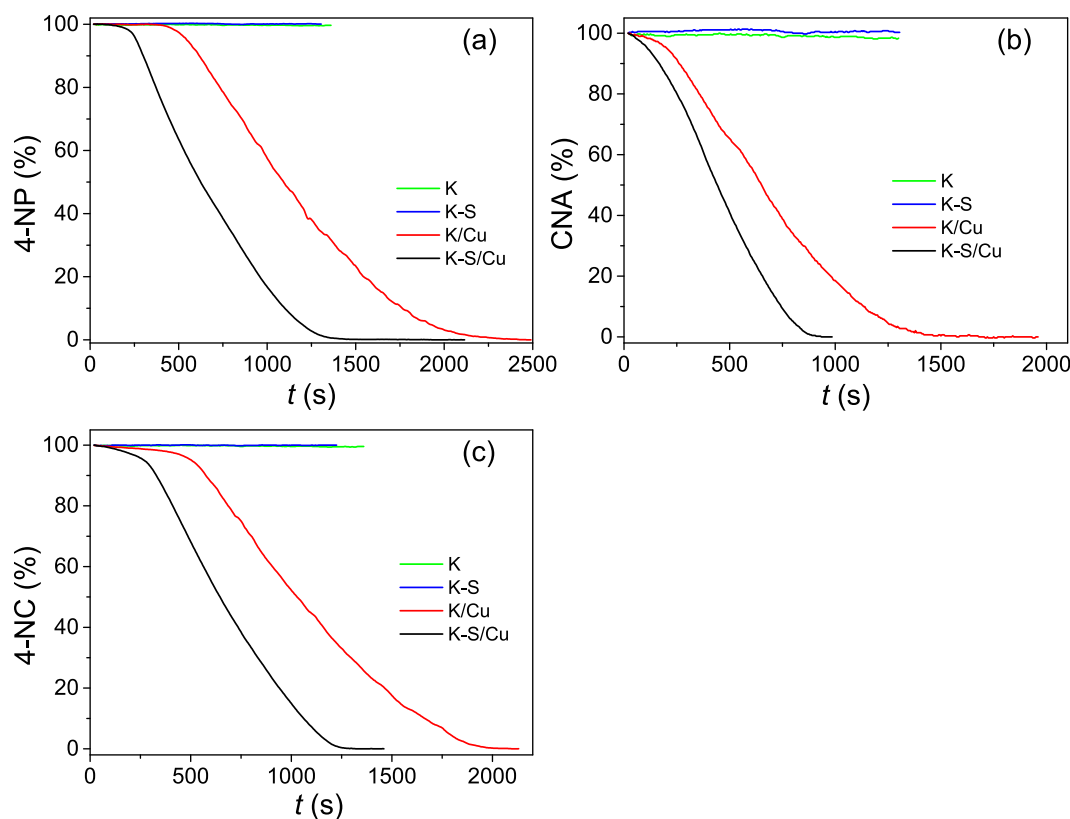


Fig. 6. Contribution of various components of the catalyst on the catalytic reduction of 4-NP (a), CNA (b) and 4-NC (c). The curves were recorded with solutions containing the nitroaromatic compound 0.1 mM, NaBH₄ 4 mM and catalyst (K, K-S, K/Cu or K-S/Cu) 40 mg L^{-1} .

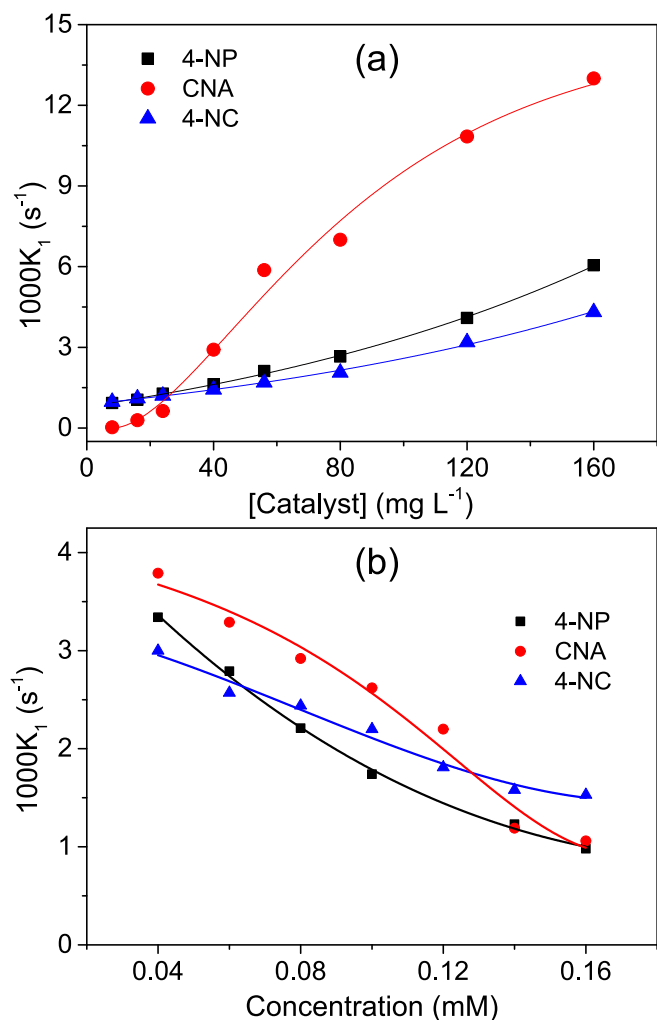


Fig. 7. Variations of the pseudo-first order rate constant as a function of the catalyst (K-S/Cu) (a) and nitroaromatic compound (b).

detriment of adsorption on the catalyst.

The performances of the synthesized catalyst (rate constants) for the catalytic reduction of nitroaromatic compounds were compared with other copper-based catalysts of the literature (Table 1).

The values of the rate constants obtained in the present study were

Table 1

Comparison of the performances of K-S/Cu (rate constants) for the catalytic reduction of nitroaromatic compounds with other copper-based catalysts of the literature.

Copper NPs based catalyst	Compound	K (10 ³ s ⁻¹)	Reference
Cu@Cu ₂ O/MgAlO-rGO	4-NP	55.3	(Dou et al., 2017)
Cu/MCM-41-24	4-NP	109	(Schlichter et al., 2018)
CuO-GO	4-NP	232.5	(Sarkar and Dolui, 2015)
SiO ₂ @Cu ₂ O@TiO ₂	4-NP	25	(Zelekew and Kuo, 2017)
Cu ₂ O@CMK-8	4-NP	5.8	(Rath et al., 2018)
Cu/Attapulgitite	4-NP	36.7	(Chen et al., 2020)
Cu/Montmorillonite	4-NP	88.3	(Wang et al., 2021)
Cu/Montmorillonite	4-NP	41	(Rostami-Vartooni et al., 2015)
Cu ₂ O/Cu/Modified Kaolinite	4-NP	6.05	This work
Cu ₂ O/Cu/Modified Kaolinite	CNA	13.00	This work
Cu ₂ O/Cu/Modified Kaolinite	4-NC	4.31	This work

relatively low, compared to the performances of the catalysts in the literature. These low values could be due to variable experimental conditions applied to obtain the optimal rate constants. The low specific surface area of kaolinite also represents a significant factor likely to explain the performances of the catalyst (Dedzo et al., 2017).

Investigations in order to better understand the mechanism involved during the catalytic reduction of these nitroaromatic compounds on the synthesized catalysts were performed.

3.2.3. Mechanism of the catalytic reaction

To achieve this goal, 4-NP was used as model compounds and the effects of the contact time between the catalyst and the reducing agent (NaBH₄) as well as the contact time between the catalyst and the nitroaromatic compound on the kinetics of the reaction were studied. Fig. 8a showed the curves obtained by varying the contact time between the catalyst and 4-NP before the initiation of the catalytic reaction by adding the reducing agent.

A contact time of 5 min between the catalyst and 4-NP caused a decrease of the induction time and an increase in of the reaction rate as indicated by the shape of the curve and the plot of the variation of the reaction rate as a function of the contact time in the inset of Fig. 8a. For a contact time of 30 min the induction time was equivalent to that of the reaction without contact time. However, the rate of the reaction was two times higher. This result can be rationalized by considering that during the contact time imposed, 4-NP was adsorbed on the catalyst surface and improved the rate of the catalytic reduction. On the other hand, for

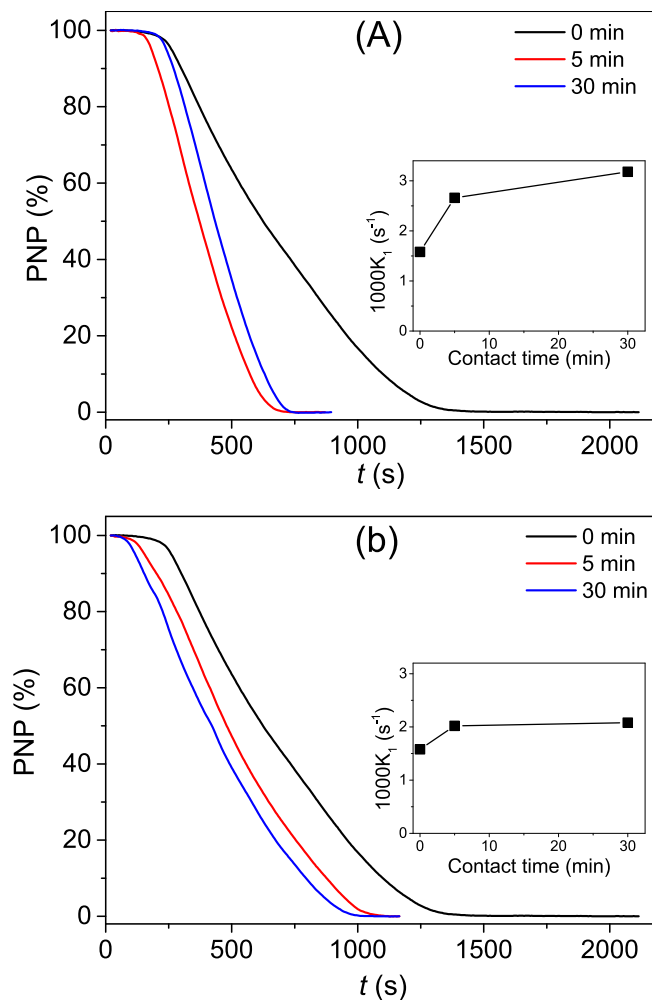


Fig. 8. Effect of the contact times (a) between the catalyst and 4-NP and (b) between the catalyst and NaBH₄ prior to the starting of the catalytic reaction.

important contact time, the strongly adsorbed 4-NP molecules covered the surface of the catalyst and inhibited interactions between the catalyst and the reducer. This explained the increase of the induction time when increasing the contact time from 5 min to 30 min. However, once the process began, the kinetics was very fast because 4-NP was initially present on the surface of the catalyst.

When the contact time between the catalyst and NaBH_4 was considered (Fig. 8b), a remarkable decrease of the induction time was observed with increasing contact time. After 30 min, this induction time was practically no longer perceptible. There was unfortunately almost no effect on the rate of the reaction. Indeed, the rate constants were of the same order of magnitude as that recorded with no contact time (See the Inset of Fig. 8b).

These results indicated that the induction time was essentially controlled by the interactions between the catalyst and the reducing agent. This result is in agreement with certain hypotheses in the literature suggesting that the active reducing agent generated by borohydride was firstly adsorbed on the surface of the metal nanoparticles before reacting with the nitroaromatic compounds. This adsorption activates the reducing agent by increasing its reducing power (Khoai et al., 2014; Farooqi et al., 2015; Naseem et al., 2017). During the catalytic reduction of nitroaromatic compounds by sodium borohydride, it is accepted that hydrogen generated by the reaction between BH_4^- and water molecules is adsorbed onto metal nanoparticles before reacting with the nitroaromatic compound. These results also showed that the rate of the reaction was controlled by the adsorption of the nitroaromatic compound on the surface of the catalyst. Therefore, the catalytic reaction would be heterogeneous and would occur on the surface of the metal nanoparticles in different steps as proposed in Scheme 2.

4. Conclusion

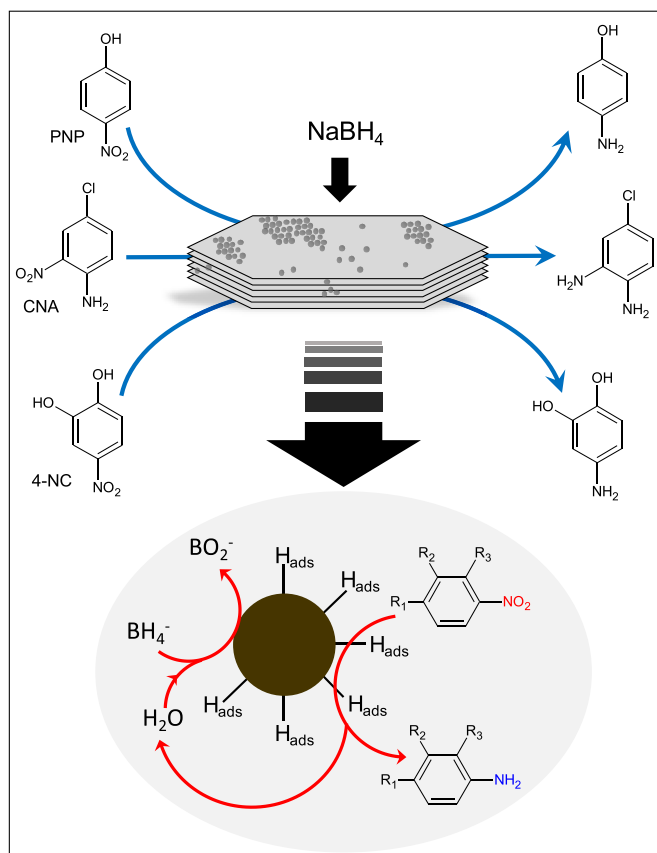
The objective of this work was to prepare a catalyst by deposition of copper nanoparticles on kaolinite particles previously functionalized with sulfonate groups. The results obtained revealed that sulfonate groups interacting strongly with Cu^{2+} ions (used as the nanoparticles precursors) promoted the abundant formation of copper(I) oxide nanoparticles on functionalized kaolinite particles. The partial exfoliation of the clay mineral during functionalization also played a decisive role regarding the abundance and good distribution of metal nanoparticles. The synthesized material showed excellent catalytic properties for the reduction of nitroaromatic compounds in aqueous solution in the presence of sodium borohydride as reducing agent. Some mechanistic investigations showed that the adsorption of dihydrogen on the metal particles controls the induction time preceding the reduction reaction while the adsorption of the nitroaromatic compound controls the reaction rate. This approach could be further explored by analyzing the reaction intermediates by chromatography coupled with a mass spectrometer in order to confirm the proposed mechanism.

CRedit authorship contribution statement

Raïssa Siegnin: Writing – review & editing, Writing – original draft, Formal analysis, Data curation. **Cyrille Djoko Mbiagaing:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Formal analysis, Data curation. **Liva Dzene:** Formal analysis, Data curation. **Loïc Vidal:** Formal analysis, Data curation. **Gustave Kenne Dedzo:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Project administration, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Emmanuel Ngameni:** Writing – review & editing, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.



Scheme 2. Proposed mechanism of the catalytic reduction of the nitroaromatic compounds in presence of synthesized catalyst.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors acknowledge the International Science Program (ISP) – Sweden through funding provided to the African Network of Electro-analytical Chemists (ANEC).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107493>.

References

- Ahmed, A., Elvati, P., Violi, A., 2015. Size-and phase-dependent structure of copper (II) oxide nanoparticles. *RSC Adv.* 5, 35033–35041. <https://doi.org/10.1039/C5RA04276C>.
- Albach, B., Liz, M.V., Prola, L.D.T., Barbosa, R.V., Campos, R.B., Rampon, D.S., 2020. Eco-friendly mechanochemical intercalation of imidazole into kaolinite. *J. Solid State Chem.* 292, 121649 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121649>.
- Asmare, Z.G., Aragaw, B.A., Atlabachew, M., Wubieneh, T.A., 2023. Kaolin-supported silver nanoparticles as an effective catalyst for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *ACS Omega* 8, 480–491. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05265>.
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., 2013. Structure and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science, Volume 5A, Handbook of Clay Science, 2nd edition*. Elsevier, Amsterdam, pp. 21–81.
- Chen, M., Gao, Y., Fu, B., Yang, F., 2020. A tandem adsorption-catalysis strategy for the removal of copper ions and catalytic reduction of 4-nitrophenol. *ACS Omega* 5, 23372–23377. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03329>.
- Dedzo, G.K., Detellier, C., 2016. Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 130, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.010>.

- Dedzo, G.K., Detellier, C., 2018. Clay minerals – ionic liquids, nanoarchitectures, and applications. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1703845. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703845>.
- Dedzo, G.K., Letaief, S., Detellier, C., 2012. Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions. *J. Mater. Chem.* 22, 20593–20601. <https://doi.org/10.1039/C2JM34772E>.
- Dedzo, G.K., Ngnie, G., Detellier, C., 2016. PdNP decoration of halloysite lumen via selective grafting of ionic liquid onto the aluminol surfaces and catalytic application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 4862–4869. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10407>.
- Dedzo, G.K., Nguelo, B.B., Tonle, I.K., Ngameni, E., Detellier, C., 2017. Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids. *Appl. Clay Sci.* 143, 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.019>.
- Detellier, C., 2018. Functional kaolinite. *Chem. Rec.* 18, 868–877. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700072>.
- Detellier, C., Schoonheydt, R.A., 2014. From platy kaolinite to nanorolls. *Elements* 10, 201–206. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.3.201>.
- Dou, L., Wang, Y., Li, Y., Zhang, H., 2017. Novel core–shell-like nanocomposites xCu@Cu₂O/MgAlO-rGO through an in situ self-reduction strategy for highly efficient reduction of 4-nitrophenol. *Dalton Trans.* 46, 15836. <https://doi.org/10.1039/C7DT03276E>.
- Dutta, D., Dutta, D.K., 2014. Selective and efficient hydrogenation of halonitrobenzene catalyzed by clay supported Nio-nanoparticles. *Appl. Catal. A General* 487, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.004>.
- Elbokl, T.A., Detellier, C., 2006. Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite. *J. Phys. Chem. Solids* 67, 950–955. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.008>.
- Fafard, J., Detellier, C., 2015. Intercalation of a block co-polymer in kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 450, 361–365. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.025>.
- Farooqi, Z.H., Naseem, K., Begum, R., Ijaz, A., 2015. Catalytic reduction of 2-nitroaniline in aqueous medium using silver nanoparticles functionalized polymer microgels. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 25, 1554–1568. <https://doi.org/10.1007/s10904-015-0275-5>.
- Gawande, M.B., Goswami, A., Felipin, F.X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., Varma, R.S., 2016. Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis. *Chem. Rev.* 116, 3722–3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>.
- Herves, P., Perez-Lorenzo, M., Liz-Marzan, L.M., Dzubiella, J., Lu, Y., Ballauff, M., 2012. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: Model reactions. *Chem. Soc. Rev.* 41, 5577–5587. <https://doi.org/10.1039/C2CS35029G>.
- Hirseman, D., Köster, T.K.-J., Wack, J., van Wullen, L., Breu, J., Senker, J., 2011. Covalent grafting to μ -hydroxy-capped surfaces a kaolinite case study. *Chem. Mater.* 23, 3152–3158. <https://doi.org/10.1021/cm200235x>.
- Huang, H., Huang, W., Xu, Y., Ye, X., Wu, M., Shao, Q., Ou, G., Peng, Z., Shi, J., Chen, J., Feng, Q., Zan, Y., Huang, H., Hu, P., 2015. Catalytic oxidation of gaseous benzene with ozone over zeolite-supported metal oxide nanoparticles at room temperature. *Catal. Today* 258, 627–633. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.006>.
- Iihama, S., Furukawa, S., Komatsu, T., 2016. Efficient catalytic system for chemoselective hydrogenation of halonitrobenzene to haloaniline using PtZn intermetallic compound. *ACS Catal.* 6, 742–746. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02464>.
- Itagaki, T., Kuroda, K., 2003. Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification. *J. Mater. Chem.* 13, 1064–1068. <https://doi.org/10.1039/B211844K>.
- Jiang, Z.-J., Liu, C.-Y., Sun, L.-W., 2005. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *J. Phys. Chem. B* 109, 1730–1735. <https://doi.org/10.1021/jp046032g>.
- Ju, K., Parales, E.R., 2010. Nitroaromatic compounds, from synthesis to biodegradation. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 74, 250–272. <https://doi.org/10.1128/mmb.00006-10>.
- Khoa, N.T., Kim, S.W., Yoo, D.H., Kim, E.J., Hahn, S.H., 2014. Size-dependent work function and catalytic performance of gold nanoparticles decorated graphene oxide sheets. *Appl. Catal. A* 469, 159–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.046>.
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., 2013. Intercalation reactions of kaolinites. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science, Volume 5A, Handbook of Clay Science*, 2nd edition. Elsevier, Oxford, pp. 435–505.
- Letaief, S., Diaco, T., Pell, W., Gorelsky, S.L., Detellier, C., 2008. Ionic conductivity of nanostructured hybrid materials designed from imidazolium ionic liquids and kaolinite. *Chem. Mater.* 20, 7136–7142. <https://doi.org/10.1021/cm800758c>.
- Letaief, S., Pell, W., Detellier, C., 2011. Deposition of gold nanoparticles on organo-kaolinite — Application in electrocatalysis for carbon monoxide oxidation. *Can. J. Chem.* 89, 845–853. <https://doi.org/10.1139/v11-028>.
- Li, X., Peng, K., Chen, H., Wang, Z., 2018. TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance. *Sci. Rep.* 8, 11663. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29563-8>.
- Mastrorandi, V., Magliocca, E., Gullon, J.S., Brescia, R., Pompa, P.P., Miller, T.S., Moglianetti, M., 2022. Ultrasmall, oating-free, pyramidal platinum nanoparticles for high stability fuel cell oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 36570–36581. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c07738>.
- Matangou, B., Dedzo, G.K., Dzene, L., Nansu-Njiki, C.P., Ngameni, E., 2021. Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition. *Appl. Clay Sci.* 213, 106266. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106266>.
- Matusik, J., Matykowski, L., 2014. Behaviour of kaolinite intercalation compounds with selected ammonium salts in aqueous chromate and arsenate solutions. *J. Mol. Struct.* 1071, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.04.063>.
- Matusik, J., Klapeta, Z., Olejniczak, Z., 2013. NMR and IR study of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides. *Appl. Clay Sci.* 83, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.008>.
- Mbiagaing, C.D., Tagne, A.J., Ngnie, G., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2022. Application of palladium nanoparticle supported organo-kaolinite for 4-chloro-2-nitroaniline catalytic reduction and electrochemical detection. *New J. Chem.* 46, 9767–9774. <https://doi.org/10.1039/D2NJ01453J>.
- Miyagawa, M., Maeda, T., Tokuda, R., Shibusawa, A., Aoki, T., Okumura, K., Tanaka, H., 2016. Precious metal-like oxide-free copper nanoparticles: High oxidation resistance and geometric structure. *RSC Adv.* 6, 104560–104565. <https://doi.org/10.1039/C6RA18076K>.
- Moyo, W., Nkambule, T.T.I., 2022. Green synthesis of kaolin-supported nanoscale zero-valent iron using camellia sinensis extract for effective adsorption of dissolved organic matter: Preparation, adsorption, and Fenton regenerative valorization of “spent” adsorbent. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* 18, 100697. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100697>.
- Murray, H.H., Kogel, J.E., 2005. Engineered clay products for the paper industry. *Appl. Clay Sci.* 29, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.12.005>.
- Naseem, K., Begum, R., Farooqi, Z.H., 2017. Catalytic reduction of 2-nitroaniline: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 6446–6460. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8317-2>.
- Ndolomingo, M.J., Bingwa, N., Meijboom, R., 2020. Review of supported metal nanoparticles: Synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *J. Mater. Sci.* 55, 6195–6241. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>.
- Ngnie, G., Dedzo, G.K., Detellier, C., 2016. Synthesis and catalytic application of palladium nanoparticles supported on kaolinite-based nanohybrid materials. *Dalton Trans.* 45, 9065–9072. <https://doi.org/10.1039/C6DT00982D>.
- Ngnie, G., Baitan, D., Dedzo, G.K., Detellier, C., 2018. Sedimentation of fine particles of kaolinite and polymer-coated kaolinite in cyclohexane: Implications for fines removal from extracted bitumen in non-aqueous processes. *Fuel* 234, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.032>.
- Pehlivan, L., Métay, E., Laval, S., Dayoub, W., Demonchaux, P., Mignani, G., Lemaire, M., 2010. Iron-catalyzed selective reduction of nitro compounds to amines. *Tetrahedron Lett.* 51, 1939–1941. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.01.067>.
- Peng, X., Cheng, K., Kang, J., Gu, B., Yu, X., Zhang, Q., Wang, Y., 2015. Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: Diesel fuel production over mesoporous Zeolite-Y-supported cobalt nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 4553–4556. <https://doi.org/10.1002/anie.201411708>.
- Perez-Mayoral, E., Calvino-Casilda, V., Soriano, E., 2016. Metal-supported carbon-based materials: Opportunities and challenges in the synthesis of valuable products. *Cat. Sci. Technol.* 6, 1265–1291. <https://doi.org/10.1039/C5CY01437A>.
- Ramu, V.G., Bordoloi, A., Nagaiah, T.C., Schuhmann, W., Muhler, M., Cabrele, C., 2012. Copper nanoparticles stabilized on nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient and recyclable catalysts for alkyne/aldehyde/cyclic amine A3-type coupling reactions. *Appl. Catal. A* 431–432, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.019>.
- Rath, P.C., Saikia, D., Mishra, M., Kao, H.-M., 2018. Exceptional catalytic performance of ultrafine Cu₂O nanoparticles confined in cubic mesoporous carbon for 4-nitrophenol reduction. *Appl. Surf. Sci.* 427, 1217–1226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.097>.
- Reier, T., Oezaslan, M., Strasser, P., 2012. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catal.* 2, 1765–1772. <https://doi.org/10.1021/cs3003098>.
- Rostami-Vartooni, A., Alizadeh, M., Bagherzadeh, M., 2015. Green synthesis, characterization and catalytic activity of natural bentonite-supported copper nanoparticles for the solvent-free synthesis of 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles and reduction of 4-nitrophenol. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 2300–2309. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.236>.
- Sarkar, C., Dolui, S.K., 2015. Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol. *RSC Adv.* 5, 60763–60769. <https://doi.org/10.1039/C5RA10551J>.
- Schlichter, S., Rocha, M., Peixoto, A.F., Pires, J., Freire, C., Alvarez, M., 2018. Copper mesoporous materials as highly efficient recyclable catalysts for the reduction of 4-nitrophenol in aqueous media. *Polyhedron* 150, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.037>.
- Schmitt, H., Altenburger, R., Jastorff, B., Schuurmann, G., 2000. Quantitative structure-activity analysis of the algae toxicity of nitroaromatic compounds. *Chem. Res. Toxicol.* 13, 441–450. <https://doi.org/10.1021/tx9901635>.
- Siegnin, R., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2022. Sulfonation of the interlayer surface of kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 226, 106570. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106570>.
- Tchoumene, R., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2018. Preparation of methyl viologen-kaolinite intercalation compound: Controlled release and electrochemical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 34534–34542. <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b13953>.
- Tchoumene, R., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2022. Intercalation of 1,2,4-triazole in methanol modified kaolinite: Application for copper corrosion inhibition in concentrated sodium chloride aqueous solution. *J. Solid State Chem.* 311, 123103. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123103>.
- Tiwari, J., Tarale, P., Sivanesan, S., Bafana, A., 2019. Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 28650–28667. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06043-8>.
- Tonle, I.K., Diaco, T., Ngameni, E., Detellier, C., 2007. Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors. *Chem. Mater.* 19, 6629–6636. <https://doi.org/10.1021/cm702206z>.
- Tunney, J.J., Detellier, C., 1993. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. *Chem. Mater.* 5, 141–148. <https://doi.org/10.1021/cm00030a002>.

- Üzüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Appl. Clay Sci.* 43, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>.
- Wada, K., 1961. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Mineral.* 46, 78–91.
- Wang, F., Pan, F., Li, G., Zhang, P., Wang, N., 2021. Construction of spherical montmorillonite supported Cu-based catalyst doping with a covalent organic framework for 4-nitrophenol removal. *Appl. Clay Sci.* 214, 106278 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106278>.
- Weiss, A., 1961. Eine schichtschlußverbindung von kaolinit mit harnstoff. *Angew. Chem.* 73, 736–737. <https://doi.org/10.1002/ange.19610732205>.
- Zelekew, O.A., Kuo, D.-H., 2017. Facile synthesis of SiO₂@Cu_xO@TiO₂ heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants. *Appl. Surf. Sci.* 393, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.016>.
- Zyoud, A.H., Zubi, A., Zyoud, S.H., Hilal, M.H., Zyoud, S., Qamhieh, N., Hajamohideen, A., Hilal, H.S., 2019. Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: Zero-point charge and pH effects. *Appl. Clay Sci.* 182, 105294 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105294>.