



HAL
open science

Incorporation de nanoparticules métalliques dans une membrane de filtration pour la réduction catalytique de composés organiques

Clélia Emin, Jorge Macanás, Jean-Francois Lahitte

► **To cite this version:**

Clélia Emin, Jorge Macanás, Jean-Francois Lahitte. Incorporation de nanoparticules métalliques dans une membrane de filtration pour la réduction catalytique de composés organiques. *Récents Progrès en Génie des Procédés (Cédérom)*, 2011, 101, pp.1-6. hal-03468993

HAL Id: hal-03468993

<https://hal.science/hal-03468993>

Submitted on 7 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 15634

URL : www.sfgp.asso.fr/publications/collection-recents-progres-en-genie-des-procedes/liste-des-publications/?year=2012

To cite this version : Emin, Clélia and Gu, Yingying and Remigy, Jean-Christophe and Lahitte, Jean-Francois *Réacteur membranaire catalytique appliqué à la dépollution d'effluents*. (2014) Récents Progrès en Génie des Procédés (n° 105). pp. 1-6. ISSN 1775-335X

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Incorporation de nanoparticules métalliques dans une membrane de filtration pour la réduction catalytique de composés organiques

Filtration membrane loaded with metallic nanoparticle for catalytic reduction reaction of organic compounds

Clélia Emin^{a,b}, Jorge Macanás^c, Jean-François Lahitte^{a,b*}

^a Université de Toulouse/INP/UPS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31062 Toulouse cedex 09, France

^b CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31062 Toulouse cedex 09, France

^c Chemical Engineering Department,UPC, C/Colom, 1, Terrassa,08222, Espagne

Résumé

En raison de leurs grandes surfaces spécifiques les nanoparticules métalliques (NPM) possèdent des propriétés physico-chimiques uniques par rapport à la forme macroscopique du même matériau, en particulier en matière de réactivité catalytique. Afin de conserver ces spécificités, il est important de maîtriser leur stabilité en évitant leur agrégation. La synthèse *in situ*, dite inter-matricielle, de NPM au sein d'une matrice polymère permet de les stabiliser sans perte de réactivité tout en conservant leurs propriétés catalytiques élevées. En utilisant cette stratégie de synthèse, nous avons développé des réacteurs membranaires catalytiques (RMC) contenant des NPM permettant ainsi de réaliser une réaction et une séparation lors d'un seul et même procédé. Les performances catalytiques des membranes ainsi obtenues ont été évaluées sur la réaction modèle de réduction du p-nitrophénol en 4-aminophénol par du borohydrure de sodium. Les membranes chargées en NPM de Palladium ont été testées en filtration frontale et ont montré une dégradation complète possible du p-nitrophénol.

Mots-clés : Nanoparticules métalliques, membrane, réduction catalytique

Abstract

Metal Nanoparticles (MNPs) have unique physico-chemical properties advantageous for catalytic applications which differ from bulk material. However, the main drawback of MNPs is their insufficient stability due to a high trend for aggregation. To cope with this inconvenience, the stabilization of MNPs in polymeric matrices has been tested. This procedure is a promising strategy to maintain catalytic properties. The aim of this work is the synthesis of polymer-stabilized MNPs inside functionalized polymeric membranes in order to build catalytic membrane reactors. First, the polymeric support must have functional groups capable to retain nanoparticle precursors (i.e. sulfonic). Then, nanoparticles can grow inside the polymeric matrix by chemical reduction of metal ions. The catalytic performance of developed hollow fibers has been evaluated by using the reduction of nitrophenol to aminophenol by sodium borohydride. Hollow fiber modules with Pd MNPs have been tested in dead-end and cross-flow filtration. Complete nitrophenol degradation is possible depending on operation parameters.

Keys words : Metallic nanoparticle, membrane, catalytic reduction

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : lahitte@chimie.ups-tlse.fr

1. Introduction

La pollution des eaux de surfaces par des micropolluants tels que les composés chlorés ou les perturbateurs endocriniens est un problème majeur de santé publique et environnemental pour bon nombre de régions à travers le monde et appelle des solutions toujours plus performantes. Les méthodes conventionnelles de traitements (adsorption sur charbon actif, stripping à l'air) permettent de retirer en partie ces composés de l'eau sans toutefois les dégrader (Shannon et al. 2008). De récentes publications montrent qu'il est possible, en utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition, d'éliminer complètement les composés chlorés en les convertissant en composés non-chlorés et moins toxiques (Michael S. Wong et al. 2009). L'efficacité des catalyseurs est nettement accrue lorsqu'ils sont à l'état de nanoparticules métalliques (NPM), les NPM possédant des propriétés physico-chimiques uniques par rapport à la forme macroscopique du même matériau (D. Astruc et al. 2005). Néanmoins, en raison de leur grande énergie de surface, le maintien des nanoparticules en suspension au sein d'un réacteur reste un problème critique notamment pour des applications à grande échelle pour des raisons de coût et de rejet dans le milieu naturel. Leur agrégation entraîne une perte de leurs propriétés. L'immobilisation de nanoparticules catalytiques dans une matrice polymère ou dans une membrane polymère permet de maintenir les nanoparticules au sein d'un réacteur tout en conservant leur réactivité. (M.G. Buonomenna et al. 2010).

Le développement des NPM a connu un important essor dans le domaine de la catalyse, ces dernières années (J. Xu et al. 2005 ; D. Dotzauer et al. 2006). Les nanoparticules provenant des métaux du groupe du platine sont connues pour présenter une forte activité catalytique par rapport aux autres métaux (P.B. Kettler et al. 2003), notamment dans les réactions catalytiques hétérogènes. Leur agrégation entraînant une perte de leurs propriétés, il est nécessaire de s'assurer de leur stabilisation afin de contrôler leurs tailles, d'aider leurs solubilisations dans certains solvants et également de les protéger contre le phénomène du mûrissement d'Ostwald (Patricia Ruiz et al). Un moyen pour éviter l'ajout d'additifs (surfactants, polymères...) (A. Mayer et al. 1998) est l'immobilisation de ces particules (J. Xu et al. 2005). Les NPM ont ainsi déjà été immobilisées sur des supports tels que du charbon actif, des zéolites ou encore des membranes polymères (D.Astruc et al. 2005). De nombreuses méthodes, physiques ou chimiques, sont décrites pour la préparation des NPM. La méthode de synthèse inter-matricielle (D.N. Muraviev et al. 2007) développée pour la conception des NPM permet d'obtenir une distribution adéquate aux réductions catalytiques (A. Alonso et al. 2010). Cette technique est basée sur l'utilisation de matrices polymères fonctionnalisées (avec des groupes fonctionnels ionogéniques) ou non fonctionnalisées dans lesquelles un précurseur métallique se fixe sur un site ionique chargé. La réduction de l'ion métal au sein du polymère s'établit par échange ionique. Lorsque les NPM sont piégées dans les matrices polymères, leur agrégation devient restreinte par la réduction de leur mobilité et leurs propriétés sont largement conservées (A.D. Pomogailo et al. 2005).

Bien avant le développement de la nanotechnologie, les réacteurs membranaires à base de fibres creuses ont été développés au début des années 1980. Leur géométrie permet un important rapport surface / volume et facilite ainsi les réactions entre un gaz et un liquide en raison de la grande surface d'échange proposée. Des études récentes ont démontré l'intérêt d'utiliser les fibres creuses comme supports de catalyseur dans les réacteurs membranaires (Ouyang et al. 2010). Dans cette étude, nous avons voulu combiner ces deux progrès scientifiques (nanoparticules catalytiques et réacteurs membranaires) et pour cela, nous avons comparé différents types d'incorporation de nanoparticules et de modification de membranes et les effets qui en résultent concernant l'efficacité catalytique du matériau obtenu. Nous avons développé des membranes catalytiques par la méthode de synthèse inter-matricielle. Les membranes chargées ont été obtenues par modification de surface par photo-greffage UV de groupes fonctionnels capables de retenir des ions métalliques précurseurs.

La capacité catalytique des membranes a été testée pour une réaction modèle : la réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol, réaction fréquemment utilisée en présence de borohydrure de sodium.

2. Expérimental

2.1 Produits chimiques

Les membranes fibres creuses de microfiltration en polyethersulfone ont été achetées chez MEMBRANA, Allemagne (MicroPES). Le p-styrène sulfonate (NaSS), le N-N' méthylène-bis-acrylamide, le chlorure de sodium, le 4-hydroxybenzophenone, le p-nitrophenol, l'acide chlorhydrique, le borohydrure de sodium, le chlorure de tetraamminepalladium(II) monohydrate, le polysulfone et le bleu toluidine-o proviennent d'ALDRICH. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau ultra pure.

2.2 Méthodes Analytiques

La structure des membranes a été caractérisée par un microscope électronique à balayage (MEB, TM-1000 Tabletop Microscope, Hitachi) associé à une analyse dispersive en énergie (EDX). Les nanoparticules ont été observées par un microscope électronique à transmission (MET, JEOL 2011, Jeol Ltd.). Les échantillons de membranes ont été d'abord immobilisés par l'action du polyépoxyde et postérieurement découpés avec l'aide d'un microtome. Le rinçage des fibres après greffage a été suivi par la mesure du carbone organique total (COT, COT-5050A, Shimadzu) et la conversion du p-nitrophénol par un spectromètre UV (Uvi Light XTD5 Secoman, Seli). La quantité de palladium contenue dans les membranes et les filtrats a été mesurée par spectrométrie par torche plasma (ICP-OES, Ultima 2, Horoba Jobin Yvon).

2.3 Modification de surface par photopolymérisation UV

La modification des membranes fibres creuses en polyethersulfone a été réalisée sur un pilote de photogreffage UV précédemment décrit (A. Akbari et al. 2007). Les membranes sont imprégnées par immersion dans une solution aqueuse contenant du p-styrène sulfonate (monomère), du N-N' méthylène-bis-acrylamide (réticulant) ainsi que du 4-hydroxybenzophénone (photo-amorceur) dans des proportions adéquates. Elles sont ensuite irradiées par 2 lampes polychromatiques associées à deux réflecteurs elliptiques (model FOZFR 250 $\lambda > 295\text{nm}$, $I_0 = 338\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, Hoenle UV, Allemagne) puis rincées à l'eau afin d'enlever le monomère et l'homopolymère non greffé.

Les fibres sont soumises à une première évaluation qualitative du greffage en les trempant dans une solution de bleu de toluidine. Les fibres prennent alors une teinte bleue plus ou moins intense en fonction de la quantité de polyelectrolyte greffée. Le taux de greffage est mesuré par la méthode de la capacité ionique d'échange. La membrane greffée est dans un premier temps rincée à l'eau osmosée jusqu'à l'obtention d'un COT dans les eaux de lavage constant. Elle est ensuite trempée dans une solution d'acide chlorhydrique à 2M pendant 16h. Après un rinçage soigneux, la membrane est séchée en étuve à 66°C pendant 5heures puis trempée dans une solution de NaCl à 0,05M durant 16 h. La quantité de protons est suivie par pH-métrie et le degré de greffage est déterminé par la différence de pH mesurée dans la solution de NaCl avant et après l'échange ionique.

2.4 Synthèse inter-matricielle des NPM

La synthèse inter-matricielle *in-situ* des NPM se déroule en 2 étapes. Dans un premier temps, la membrane (plane ou fibre creuse modifiée) est immergée dans une solution de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}]$ à 0.019M. Ensuite, l'ion métal est réduit par une solution aqueuse de NaBH_4 0.1M. Les membranes sont enfin rincées à l'eau ultra pure. L'apparition d'une teinte mate et grise uniforme indique la réduction du Pd sous forme de nanoparticules.

2.5 Réaction catalytique

Les performances catalytiques des membranes ont été évaluées sur la réaction modèle de réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol par du borohydrure de sodium, générateur d'hydrogène (Fig.1). La solution de p-nitrophénol ayant un pic d'absorption à 317 nm, la réaction est aisément suivie par spectrométrie UV. Ce pic d'absorption est déplacé à 400 nm en raison de la formation de l'ion p-nitrophénolate en milieu alcalin (S. Aora et al. 2010).

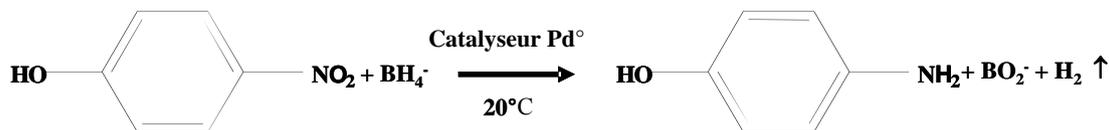


Figure 1. Réaction catalytique du p-nitrophénol

3. Résultats et discussion

3.1 Photo-greffage UV

Les membranes fibres creuses en polyethersulfone ont été imprégnées par une solution de NaSS puis irradiées par un rayonnement UV afin d'obtenir des chaînes polymères de poly(NaSS) greffées de manière covalente à la surface externe de la membrane. Pour des vitesses de défilement de la fibre à travers le photoréacteur de 7.5 et 3.5 m/min, des taux de greffage respectivement de 0.1 et 0.5 g poly(NaSS)/m² sont obtenus. Les images réalisées par MEB montrent les modifications de surface observées après greffage. La peau externe est recouverte par une couche dense de poly(NaSS) (Fig.2, a-b) (Fig.2, c-d).

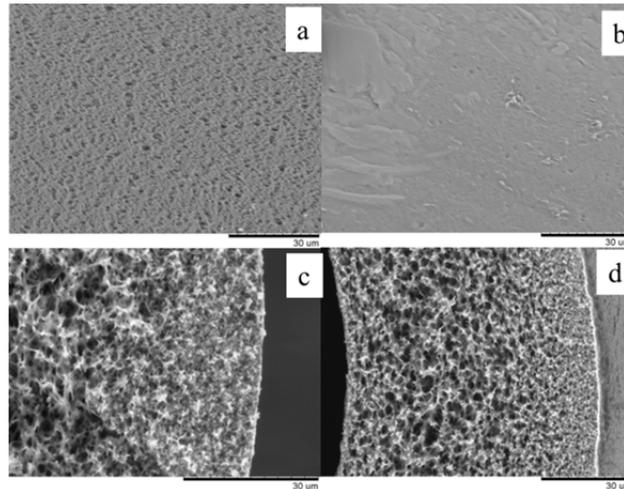


Figure 2. Image MEB d'une membrane fibre creuse en polyethersulfone a) peau externe sans modification de surface b) peau externe après greffage du poly(NaSS) c) section sans modification d) section après greffage du poly(NaSS).

3.2 NPM incorporées dans la membrane

Les images de TEM d'une coupe de membrane fibre creuse en polysulfone contenant des nanoparticules de palladium indiquent une incorporation homogène sur toute la surface. La quantité de NPM dans le polymère a été mesurée par analyse ICP-OES. La membrane chargée a été trempée dans une solution d'eau régale afin de dissoudre les NPM. Les résultats indiquent une concentration de 0.1565 mg/cm² de palladium dans la membrane. Les images obtenues par microscopie sur des membranes fibres creuses en polysulfone montrent une forme circulaire, régulière, et non agrégée des nanoparticules de palladium (Fig.3). La taille des nanoparticules est comprise entre 3 et 5 nm.

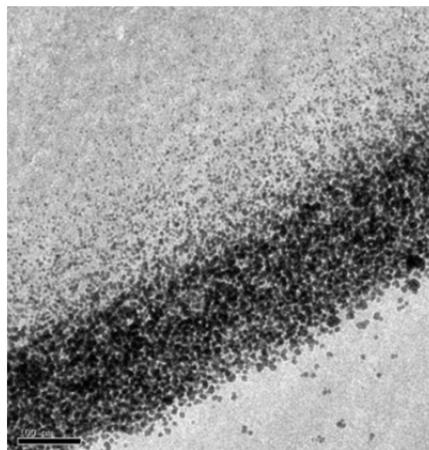


Figure 3. Image MET de nanoparticules de palladium dans une membrane fibre creuse en polysulfone

3.3 Réaction catalytique du p-nitrophénol

La réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol a été effectuée en présence de borohydrure de sodium en filtration frontale dans une cellule Amicon ou dans des modules fabriqués au sein du laboratoire. Les expériences ont été menées avec un excès de NaBH_4 20 fois supérieur aux proportions stœchiométriques afin d'obtenir un dégagement suffisant de dihydrogène sans conduire à une réduction spontanée du p-nitrophénol. Les résultats montrent une conversion possible supérieure à 95 % à l'aide de membrane en polysulfone/p(NaSS) et supérieure à 90% avec des membranes en polysulfone pur contenant des nanoparticules (fig. 4). Ces résultats semblent indiquer que l'interaction p(NaSS)/Pd est favorable à la réduction du p-nitrophénol par le maintien des NPM dans le polymère.

3.4 Synthèse inter-matricielle des nanoparticules de palladium et stabilité des NPM

Les nanoparticules de palladium ont été incorporées en suivant la méthode de la synthèse inter-matricielle. L'évolution de l'efficacité de la réaction de réduction en fonction du temps de filtration (Fig.4) s'explique par une diminution de la quantité de NaBH_4 disponible, celui-ci réagissant partiellement avec l'eau et entraînant un dégazage de H_2 . La mesure de la stabilité des NPM au sein d'une membrane plane en polysulfone non modifiée par greffage indique un relargage de palladium dans la solution. Une solution d'eau ultra pure a été filtrée à cinq reprises et la quantité de NPM dans la solution aqueuse filtrée a été déterminée par ICP-OES. Une concentration importante de NPM a été constatée (0.474ppm) pour des membranes en polysulfone pur tandis qu'aucun relargage n'a pu être détecté sur les membranes en polyethersulfone ou polysulfone greffée par du p(NaSS). Les membranes modifiées par greffage covalent sont donc un support plus adéquat pour les NPM car elles permettent, par la création de liaisons électrostatiques entre le polymère et la nanoparticule de palladium une stabilité du lien matériau/nanoparticule évitant un relargage dans le milieu réactionnel ou au sein des produits. On n'observe cependant aucune diminution significative de la conversion lors d'essais consécutifs, la quantité de palladium restant dans la membrane n'est donc pas une condition limitant la réaction dans nos conditions expérimentales (concentration en p-nitrophénol, flux)

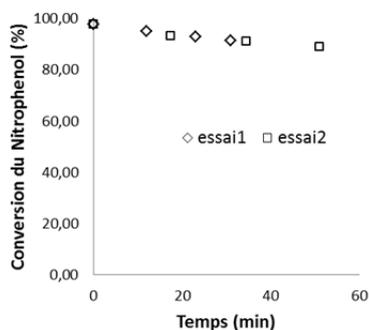


Figure 4. Conversion du p-nitrophénol [0,5 mM] pour deux filtrations successives (essai1 puis essai2) sur des membranes planes en polysulfone chargée en Palladium par synthèse inter-matricielle.

4. Conclusion

L'immobilisation de nanoparticules métalliques catalytiques au sein d'une membrane polymère a permis d'obtenir un réacteur membranaire catalytique. Ce procédé s'est avéré efficace pour la réduction d'une solution aqueuse de p-nitrophenol. L'évolution du taux de conversion au cours du temps en utilisant des membranes polymères chargées en nanoparticules par différentes méthodes a souligné la nécessité de la présence d'un lien fort entre la nanoparticule et le matériau hôte, afin d'éviter un relargage des NPM au cours du procédé.

5. Références

- M.A Shannon et al, Science and technology for water purification in the coming decades. Nature 452 (2008), 301–310.
- M.S. Wong et al, Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts, J Chem Technol Biotechnol, 84, (2009), 158–166.
- M.L. Bruening, D.Dotzauer, Polymer films: Just spray it, Nature Materials 8 (2009), 449–450.

- S. Susarla, V. F. Medina, S. C. McCutcheon, Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination, *Ecol. Eng.* 18 (2002) 647–658.
- T.T. Tsai, C.M. Kao, J.Y. Wang, Remediation of TCE-contaminated groundwater using acid/BOF slag enhanced chemical oxidation, *Chemosphere* 83 (2011), 687–692.
- J. Xu, D. Bhattacharya, Membrane-based Bimetallic Nanoparticles for Environmental Remediation: Synthesis and Reactive Properties, *Environ. Prog.* 24 (2005), 358–366.
- D. Dotzauer et al. Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports. *Nano Letters* 6 (2006), 2268–2272.
- P.K. Jain, K.S. Lee, M. A. El-Sayed, Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), 7238–7248.
- K. Zodrow, L. Brunet, P.J.J. Alvarez, *Water Res.* 43 (2009), 715–723.
- S. Paul, C. Pearson, M.C. Petty, Langmuir-Blodgett film deposition of metallic nanoparticles and their application to electronic memory structures. *Nano. Lett.* 3 (2003), 533–536.
- D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), 7852–7872.
- M.G. Buonomenna et al. Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5 (2010), 26–34.
- M. Králík, A. Biffis, Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 177 (2001), 113–138.
- P.B. Kettler, Platinum Group Metals in Catalysis: Fabrication of Catalysts and Catalyst Precursors, *Org. Process. Res. Dev.* 7 (2003), 342–354.
- Patricia Ruiz, María Muñoz, D.N. Muraviev, Intermatrix synthesis of polymer stabilized inorganic nanocatalyst with maximum accessibility for reactants, *Dalton Trans.* 39 (2010), 1751–1757.
- A. Bhakta, E. Ruckenstein, Ostwald ripening: A stochastic approach, *J. Chem. Phys.* 103 (1995), 7120.
- A. Mayer, M. Antonietti, Investigation of polymer-protected noble metal nanoparticles by transmission electron microscopy: control of particle morphology and shape, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998), 769–779.
- J. Xu, D. Bhattacharya, Modeling of Fe/Pd Nanoparticle Functionalized Reactor for PCB Dechlorination at Room Temperature, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 9133–9144.
- D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), 7852–7872.
- D.N. Muraviev, J. Macanás, F. Mijangos, Cation-exchange membrane as nanoreactor: Intermatrix synthesis of platinum-copper core-shell nanoparticles, *React. Funct. Polym.* 67 (2007), 1612–1621.
- A. Alonso, J. Macanás, D.N. Muraviev, Donnan-exclusion-driven distribution of catalytic ferromagnetic nanoparticles synthesized in polymeric fibers, *Dalton Trans.* 39 (2010), 2579–2586.
- A.D. Pomogailo, V.N. Kestelman, *Metallopolymer Nanocomposites* Springer-Verlag, (2005).
- J. Macanás, L. Ouyang, J.-F. Lahitte, Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles, *Catalysis Today*, 156 (2010) 181–186.
- L. Ouyang et al. Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles. *Catalysis Today* 156 (2010), 100–106.
- D.M. Dotzauer, J. Dai, M.L. Bruening, Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports, *Nano. Lett.* 6 (2006), 2268–2272.
- A. Akbari, S. Desclaux, J.C. Remigy, Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions, *J. Membr. Sci.* 297 (2007) 243–252.
- S. Aora, P. Kapoor, M.L. Singla, Catalytic studies of palladium nanoparticles immobilized on alumina synthesized by simple physical precipitation method, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 99 (2010), 157–165.