

L'Or : du Minerai aux nanoparticules



© webmineral

LABORATOIRE
DE REACTIVITE
DE SURFACE

LRS

PARIS

UPMC
PARIS UNIVERSITAS

Katia Fajerwerg
Ambleteuse, JIREC 2008

Plan de l'exposé

➤ **Objectifs**

➤ **Nanoparticules d'or (AuNPs) et Sciences**

➤ **AuNPs : un exemple de TIPE**

Travail d'Initiative Personnelle Encadré - 2008



➤ **Quelques notions théoriques et expérimentales**

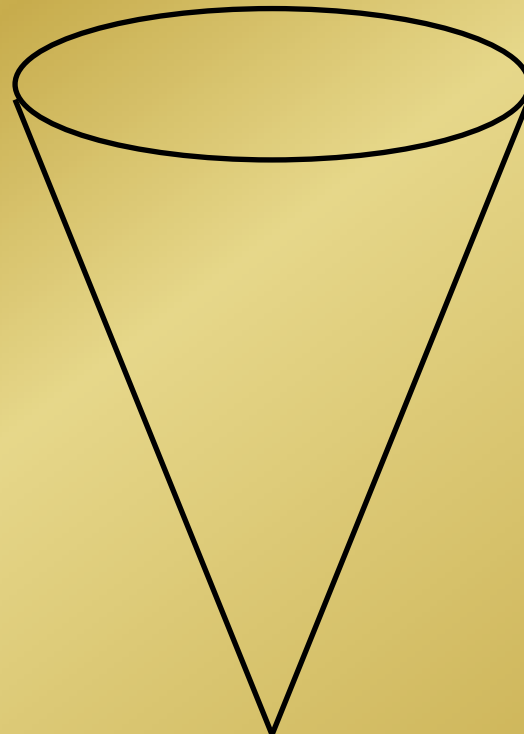
Ambleteuse, JIREC 2008

➤ Objectifs

Glossaire + 2 séances

❶ susciter la curiosité + motivation

« grand »



Thématique : I'OR

« infiniment petit »



❷ découvrir un sujet actuel : nanosciences et nanotechnologies

Ambleteuse, JIREC 2008

➤ Comment ?

Elément Métal **Minéral Minerai** **Monnaie Joaillerie** **Art Décoration** **Médecine Thérapeutique**

➤ L'élément-Métal-Minéral-Minerai - 75^{ème} élément

Tableau périodique des éléments

scienceamusante.net
wiki+forum
chimie physique biologie

1 H 1,008	Tableau périodique des éléments																2 He 4,00
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,96	43 Tc [98]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57-71 La [138,91]	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [272]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Uub [285]	113 Uut [284]	114 Uuq [289]	115 Uup [288]	116 Uuh [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]
57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97			
89 Ac [227]	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]			

Propriétés :

- atomiques

- physiques

- chimiques

- Quelques minéraux associés à l'or

- Quartz

(Californie)



- Pyrite

(Espagne)



Ambleteuse, JIREC 2008

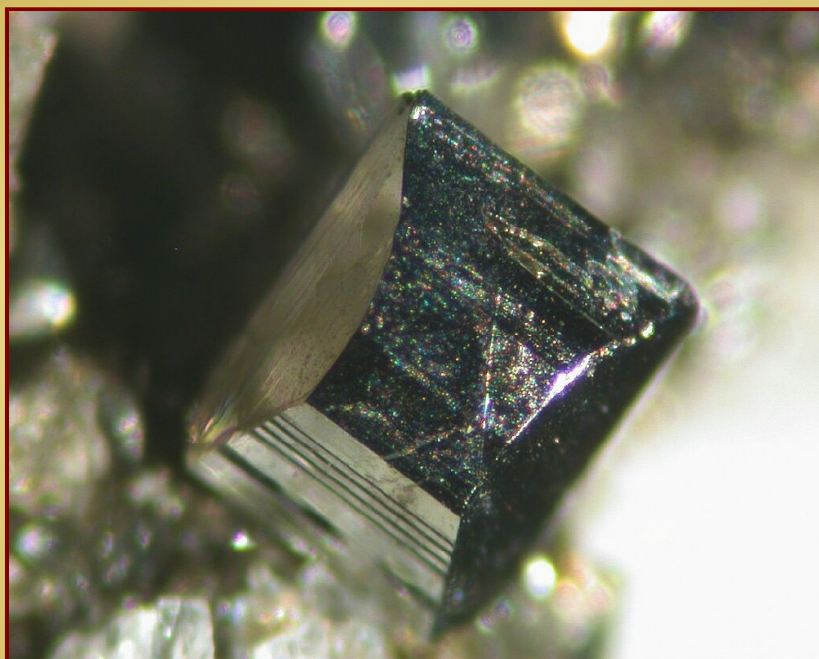
- Quelques minerais d'or....(Au, Ag, Te,...)

- **Calavérite**
(Californie)



AuTe_2
(~44% Au)

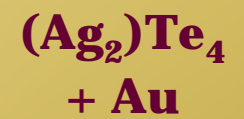
- **Sylvanite**
(Roumanie)



$(\text{Au,Ag})\text{Te}_4$
(~25 % Au)

- **Hessite**

(Roumanie)



Ambleteuse, JIREC 2008

➤ Les minerais d'or en France

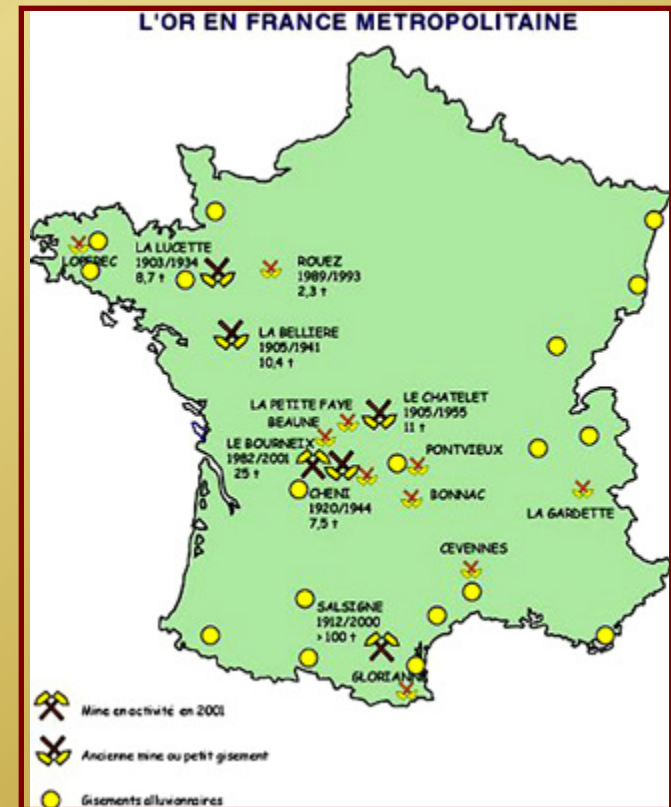
- Les différents types de *gisements*

Détritiques ≡ désagrégation, érosion
(*Pailletes, Pépites*)

Primaires ≡ origine souterraine
(*filons, amas sulfurés*)



Diamètre de 3 cm - épaisseur 1,8 cm
m=57,5 g



... la ruée vers l'or du XIX^{ème} siècle

- L'extraction de l'or

Détritiques \equiv **orpailage**

Gravimétrie

outils....



Primaires \equiv **différentes étapes**

- **prospection**
- **opérations mécaniques**
- **concentration du minerai :**
pyrométallurgie, grillage
- **extraction (méthodes chimiques) :**
amalgamation, cyanuration

• ***affinage : fusion***



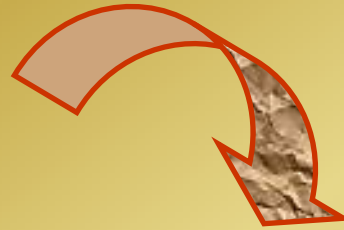
➤ Différentes utilisations de l'or

➤ Monnaie-Joaillerie...

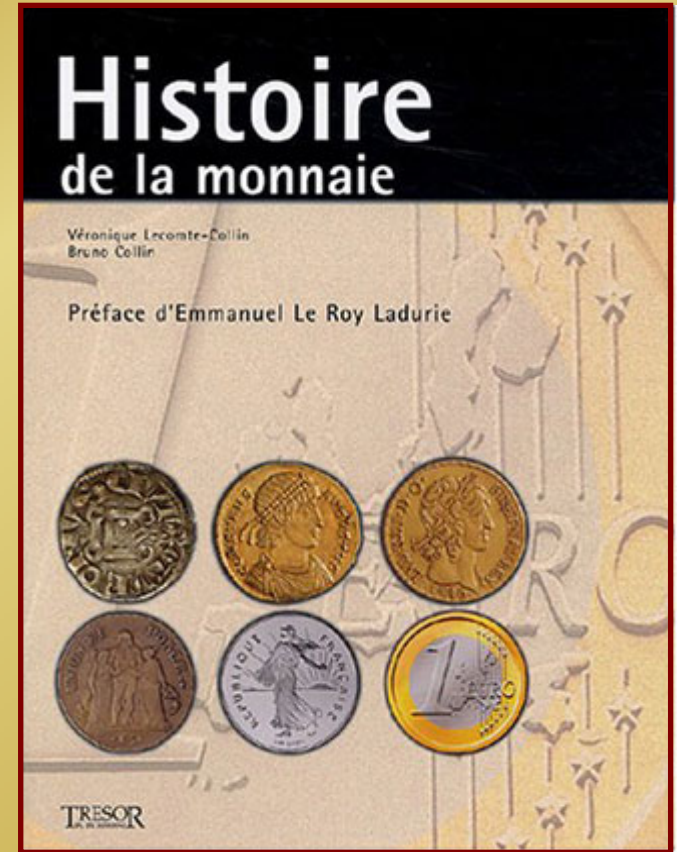
• Monnaie



L'or



**Les
*Alliages***



• Bijoux...



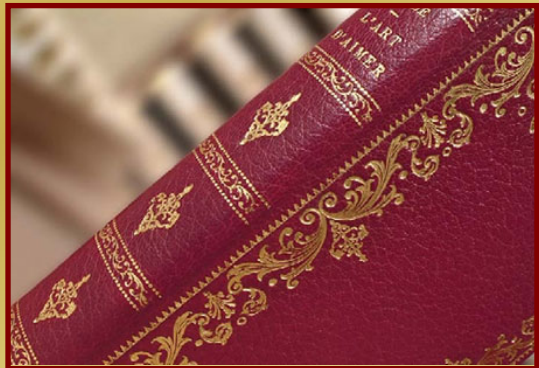
• Odontologie...

➤ **Décoration et art...**



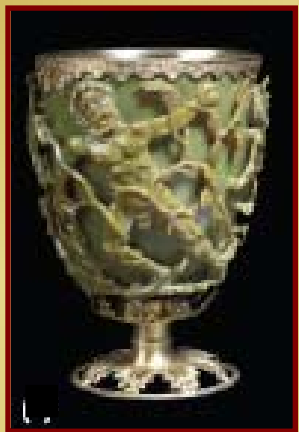
Broderie sur soie

Reliure



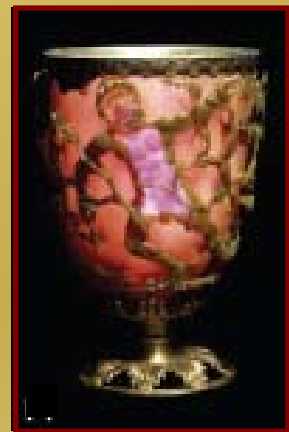
Céramique

● **Teinture sur verre ...**



British Museum

Coupe de Lycurgus...
... histoire d'or colloïdal
(IV^{ème} siècle après J.C.)



Ambleteuse, JIREC 2008

➤ Médecine et thérapeutique : composés d'or en solution

• Une histoire ancienne :

- Chine : 2500 ans avant J.C.
- Moyen Age : alchimistes et élixir d'or...
- Paracelse (1493-1541): traitement de la mélancolie
- XIX^{ème} : traitement contre la *syphilis*



• Une histoire plus récente :



1920 : traitement contre la *tuberculose*

Aujourd'hui

Traitement contre l'*arthrite rhumatoïde* et différentes formes d'arthrites :
Au(I) thiolates

Demain

Expression des gènes, contre le cancer, biologie moléculaire....

➤ Nanoparticules d'or (AuNPs) et Sciences : sujet actuel

Or *colloidal* : définitions-Echelle

- Une histoire ancienne mais toujours d'actualité !!!!!

-1685 : **Andreas Cassius, chimiste** – couleur appliquée sur la porcelaine, émaux,...

- 1857 : **Michael Faraday, chimiste, physicien** – couleur = f(taille)

- 1897 : **Richard Zsigmondy, chimiste** – rouge de Cassius \equiv or colloïdal

• Actuellement

Plusieurs méthodes de synthèses

- réduction de sels d'Or (III)
- utilisation de *ligands*
- utilisation de *germes*

Méthodes chimiques

- *photochimie, sonochimie*
- *radiolyse, thermolyse,...*

Méthodes physiques



Applications dans les *nanosciences* et les *nanotechnologies* :

Matériaux, microélectronique, catalyse, bio-capteurs, thérapie, diagnostic, pharmacologie,....

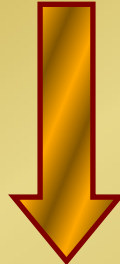
➤ Bilan



• Constitution de petits groupes = f(domaines)

- Rencontres avec des professionnels

- Echanges de connaissances avec d'autres disciplines



Initiatives et autonomie



Réalisation d'un exposé/groupe



➤ AuNPs : exemple de TIPE

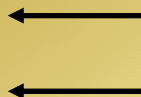
« Stabilité, limite et variabilité »

● Démarche

- Contact enseignant-étudiant

- **Etudiant**: qu'a-t-il envie de faire ?

- **Enseignant** : écouter-conseiller-guider



- Recherche documentaire

- **Bibliographie simple** : BUP, J.Chem. Educ., Actualité Chimique,

- **Bibliographie spécialisée** : Gold Bulletin, Scifinder



● Objectif : synthèse de AuNPs en solution aqueuse

- **Savoir faire** : prérequis fondamentaux et expérimentaux, rédiger un protocole expérimental,...

- **Savoir être** : sécurité, fiches des réactifs, récupération des déchets,...

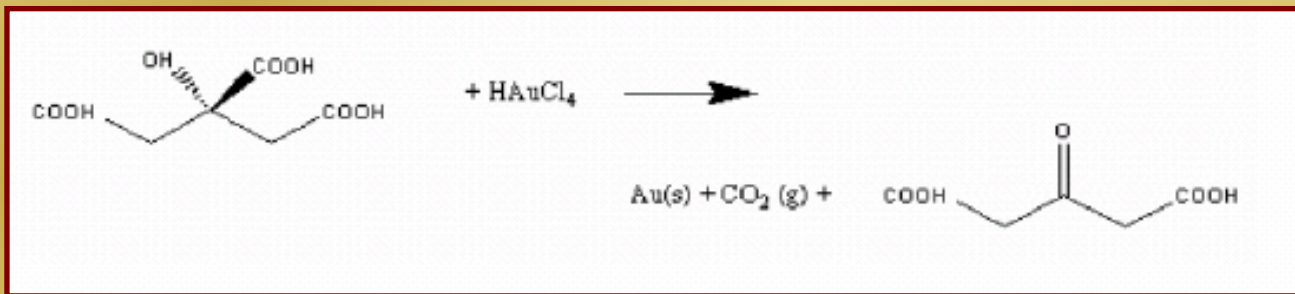
➤ Etablissement du protocole expérimental

- Point de départ : méthode de Turkevich et al. (1951)

Nucléation-croissance des particules d'or colloïdal

Citrate de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Red): réducteur et agent stabilisant

Acide tétrachloroaurique $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HAu): sel d'Au(III)



Agitation vigoureuse + chauffage à reflux à 80°C pendant 30 min.

- Sensibilisation à la démarche scientifique

Variation d'un seul paramètre à la fois :

* $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$

* nature de Red : acétate de sodium

Observations-descriptions des phénomènes

Résultats et discussion

- Protocole expérimental

* Liste des réactifs – choix du matériel

- Préparation de la solution mère H_{Au} ($2.54 \cdot 10^{-3}$ mol/L) → S₀
- Préparation de la solution mère Red ($5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) → S₁
- Préparation de la solution fille S'₀ à partir de la solution mère (dilution au 10^{ème})
- Calculs préalables des quantités de matière (mol) → masses des réactifs à peser et des volumes à prélever,...

Montage expérimental



Ambleteuse, JIREC 2008

- Résultats

$$n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 2$$



$$n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 1$$



$$n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 1/2$$



t = 3min



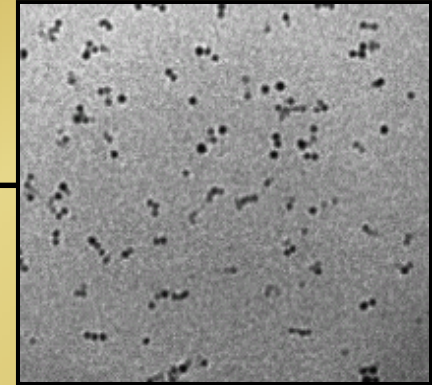
t = 30min

- Discussion

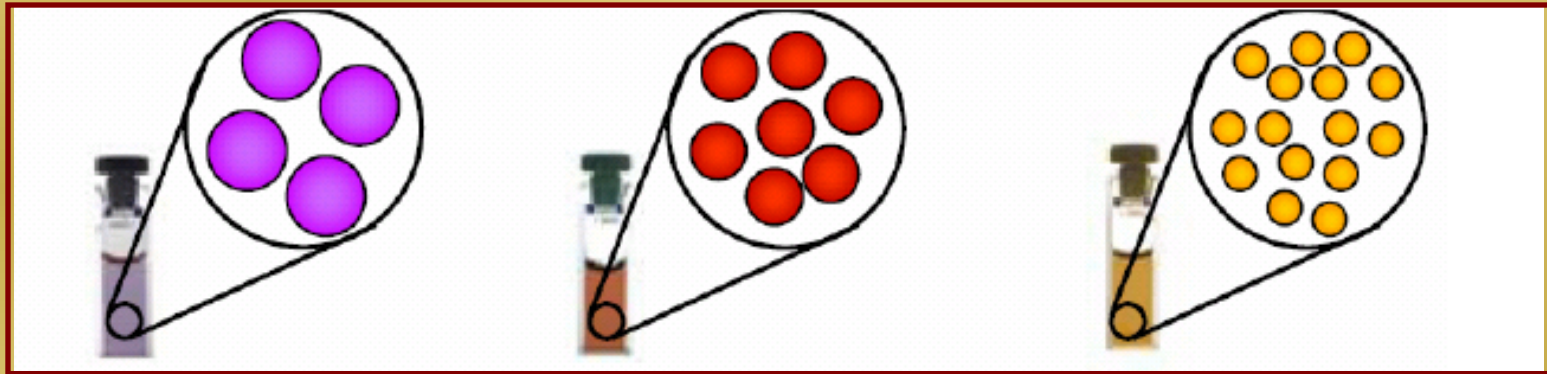
M.E.T

Apport des documents bibliographiques, revues,....

$\varnothing_{pAu} = 20 \text{ nm}$ ←



Cas de particules sphériques



$\varnothing_{pAu} = 100 \text{ nm}$

$\lambda_{abs} = 575 \text{ nm}$

Couleur = violet-rose

$\varnothing_{pAu} = 20 \text{ nm}$

$\lambda_{abs} = 521 \text{ nm}$

Couleur = pourpre

$\varnothing_{pAu} = 1 \text{ nm}$

$\lambda_{abs} = 420 \text{ nm}$

Couleur = jaune-brunâtre

Ambleteuse, JIREC 2008

- Discussion sur l'influence du rapport $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$

$n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 2$



$\varnothing_{\text{pAu}} \cong 20 \text{ nm}$

$n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 1$



$\varnothing_{\text{pAu}} > 20 \text{ nm}$

$n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 1/2$

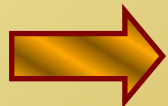


$\varnothing_{\text{pAu}} \gg 20 \text{ nm}$

←
• $n(\text{Red})/n(\text{HAu}) \nearrow, \lambda_{\text{abs}} \searrow$ et $\varnothing_{\text{pAu}} \searrow$

• Citrate de trisodium \equiv réducteur + stabilisant (cf. $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$)

• La forme des particules était-elle toujours la même ?



Caractérisations complémentaires

➤ **Quelles notions de chimie ? = f(niveau)**

• **Théoriques**

- **Couples rédox, acido-basiques**
- **Quantités de matière**
- **Spéciation d'espèces**
- **Equilibres en solution aqueuse:**
 - **acido-basique**
 - **complexation**
 - **précipitation**
- **Cinétique**

• • • **mais aussi de physique**

• **Expérimentales**

- **Verrerie**
- **Pesées**
- **Préparation de solutions mères**
- **Préparation de solutions filles**
- **pH-métrie**
- **.....**

Références

- A. Lacroix, « Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer », Tome II (1962)
- A. Lacroix, « Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer », Tome IV (1962)
- J.-C. Guiollard, C. Calvet, N. Kaci, H. Forner, A. Chiron, G. Favreau, N. Meisser et D. Descouens, Le Règne Minéral, Hors-série III (1997)
- J.-C. Berthelay, Le Règne Minéral, n°21 (1998)
- J.-C. Bouillard, V. Tournis, « L'or en France », Ed. CEDIM (2000)
- J.-C. Guiollard, « Guide pratique du chercheur d'or en France », Ed. BRGM (2004)
- V. Lecomte-Collin V, B. Collin, E. Le Roy Ladurie (Préface), « Histoire de la Monnaie », Ed. du Trésor (2006)
- T. Gressman, Le Règne Minéral, n°75 (2007)
- P.J. Sadler, Gold Bulletin, (1976), 110
- J. Turkevich, Gold Bulletin, 18 (3), (1985), 88
- J. Turkevich, Gold Bulletin, 18 (4), (1985), 125
- S.P. Fricker, Gold Bulletin, 29 (2), (1996), 53
- S. Link, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 110, (1999), 19220
- I. Freeshone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, Gold Bulletin, 40 (4), (2007), 270

- L'actualité Chimique, Oct.-nov. N° 290-291, « Chimie moléculaire et nanosciences » (2005)
- L'actualité Chimique, Oct.-nov. N° 312-313, « Chimie et Patrimoine Culturel », (2007)

http://www.america-dreamz.com/info/mineurs_or_info.php

<http://webmineral.com/>

<http://www.mindat.org>

<http://www.futura-sciences.com/fr/comprendre/dossiers/doc/t/geologie/>

<http://www.goldbulletin.org/>

<http://www.gold.org/>

<http://www.or-nano.org>

Ambleteuse, JIREC 2008

Remerciements

- **Etudiantes :**

M^{lle} Valérie DING

M^{lle} Sabrina ZHU

- **Enseignant : Julien LALANDE**

TIPE



EFU Licence et Master UPMC \equiv financement

ET

VOUS

Pour votre ATTENTION



Ambleteuse, JIREC 2008