

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent
Faculté des Sciences de la matière



Mémoire pour l'Obtention du Diplôme de Master
Filière : Chimie
Spécialité : chimie des polymères

Thème :
Synthèse de nano composite CaO -PdNPs pour la
réduction catalytique du bleu méthylène

Présenté le 19 Juin 2022 par :
SLIMANI NAZIHA

Devant le Jury
composé de :

Berrichi Amina Examinatrice

Ramdani Nassima Examinatrice

Beldjilali Mouhamed Encadreur

Remerciements

Louange à Dieu qui nos permis d'accéder au savoir et nos faciliter l'étude et la compréhension que nos ont inculqué

J'aimerais faire part de mon appréciation profonde à monsieur le doyen de la faculté des sciences de matière à l'Université de - Belhadj Bouchaib le professeur Belarbi lahcen qui m'a accueilli et m'a offert l'opportunité d'effectuer mes études dans le département de la chimie Ainsi de travailler dans le laboratoire de recherche.

. Je tiens à remercier le professeur BOUSSALEM Smain Qui m'a fait une grande confiance de me proposer cette étude.

J'adresse mes gratitudes à monsieur Beldjilali mohammed d'avoir accepté encadrer ce travail a ses orientations et ses conseils.

J'aimerais adresser mes remerciements a tous les enseignants qui nous ont accompagné tout au long de notre formation.

Il m'est très agréable de remercier ma famille pour leurs encouragements tout au long de mes études en particulier mon mari monsieur simohammed kamel qui était mon bras droit je lui remercie de sa présence à mes cotes et de ses encouragements continus.

Je voudrais aussi souligner la collaboration des collègues qui ont étaient très sympathiques, ils ont m'accueilli et aidé.

Enfin, ma gratitude s'adresse à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail A mes chers parents

A ma très chère mère aucune dédicace maman ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, maman tu es parti mais ta mémoire vivra en nous tous pour toujours, je t'aime tellement maman et tu me manqueras plus qu'aucun mot ne puisse l'exprimer je prie mon dieu le tout puissant vous gardera dans ces vastes paradis

A mon père J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

Atout ceux qui nous ont quitté

A mon mari Pour l'amour et l'affection qui nous unissent. Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu.

A mes chère frères et sœur Que ce travail soit l'expression de mon estime pour vous et que Dieu vous protège, vous accorde santé, succès et plein de bonheur dans vôtres vie.

Sommaire

Liste des abréviations	I
Liste des figures.....	II

Liste des tableaux	IV
I. Introduction générale.....	01
CHAPITRE I : Etude bibliographique	0
II. Rappel bibliographique	05
II.1. Les nanoparticules	05
II.1.1. Généralités.....	04
II.1.2. La classification des nanomatériaux	05
II.1.3. Procède de synthèse de nanoparticules	06
II.1.3.1. L'approche descendante, ou top down :.....	07
II.1.3.2. L'approche ascendante, ou bottom up	08
II.1.3.2.1. Synthèse des nanoparticules par les extraits de plantes :	11
II.1.3.2.2. Molécules responsables de la bio réduction	12
II.1.3.3. Synthèse de nanoparticules binaires par voie in situ	14
II.1.3.4. La MATIERE VEGETALE	16
II.1.3.4.1. Rappel ethnobotanique	17
II.1.3.4.2. Analyse phytochimique de la plante	17
II.1.3.4.3. Usage médical de la plante	18
II.1.4. Propriétés et Application of NPS	19
II.1.5. Avantages de la synthèse verte	21
II.2. Le palladium	22
II.2.1. Définition	22
II.2.2. Propriétés physico chimiques	22
II.2.3. Synthèse verte des nanoparticules de palladium.....	23
II.2.4. Applications des nanoparticules de palladium	25
II.3. L ' oxide de calcium	27
II.3.1. Définition	27
II.3.2. Propriétés d'oxyde de calcium	27
II.3.3. Sources	27
II.3.4. Applications de CaO NPS	28
II.4.les facteurs qui influencent les propriétés des nanoparticules	29
Chapitre II : matériels et méthodes	31
III.1. Description de la plante	32
III.2. Protocol expérimentale	34

III.2.1. Préparation de l'extrait	34
III.2.2. Préparation de nanoparticules d'oxide de calcium (CaONPs) A base des coquilles des œufs de poulet.	34
III.2.3. Synthèse des nano composites de CaO@Pd	35
III.2.4. Applications des nano composites de CaO@Pd & la réduction catalytique	37
III.2.4.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène	37
III.2.4.2. Préparation de la solution de NaBH ₄	38
III.3. Caractérisation	38
III.3.1. Spectroscopie UV-Visible	39
III.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	39
III.3.3. La microscopie électronique à transmission (TEM)	39
Chapitre III : résultats et discussion	41
IV. Résultats et Discussion	42
IV.1. Effet de l'influence de la concentration du NaBH ₄	43
IV.2. Effet de l'influence de masse de CaO/PdNps	45
IV.3. Morphologie FESEM de CaO,et CaO-PdNps	46
IV.4. Analyse TEM des CaO-PdNps	47
Conclusion générale	50
Références bibliographiques	51

Liste des abréviations :

TEM : La microscopie électronique à transmission

(MEB) La microscopie électronique à balayage

NaBH₄ : Le tétrahydruroborate de sodium

(BM) : Le bleu de méthylène

Nm: nanometer

CaO@Pd NPs : nanoparticules de palladium supportées par nanoparticules d'oxyde de calcium

CaO NPS : nanoparticules d'oxyde de calcium

PSNP : les nanoparticules supportées par des polymères

NaCl : Chlorure de sodium

PdCl₂ : dichlorure de palladium

PCC : Le carbonate de calcium précipité

Pd : Le palladium

NPs : nanoparticules

ZnO : oxyde de zinc

MgO : oxyde de magnésium

CuO : oxyde de cuivre

TiO₂ : dioxyde de titanium

CaO ; oxyde de calcium

Listes des figures :

Fig01 : Dimension de nanoparticules

Fig02 : classification des nanoparticules

Fig03 : Nanoparticules organiques : a - Dendrimères, b - Liposomes et c- micelles

Fig04 : Nanoparticules à base de carbone : a - fullerènes, b - graphène, c – nanotubes de carbone, d- carbone nanofibres et e - noir de carbone

Fig05 : Protocoles de synthèse de nanoparticules : a une approche ascendante pour la synthèse de nanoparticules via l'autoassemblage de divers noyaux et b une approche descendante pour la synthèse de nanoparticules via la réduction de taille

Fig06 : synthèse de nanoparticules via biologique et physico chimiques approches

Fig07 : synthèse biologique des nanoparticules

Fig08 : Elaboration de catalyseurs hétérogènes au Pd à partir de sources naturelles.

Fig09 : réduction des ions de palladium via les composés bioactifs des plantes

Fig10 : synthèse des nanoparticules après réduction des ions métalliques par les métabolites bioactifs

Fig11: Lawsonia inermis (Henné)

Fig12: lawsone

Fig13 : Application des nanoparticules

Fig14 : la bio réduction des ions de palladium

Fig15 : Synthèse de nanoparticules de palladium

Fig16: Applications of palladium nanoparticles

Fig17 : Quelques Sources de CaO

Fig18 : Lawsonia inermis

Fig19 : Quelques structures des métabolites bioactifs

Fig20 : étapes de préparation de l'extrait

Fig21 : Préparation de nanoparticules d'oxyde de calcium (CaONPs) à base des coquilles des œufs de poulet.

Fig22 : Préparation de nanoparticules d'oxyde de calcium (CaONPs) A base des coquilles des œufs de poulet

Fig23 : Organigramme de synthèse verte des nanoparticules de palladium supportées par nanoparticules d'oxyde de calcium

Fig24 : préparation des nanoparticules de CaO@Pd

Fig25 : Structure chimique du BM

Fig26 : le Spectroscopie UV-Visible

Fig 27 : Spectre de la réduction BM par NaBH_4 en presence de CaO

Fig 28 : Réduction MB en fonction de la concentration de NaBH_4

Fig 29 : Réduction MB en fonction de la concentration de NaBH_4

Fig 30 : Morphologie FESEM A)CaO,B)CaO-PdNps

Fig 31 : Analyse TEM des CaO-PdNps

Liste des tableaux

Tableau 01 : exemples de la phyto synthèse des nanoparticules de palladium.

Tableau02 : composition de l'extrait de lawsonia innermis

Tableau03 : les facteurs qui influencent les propriétés des nanoparticules

Tableau04 : les facteurs qui influencent les propriétés des nanoparticules

Tableau05 : les matériaux utilisés dans le protocole expérimental

Tableau06 : les produits utilisés pour l'élaboration des nanoparticules de CaO@Pd .

I. Introduction Générale

Les effets du développement de la technologie des composés nanostructures semblent si importants et complets qu'ils auront probablement un impact sur tous les domaines de la science et de la technologie[1][2]

En raison des propriétés nouvelles des matériaux ainsi produits, les nanotechnologies connaissent un essor particulièrement important depuis ces dernières années à l'échelle internationale, où l'on observe un investissement grandissant de la part de pays de plus en plus nombreux.[3]

La synthèse de nanoparticules métalliques est un domaine actif de la recherche universitaire et, surtout, de la "recherche d'application" en nanotechnologie. En raison de leurs propriétés optiques, catalytiques et électriques uniques, les nanoparticules (NPS) métalliques ont été largement appliquées dans divers domaines qui connaissent une croissance rapide tel que les industries pharmaceutiques, médicales, nutritionnelles, cosmétiques et autres

Diverses procédures chimiques et physiques peuvent être utilisées pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Toutefois, ces méthodes sont entachées de nombreux problèmes, notamment l'utilisation de solvants toxiques, la génération de sous-produits dangereux et une consommation d'énergie élevée. En conséquence, il est essentiel de développer des procédures respectueuses de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Une approche prometteuse pour atteindre cet objectif est d'exploiter l'ensemble des ressources biologiques présentes dans la nature. En effet, au cours des dernières années, des plantes, des algues, des champignons, des bactéries et des virus ont été utilisés pour la production de nanoparticules métalliques à faible coût, efficaces sur le plan énergétique et non toxiques. [4]

. Parmi la grande variété de NPS synthétisées à ce jour, les NPS d'oxyde métallique sont les plus populaires telles que Al_2O_3 , ZnO , MgO , CuO , TiO_2 , le CaO ainsi les nano composites à base de métaux, ils sont bien connues en raison de leur grande stabilité et de leurs propriétés physico-chimiques uniques, ces NPS sont des nanomatériaux très importants dans la science des matériaux [5] ainsi dans Le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques qui a toujours été un problème pour les industries sachant que les rejets de l'industrie textile constituent un problème majeur pour la santé humaine dont la production annuelle des colorants synthétiques mondiale est de 700 000

tonnes dont 140000 tonnes rejetés dans les effluents[6], [7] et leur élimination représente l'un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides.

Dans cette optique, on a focalisé notre intérêt dans cette étude à l'élaboration de nano composites à base de nanoparticules de palladium combiné aux nanoparticules d'oxyde de calcium (CaO@Pd) par un procédé de la chimie verte, en suite on va étudier leur performances catalytique à la réduction des polluants organiques précisément le bleu de méthylène en présence de borohydrure de sodium comme agent réducteur et ceci en utilisant l' UV visible ,la microscopie à balayage et à transmission comme outil d'analyse.

Ce manuscrit va comprendre trois chapitres principaux. Le premier sera un rappel Bibliographique dans lequel seront traitées les propriétés des nanoparticules, leurs Méthodes de préparation et leurs domaines d'applications. Le deuxième chapitre fera l'objet du protocole expérimental ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation adoptées et l'ensemble de résultats sera discuté dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II. Rappel bibliographique

II.1. Les nanoparticules

II.1.1. Généralités

Une nanoparticule est une portion de matière suffisamment petite d'une dimension inférieure à 100 nm [8] Le nanomètre est un millionième de millimètre - environ 100 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain[9] .

La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constitue se trouve en surface[8][3] et les Nanoparticules métalliques en général ont attiré beaucoup d'attention dans les recherches en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques et même de leur Polyvalence dans différents domaines comme l'électronique, l'électricité, la biotechnologie, la bio-ingénierie, génie textile, l'environnement, domaine médicaux pharmaceutiques, ingénierie, Chimie et physique [10, 11].

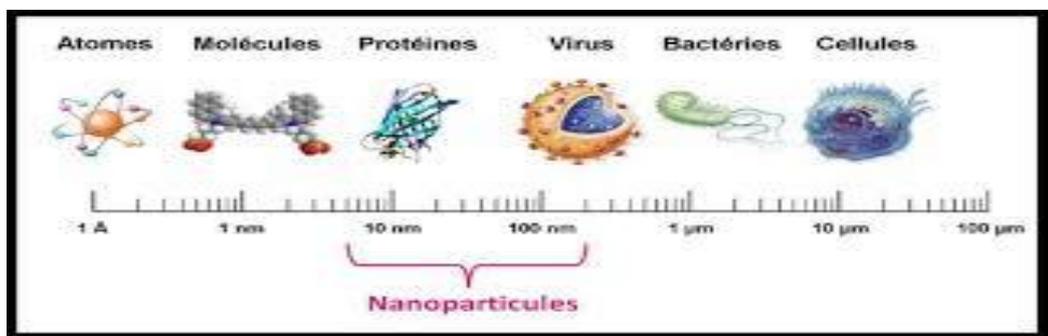


Fig01 : Dimension de nanoparticules [7]

II.1.2. La classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont une taille extrêmement petite qui a au moins une dimension de 100 nm ou moins, Ils peuvent être classés en une dimension deux dimensions ou trois dimensions.[9]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Fig02 : classification des nanoparticules [7]

Elles sont généralement classées en trois catégories : organiques, inorganiques et à base de carbone.

II.1.2.1. Les nanoparticules organiques : tel que les dendrimères, les micelles, les liposomes et la ferritine, etc. sont communément appelés nanoparticules ou polymères organiques. Ces nanoparticules sont biodégradables, non toxiques, et certaines particules comme les micelles et les liposomes ont un noyau creux également connu sous le nom de nano capsules et sont sensibles aux radiations thermiques et électromagnétiques comme la chaleur et la lumière, Ces caractéristiques uniques en font un choix idéal pour la libération des médicaments

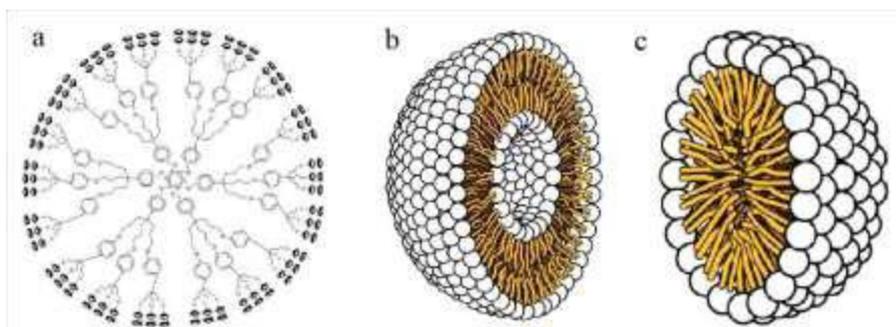


Fig03: Nanoparticules organiques: a - Dendrimères, b - Liposomes et c- micelles[10]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1.2.2. Les nanoparticules inorganiques : Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne sont pas constituées de carbone. Les nanoparticules à base de métal et d'oxyde métallique

II.1.2.3. Les nanoparticules à base de métal : Les nanoparticules synthétisées à partir de métaux à des tailles nanométriques par des méthodes destructives ou constructives. Presque tous les métaux peuvent être synthétisés en nanoparticules. Les métaux couramment utilisés pour la synthèse de nanoparticules sont l'aluminium (Al), le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'or (Au), le fer (Fe), le plomb (Pb), l'argent (Ag) et le zinc (Zn). Ces nanoparticules ont des propriétés distinctives telles que des tailles aussi faibles que 10 à 100 nm, des caractéristiques de surface comme un rapport surface/volume élevé, la taille des pores, la charge de surface et la densité de charge de surface, des structures cristallines et amorphes, des formes comme sphériques et cylindriques et la couleur, la réactivité et la sensibilité aux facteurs environnementaux comme l'air, l'humidité, la chaleur et la lumière du soleil, etc.

II.1.2.4. Les nanoparticules à base d'oxydes métalliques : Les nanoparticules à base d'oxyde métallique sont synthétisées pour modifier les propriétés des nanoparticules à base de métal respectives, par exemple les nanoparticules de fer (Fe) s'oxydent instantanément en oxyde de fer (Fe_2O_3) en présence d'oxygène à température ambiante, ce qui augmente leur réactivité par rapport aux nanoparticules de fer. Les nanoparticules d'oxyde métallique sont synthétisées principalement en raison de leur réactivité et de leur efficacité accrue. Les plus couramment synthétisées sont l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), oxyde de cérium (CeO_2), oxyde de fer (Fe_2O_3), magnétite (Fe_3O_4), dioxyde de silicium (SiO_2), oxyde de titane (TiO_2), oxyde de zinc (ZnO). Ces nanoparticules possèdent des propriétés exceptionnelles par rapport à leurs homologues métalliques.

II.1.2.5. Les nanoparticules à base de carbone : Les nanoparticules entièrement constituées de carbone sont dites à base de carbone [8]. Elles peuvent être classées en fullerènes, graphène, nanotubes de carbone (CNT), nanofibres de carbone et noir de carbone et parfois charbon actif de taille nanométrique et sont présentées dans la Figure ci-dessous.

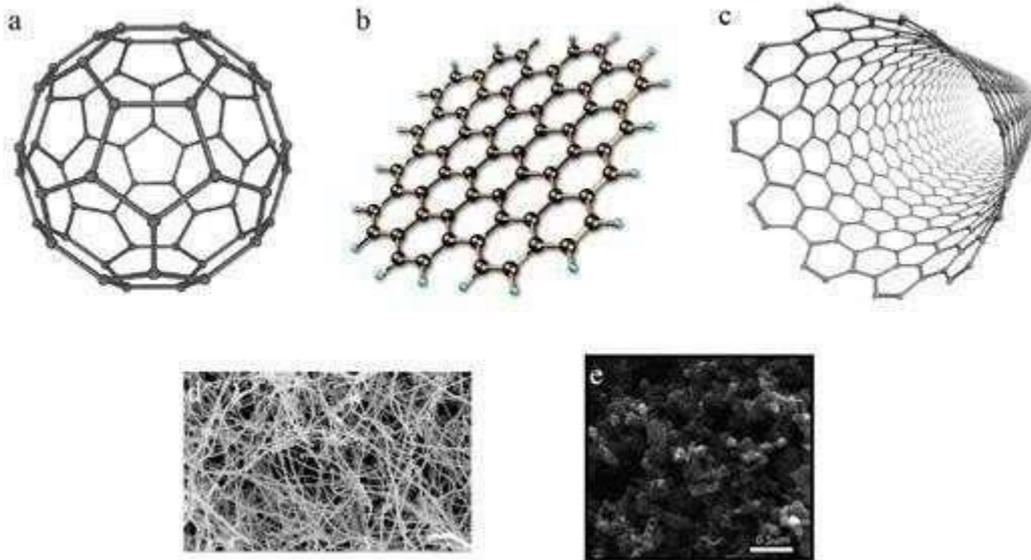


Fig04 : Nanoparticules à base de carbone : a - fullerènes, b - graphène, c – nanotubes de carbone, d- carbone nanofibres et e - noir de carbone. [10]

II.1.3. Procède de synthèse de nanoparticules

Voies de synthèses des nanoparticules D'une manière générale, il existe dans la littérature deux types d'approches pour la synthèse d'oxydes de métaux nanostructures (couches minces, nano fils, nanoparticules ...)[9][11] [6]

II.1.3.1. L'approche descendante, ou top down:.

Elle consiste à la transformation graduelle de la taille du matériau massif jusqu'à l'obtention des particules de dimensions nanométriques Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande disparité en taille et en forme.

Elle regroupe essentiellement les méthodes physiques (Le broyage à haute énergie, évaporation-condensation, procédé d'ablation laser...)

Cette technique concerne les méthodes physiques pour la formation des nanoparticules, a titre d'exemple on peut citer : - L'évaporation/condensation de vapeur. - La décharge d'arc. - Le broyage par billes d'énergie. - La pulvérisation cathodique à magnétron à courant continu. Comparé aux méthodes chimiques, les méthodes physiques sont moins coûteuses en temps et n'impliquent pas de composés chimiques dangereux. Cependant, la grande consommation d'énergie et le besoin de beaucoup de temps pour obtenir une stabilité thermique sont les limites de cette méthode. Les techniques par ablation laser sont avantageuses par rapport aux autres car il n'y a pas besoin d'ajouter

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

des réactifs à la solution. C'est donc très utile pour produire des métaux colloïdaux purs et non contaminés.

II.1.3.2. L'approche ascendante, ou bottom up

Dans cette approche, les nanoparticules sont préparées en utilisant des atomes, des molécules ou des agrégats comme des briques de construction des particules. Elles sont assez variées, généralement faciles à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique.

Cette technique regroupe essentiellement les méthodes chimiques qui nécessitent l'utilisation des composants suivants :

□ **Agents réducteurs** : (hydrogène, borohydrure, citrate, acide ascorbique, composés d'hydrazine, polyols, réactifs de Tollens, N,N-diméthylformamide, polymères de polyéthylène glycol). Ces agents permettent la réduction des ions palladium Pd^{+2} en palladium métallique (Pd^0). Le borohydrure ($NaBH_4$) est le réducteur le plus utilisé à cause de ses grandes propriétés réductrices, sa rapidité en plus de son pouvoir à assurer la répulsion électrostatique des nanoparticules, évitant ainsi l'agrégation.

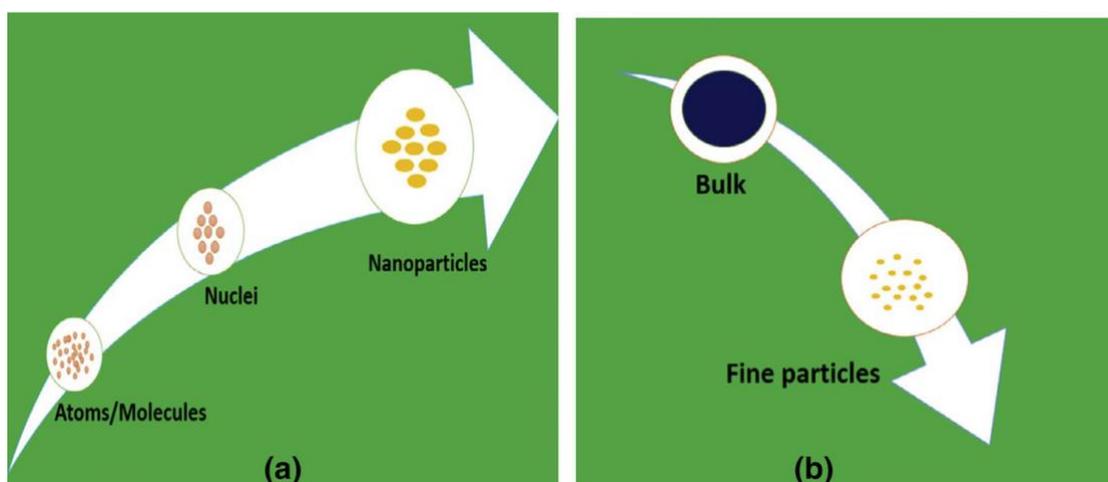


Fig 05: Protocoles de synthèse de nanoparticules : (a) une approche ascendante pour (b) une approche descendante [12]

□ **Les agents stabilisants** : (PVP, les polyols, le poly (methyl methacrylate), le poly (acide méthacrylique) et le collagène), Parmi ces agents stabilisateurs, on trouve aussi les alcools, thiols, amines, groupes acides fonctionnels et les surfactants.

□ **Les métaux précurseurs**

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

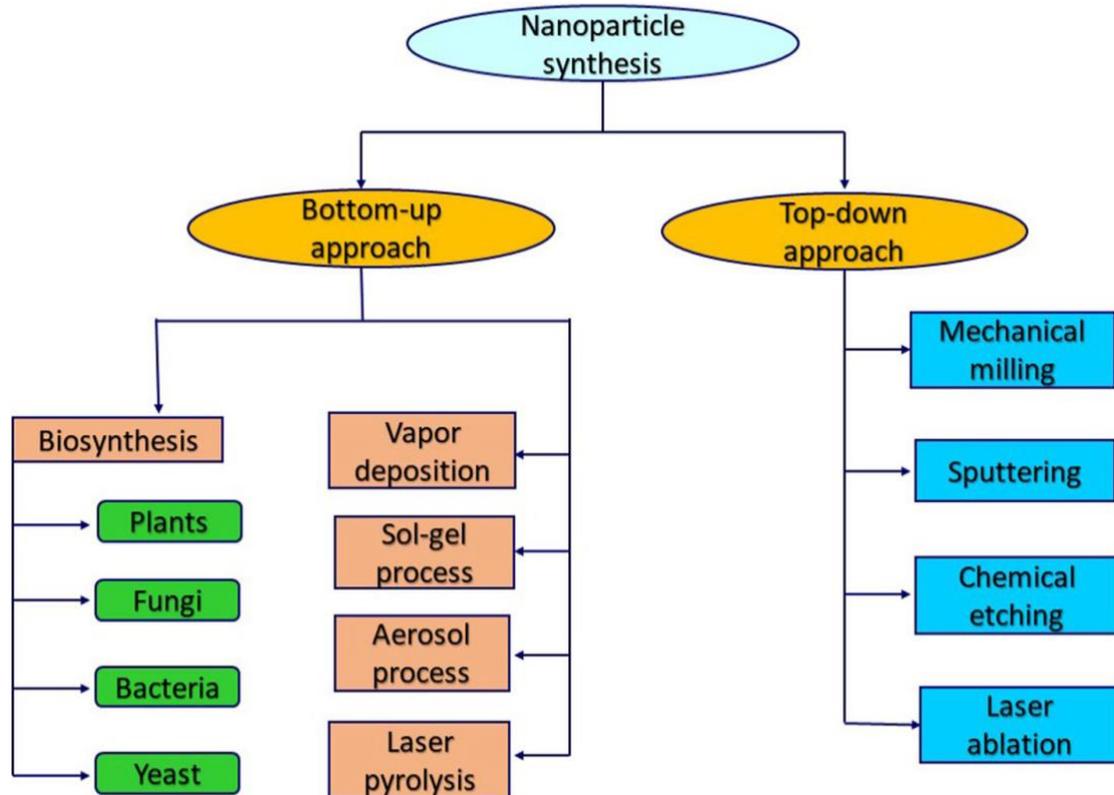


Fig06 : synthèse de nanoparticules via des approches biologiques et physico chimiques [12]

Chaque voie de synthèse possède des avantages et des inconvénients qui lui sont propres. On cite & titre d'exemple la longue durée de procédure, la courte stabilité et l'adsorption des produits chimiques toxiques susceptibles de mener aux effets indésirables dans le cas des applications médicales [6]. Il a donc été nécessaire de recourir aux méthodes de synthèse non-toxiques pour l'environnement. Les méthodes qui sont rentables et n'impliquent pas l'utilisation de produits chimiques toxiques pour la synthèse de nanoparticules, donc de nombreux chercheurs ont détourné leur intérêt pour les méthodes de chimie verte pour la synthèse des nanoparticules en utilisant des microorganismes, des enzymes, des champignons, des extraits de plantes [7, 8].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

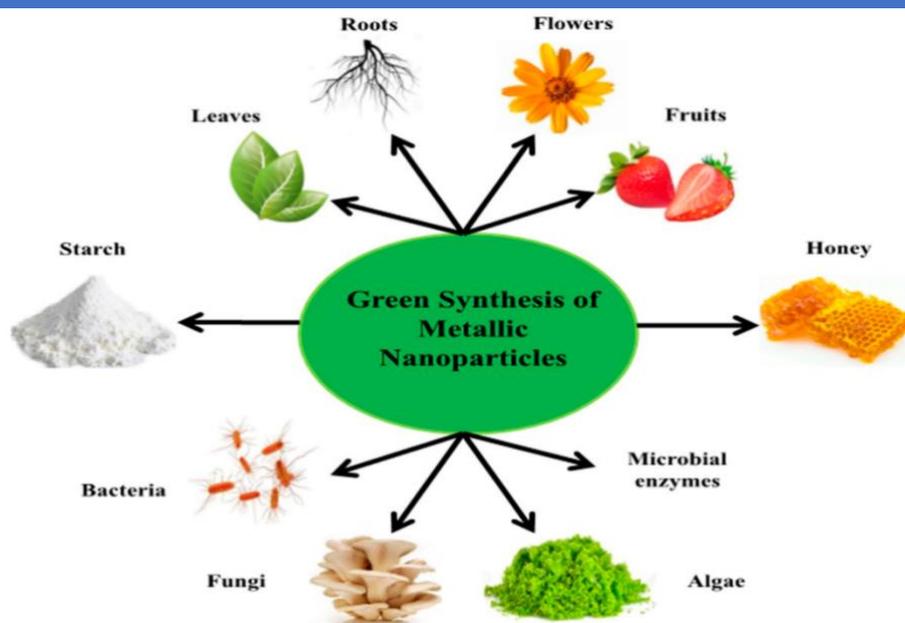


Fig07: synthèse biologique des nanoparticules [13]

Cette synthèse peut être réalisée avec des champignons, des algues, des bactéries, des plantes, etc. Certaines parties des plantes telles que les feuilles, les fruits, les racines, les tiges, les graines ont été utilisées pour la synthèse de diverses nanoparticules en raison de la présence de substances phytochimiques dans leurs extraits, qui agissent comme des agents réducteurs [12]

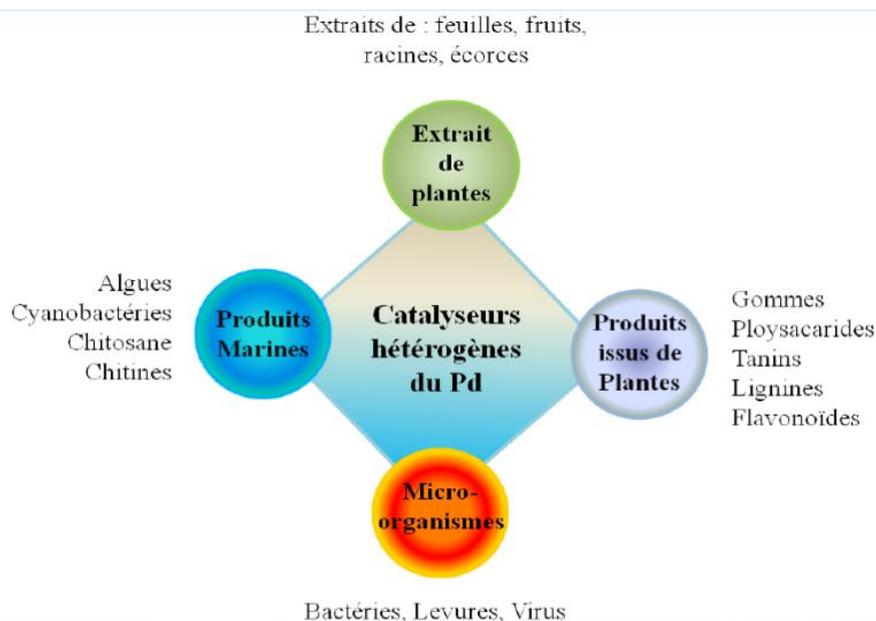


Fig08 : Elaboration de catalyseurs hétérogènes au Pd à partir de sources naturelles. [14]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les NPs bimétalliques sont formées par la combinaison de deux métaux différents. Elles ont attiré une grande attention par rapport aux NPs monométalliques, aussi bien du point de vue technologique que scientifique, car elles présentent souvent de meilleures propriétés. Les NPs bimétalliques peuvent être synthétisées sous différentes formes, tailles et structures. Elles peuvent être supportées sur des supports organiques ou inorganiques. Grâce à leurs propriétés améliorées, ces matériaux ont été utilisés pour l'administration de médicaments, la purification de l'eau et la catalyse, etc.[14]

II.1.3.2.1. Synthèse des nanoparticules par les extraits de plantes :

La biosynthèse basée sur les extraits de plantes a reçu une attention particulière comme étant une alternative simple et viable aux procédés chimiques et physiques. [11]

Cette voie a attiré l'attention des chercheurs et des scientifiques en raison de la disponibilité facile et de la large distribution des plantes ainsi que de la sécurité d'utilisation et elle est considérée comme source de divers métabolites.[12]

Les plantes sont connues comme des usines chimiques de la nature qui sont rentables et nécessitent peu d'entretien, elles ont révélé un potentiel exceptionnel dans la détoxification des métaux lourds ainsi que l'accumulation par laquelle les problèmes de polluants de l'environnement peuvent être surmontés car de très petites traces de ces métaux lourds sont également à très faibles concentrations.

Il existe avantages pour la synthèse de nanoparticules avec un extrait de plantes par rapport à d'autres synthèses biologiques telles que celles réalisées par des micro-organismes car elles peuvent être réalisées par des actions complexes de conservation des cultures microbiennes. Un avantage de la synthèse de nanoparticules assistée par des plantes est que la cinétique pour cette voie est largement supérieure à celle dans d'autres approches biosynthétiques équivalentes à la préparation chimique de nanoparticules. Diverses parties des plantes, telles que fruit, feuille, tige, racine, ont été largement utilisées pour la synthèse écologique de nanoparticules en raison des excellents composés phytochimiques qu'elles produisent.

Les phytos composés présents dans l'extrait de la plante comme les polyols, les terpénoïdes, les polyphénols sont responsables de la bio réduction des ions métalliques[12] et En raison de l'abondance des groupements carboxyles, carbonyles, hydroxyles et phénols dans des extraits de plantes, ces derniers peuvent réduire le cation métallique et stabiliser les nanoparticules ainsi formées via ces groupements [11]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

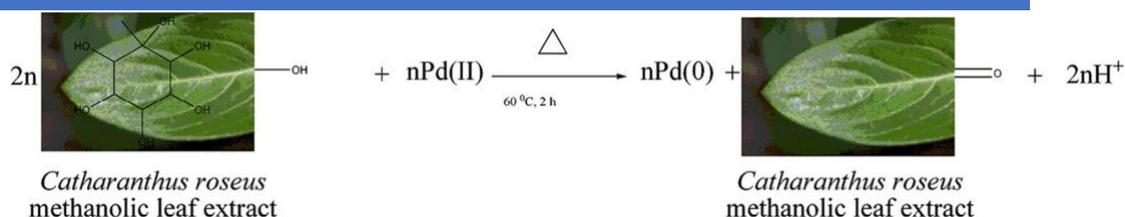


Fig09 : réduction des ions de palladium via les composés bioactifs des plantes [12]

La plante	nanoparticule	la taille (nm)	la forme	References
Anogeissus latifolia	Pd	4.8	Spherical	Kora AJ et al (2015)
Cinnamom zeylanicum	Pd	15–20	Crystalline	Sathishkumar M et al (2009)
Curcuma longa	Pd	10–15	Spherical	Sathishkumar M,et al (2009)
Glycine max	Pd	15	Spherical	Petla RK et al (2012)
Moringa oleifera	Pd	10–50	Spherical	Anand K et al (2016)
Moringa oleifera	Pd	27 ± 2	Spherical	Surendra TV et al (2016)
Musa paradisiaca	Pd	50	Crystalline irregular	Bankar A et al (2010)
Pulicaria glutinosa	Pd	20–25	Crystalline and spherical	Khan M et al (2014)
Pinus resinosa	Pd	16–20	Crystalline	Coccia F et al (2012)
Prunus x yedoensis	Pd	50–150	Spherical	Manikandan V et al (2016)

Tableau01 : exemples de la phyto synthèse des nanoparticules de palladium.

II.1.3.2.2. Molécules responsables de la bio réduction

Les plantes ont une importance capitale pour la survie de l'homme et des différents écosystèmes. Elles renferment une part importante des composés qui interviennent dans l'ensemble des réactions enzymatiques ou biochimiques on distingue ainsi deux groupes de métabolites : les métabolites primaires (molécules organiques qui se trouvent dans toutes les cellules de l'organisme d'une plante pour y assurer sa survie) et les métabolites secondaires.

Les métabolites secondaires sont des molécules ayant une répartition limitée dans l'organisme de la plante. Ils sont nécessaires à sa défense contre les agressions extérieures.

Les produits du métabolisme secondaire qui sont émis en très faible quantité, sont d'une grande variété structurale. Ces composés marquent de manière originale, un genre, une famille ou une espèce de plante et permettent parfois d'établir une taxonomie chimique.

On trouve des métabolites secondaires dans toutes les parties de plantes, mais ils sont distribués différemment selon leurs rôles. Cette distribution varie d'une plante à l'autre. Parmi les principales familles de métabolites secondaires trouvées chez les plantes on distingue :

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Les composés phénoliques, on citera les polyphénols, les lignines, les flavonoïdes, les anthocyanes et les tannins.....

- Les alcaloïdes,

- Les mucilages : (agar). et autres [15]

Les composés phénoliques se distinguent principalement par un noyau aromatique hexagonal lié directement à au moins un groupe (phénol) ou plusieurs (polyphénol) groupes hydroxyle (-OH) et à d'autres substituants, tels que des groupes méthoxyle ou carboxyle, qui sont responsables du caractère polaire de ces composés et permettent leur dissolution dans l'eau. Ils sont séparés en nombreux groupes divers et sont caractérisés par le nombre d'atomes de carbone compris liés à la structure phénolique principale telle que les acides phénoliques, flavonoïdes, stilbènes, coumarines, tanins hydrolysables, les monolignols, les lignanes et les lignines.

Les composés phénoliques constituent l'un des groupes le plus important de métabolites secondaires synthétisés par les plantes. Ils représentent 0,5 à 5 % du poids sec des plantes et sont présents dans différentes plantes ainsi que dans leurs déchets.

Les phénols ont une application étendue dans de nombreux secteurs industriels, notamment les industries agricoles, pharmaceutiques et pétrochimique, la fabrication de pesticides et d'aliments alimentaire et les fonderies de fer. Leurs groupes fonctionnels offrent une capacité importante à piéger les radicaux libres, ainsi que des ainsi que des dons d'atomes d'hydrogène ou d'électrons, ce qui est déterminant pour leur capacité de chélation des ions métalliques. Déterminant pour leur capacité de chélation des ions métalliques.

Le type et la concentration des composés présents dans les extraits de plantes ont un impact élevé sur la morphologie des nanoparticules synthétisées, tandis que la taille des particules est principalement affectée par le pH et la température du milieu [13].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

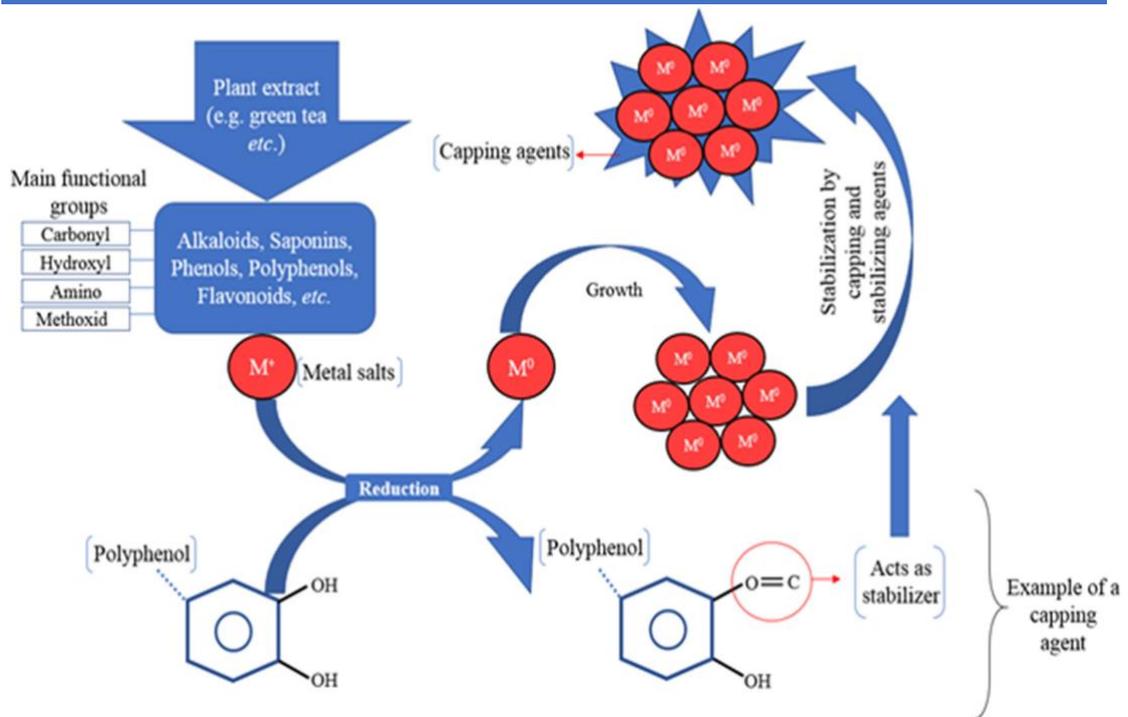


Fig10: synthèse des nanoparticules après réduction des ions métalliques par les métabolites bioactifs .[13]

II.1.3.3. Synthèse de nanoparticules binaires par voie in situ

De nombreuses nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques présentent des propriétés uniques en tant que sorbants, catalyseurs, capteurs, réducteurs, etc. Ils offrent une cinétique très rapide et une capacité de sorption accrue en raison de leur rapport surface/volume élevé.

Cependant, leur propension à l'agrégation, une chute de pression extrêmement élevée dans les systèmes d'écoulement, leur manque de spécificité pour les réactions complexes et leur faible résistance mécanique constituent souvent des obstacles majeurs aux applications fréquentes dans la vie réelle.

Dans ce contexte, les nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique supportés par des polymères sont une nouvelle classe de matériaux hybrides polymères/inorganiques qui offrent de propriétés et des possibilités d'application que ne présentent pas séparément les matériaux hôtes polymères ou les nanoparticules inorganiques seules. Par commodité, ces classes spécifiques de matériaux hybrides sont appelées les nanoparticules supportées par des polymères (PSNP).

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans les PSNP, les nanoparticules de métal et d'oxyde métallique sont dispersées dans la phase polymère conformément selon des procédés in-situ et ex-situ.

Dans le procédé de synthèse in-situ, la phase polymère préformée agit comme un microréacteur et des nanoparticules de métal ou d'oxyde sont générées à l'intérieur de la phase à partir d'un précurseur qui est transformé en nanoparticules souhaitées par une série de réactions appropriées.

Ce procédé gagne en popularité pour ses avantages technologiques par rapport aux méthodes ex-situ car la taille et la morphologie des particules peuvent être contrôlées avec une relative facilité.

Par opposition à la méthode de synthèse ex-situ, dans cette méthode, les nanoparticules de métal et d'oxydes métalliques sont synthétisées dans une structure ou une matrice polymère est préformée.

En considérant l'approche in-situ, la combinaison du grand nombre de polymères fonctionnalisés disponibles et des différents types de nanoparticules qui peuvent être préparées donne lieu à un nombre énorme de PSNP différents pouvant être synthétisés, dont les paramètres qui contrôlent la nature des PSNP sont (la nature du polymère fonctionnel, le type de précurseur de la nanoparticule, la réaction qui forme les nanoparticules ...).

Les processus in-situ peuvent être subdivisés en deux groupes, à savoir

- La sorption suivie d'une réaction d'oxydoréduction et/ou de précipitation.
- L'imprégnation suivie d'une réaction de précipitation et/ou d'une réaction d'oxydoréduction

Où le polymère et les nanoparticules de métal/oxyde métallique conservent leurs propriétés intrinsèques, même à l'échelle nanométrique et peuvent être facilement adaptées pour compléter les propriétés globales des PSNP de diverses manières.

Dans ce procédé, les polymères servent de nano réacteurs et fournissent un milieu confiné pour la synthèse ; ils stabilisent et isolent les nanoparticules synthétisées en empêchant leur agrégation, Bien que les frontières entre les différents processus de synthèse soient très étroites.

II.1.3.4. La MATIERE VEGETALE

II.1.3.4.1. Rappel ethnobotanique



Fig11 : *Lawsonia inermis* (Henné)

Lawsonia inermis (Henné) est un arbuste ou un petit arbre cultivé dans de nombreuses régions comme plante ornementale et comme plante tinctoriale commerciale, c'est une plante à fleurs, ayant une 5 mètres de hauteur, originaire des régions subtropicales et tropicales du monde y compris l'Asie du Sud, l'Afrique désert du Sahara et même dans les régions du nord de L 'Australie. Les feuilles de la plante de henné sont entières, opposées, sub-sessiles, de forme ovale et lisses. Les feuilles ont longueur de 2-3 cm et une largeur de 1-2 cm. L'arbuste du henné est fortement ramifié et possède une écorce brun-grisâtre. [16]

II.1.3.4.2. Analyse phytochimique de la plante

Comme l'ont rapporté Varghese et al. une large gamme de composants chimiques a été isolée du henné, notamment des dérivés naphtoquinoniques (lawsone qui est le principal ingrédient et la matière colorante des feuilles), des dérivés phénoliques, des coumarines, des xanthones, des tanins, des flavonoïdes, des composants aliphatiques, des triterpènes, des stérols et d'autres composants chimiques tels que le glucose, l'acide gallique, les acides aminés, le mannitol, les oligo-éléments et les minéraux.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Fig12 : lawsone

Et en plus de la lawsone, les autres constituants présents sont l'acide gallique, glucose, mannitol, graisses, résine (2 %), mucilage et traces d'un alcaloïde. Alcaloïde. Les feuilles produisent de l'acide hennatannique et une résine verte à l'huile d'olive. D'huile d'olive, soluble dans l'éther et l'alcool. Les fleurs donnent une huile essentielle (0,01-0,02 %) de couleur brune ou brun foncé, au parfum fort et composée principalement d' α -agonistes. Parfum fort et se compose principalement de α - et β - ionones, d'un composé azoté et d'une résine. Composé azoté et de résine. Les graines contiennent des protéines (5.0 %), des hydrates de carbone (33,62 %), des fibres (33,5 %), des huiles grasses (10-11 %) composées d'acide béhénique, d'acide arachidique, d'acide stéarique, acide palmitique, acide oléique et acide linoléique. L'insaponifié contient des cires et des colorants. La racine contient une matière colorante rouge [17]

Les extraits de *Lawsonia inermis* préparés dans le cadre de l'étude présente étude ont été analysés pour la recherche de composés phytochimiques, notamment les hydrates de carbone, les cardioglycosides, les terpénoïdes, les tanins, tannins, les composés phénoliques, les protéines et les quinones comme ci-dessous [23].[16]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Extracts of *Lawsonia inermis*

	Methanol	Chloroform	Acetone	Aqueous
Cardioglycosides	+	+	+	+
Terpenoids	+	-	+	+
Carbohydrates	+	+	+	+
Proteins	-	-	-	-
Phenols	+	+	+	+
Quinones	+	+	+	+
Tannins	+	+	+	+

(+ Sign indicating presence of compound; - sign indicating absence of compound).

Tableau 02 : composition de l'extrait de lawsonia innermis [16]

II.1.3.4.3. Usage médical de la plante

Le henné est connu pour être utilisé en tant qu'agent cosmétique pour la teinture des cheveux, des ongles et de la peau. En tant que plante médicinale, le henné a été utilisé dans les remèdes populaires comme astringent, hypotenseur, sédatif, et contre les maux de tête, la jaunisse et la lèpre. Les feuilles étaient également utilisées pour les maladies de la peau, les maladies vénériennes, la variole et la spermatorrhée. Les graines Powered étaient efficaces contre la dysenterie et les troubles du foie. L'écorce était utilisée dans diverses affections, comme les brûlures, la jaunisse, l'hypertrophie de la rate, les calculs, la lèpre et les troubles cutanés. La racine était considérée comme un médicament puissant pour la gonorrhée, l'herpès, les yeux irrités, comme abortif et dans le traitement de certains troubles nerveux. Comme les graines étaient capables de soulager les troubles du foie, on s'est interrogé sur les effets protecteurs des autres parties de la plante. [17]

II.1.4. Propriétés et Application of NPS :

Les nanoparticules (NPS), même en petites quantités, ont des avantages potentiels en tant que nouveaux matériaux dans divers domaines.[17]

Les nanoparticules (NPS) sont des particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres et qui sont entourées d'une couche interfaciale environnante, qui affecte fondamentalement toutes ses propriétés.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

. Elles manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, électroniques et de surface.

. Les nanoparticules (NPs) ont une plus grande surface que les particules plus grandes, ce qui les rend plus réactives à d'autres particules. Cela signifie également que lorsqu'un volume donné de matériau est composé de particules plus petites, la surface du matériau augmente

a) Les propriétés structurales

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité [7]. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules chose qui a été observée pour le TiO_2 [2] pour lequel les calculs thermodynamiques montrent que la phase anatase dans sa forme massive est moins stable que la phase rutile. Cependant, lors de la synthèse par la voie sol-gel, l'anatase se forme de façon prédominante, ceci s'explique par la formation de nanocristaux d'une dizaine de nanomètre. À cette dimension, l'énergie de surface se manifeste pour inverser la situation et rendre la phase anatase plus stable que la phase rutile.

b) Les propriétés électroniques

Dans le cadre de la théorie des bandes, les niveaux d'énergie discrets d'un atome isolé forment, dans un système périodique contenant un très grand nombre d'atomes, des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elles pour former une seule bande plus large. Quand le nombre d'atomes devient limité, les niveaux d'énergie deviennent discrets et les écarts entre les bandes modifiés, ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique.

L'effet de la taille peut aussi conduire à des transitions métal -non-métal comme c'est le cas du Hg. Les petites nanoparticules de mercure (Hg_3) en phase gazeuse constituées d'atomes de configuration électronique $6s^2 6p^0$ sont de nature non métallique, mais au fur et à mesure que la taille des nanoparticules augmente (Hg_{250}), les niveaux $6s$

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

et $6p$ s'élargissent pour former deux bandes de plus en plus rapprochées jusqu'à chevauchement marquant ainsi la transition vers l'état métallique [8].

c) Les propriétés de surface

Les propriétés de surface sont liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, elles découlent de ces deux propriétés. L'une des conséquences de la réduction de la taille est la grande dispersion (pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la nanoparticule) dont disposent les nanoparticules. À titre d'exemple, pour une nanoparticule sphérique la dispersion passe de moins de 15% pour un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1 nm. Les atomes superficiels ont une faible coordinance et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. Dans la réalité la surface n'est pas plane, elle contient des défauts qui accentuent l'insaturation des atomes de surface. Ces sites ont plus d'affinité à former des liaisons et sont d'une grande importance pour les réactions catalytiques.[18]

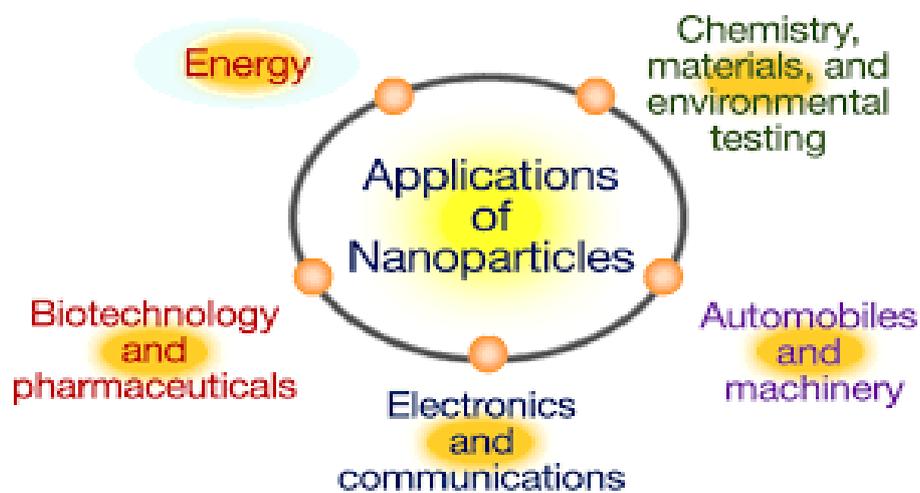


Fig13: application des nanoparticules[19]

En raison de leurs propriétés physiques uniques, les NPs sont de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines, tels que la médecine, l'agriculture, l'industrie alimentaire, l'électronique et l'environnement les cosmétiques, la médecine et les applications de diagnostic .[17] [20] [21]

II.1.5. Avantages de la synthèse verte

Au cours des derniers siècles, en raison de l'industrialisation rapide et de l'explosion démographique, l'extraction des métaux à partir des sources primaires a énormément augmenté, ce qui a conduit à un appauvrissement significatif des réserves de métaux. L'extraction de métaux à partir de sources primaires a considérablement augmenté, ce qui a conduit à un épuisement important de ces ressources. Par conséquent, la nécessité de se procurer des métaux à partir de sources secondaires en employant technologies durables et respectueuses de l'environnement est apparue. [13]

Le concept de "chimie verte" pour le "développement durable" a été largement étudié [17]. Le développement durable est décrit comme développement qui répond aux demandes actuelles tout en équilibrant la capacité des générations futures à satisfaire leurs besoins [18] et En raison de son inquiétude face aux preuves de pollution et à l'utilisation inconsidérée des ressources naturelles, le développement durable est particulièrement important pour divers secteurs de la chimie [19].

La sélection d'un solvant vert ou respectueux de l'environnement (les plus utilisés sont l'eau, l'éthanol et leurs mélanges), d'un agent réducteur non toxique approprié et d'une substance sans danger pour l'environnement, non toxique et une substance sûre pour la stabilisation sont les trois exigences les plus importantes pour la synthèse verte des NPs.

Les procédures chimiques sont généralement excessivement coûteuses et impliquent l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux qui présentent divers risques pour l'environnement [20]. En revanche la synthèse verte est une méthode sûre, biocompatible et respectueuse de l'environnement qui permet de synthétiser des nanoparticules pour diverses applications [21].

Des champignons, des algues bactéries et les plantes ont été utilisées pour réaliser cette synthèse verte. Cependant, les composants des plantes, notamment les feuilles, les fruits, les racines, les tiges et les graines, ont été largement utilisés pour synthétiser différentes NP [21]. En effet, les extraits de plantes ont la capacité de produire des NPs de taille, de forme et de composition définies. En outre, la présence d'un large éventail de substances phytochimiques dans leurs extraits peut fonctionner comme des stabilisateurs et/ou des réducteurs naturels. [19]

II.2. Le palladium

II.2.1. Définition

Le palladium est un élément chimique métallique du groupe de platine, de symbole Pd et de numéro atomique 46. Il appartient au groupe 10 du tableau périodique des éléments mais il possède une configuration particulièrement atypique de ses couches électroniques périphériques comparé au reste des éléments du groupe.

Le palladium est un métal blanc argente mou identique au platine, il possède le plus faible point de fusion, il se dissout lentement dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique et à température ambiante ce métal ne réagit pas avec l'oxygène mais s'il est chauffé à 800° il s'oxyde en oxyde de palladium (PdO). [22]

II.2.2. Propriétés physico chimiques

Les surfaces de palladium sont d'excellents catalyseurs pour les réactions chimiques impliquant l'hydrogène et l'oxygène, comme la l'hydrogénation de composés organiques insaturés

Le palladium adsorbe environ 1000 fois son propre volume d'hydrogène lorsqu'il est chauffé. Hydrogène lorsqu'il est chauffé jusqu'à une rougeur terne leur activité catalytique est due à la dissociation de l'hydrogène moléculaire en état atomique : $H_2 \rightarrow 2H$. [20] [23]

Numéro atomique	46
Poids atomique	106,40
Point de fusion1	554,9 ° C (2 830,8 ° F)
Point d'ébullition	2 963 ° C (5 365 ° F)
Gravité spécifique	12,02 (0 ° C [32 ° F])
États d'oxydation	+2, +4
Configuration électronique	[Kr] 4j ¹⁰
Potentiels de réduction standard (V)	+0.951 (Pd ²⁺ + 2 ^e /Pd)
Conductivité thermique (W/m/K)	71.8

Tableau 03 : Propriétés De Palladium

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.2.3. Synthèse verte des nanoparticules de palladium

Le palladium et le platine sont tous deux des métaux coûteux de couleur blanc argenté, de haute densité, La biosynthèse de ces deux nanoparticules à partir de plantes a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leur caractère écologique, durable et économique.

. La synthèse verte de nanoparticules de Pd a été rapportée en utilisant divers extraits de plantes comme *Cinnamomum camphora*, *Gardenia jasminoides*, *Pinus resinosa*, *Anogeissus latifolia*, *Glycine max*, *Ocimum sanctum*, *Curcuma longa*, *Musa paradisiaca*, *Cinnamom zeylanicum*, *Pulicaria glutinosa*, *Doipyros kaki*, et bien d'autres encore.[12]

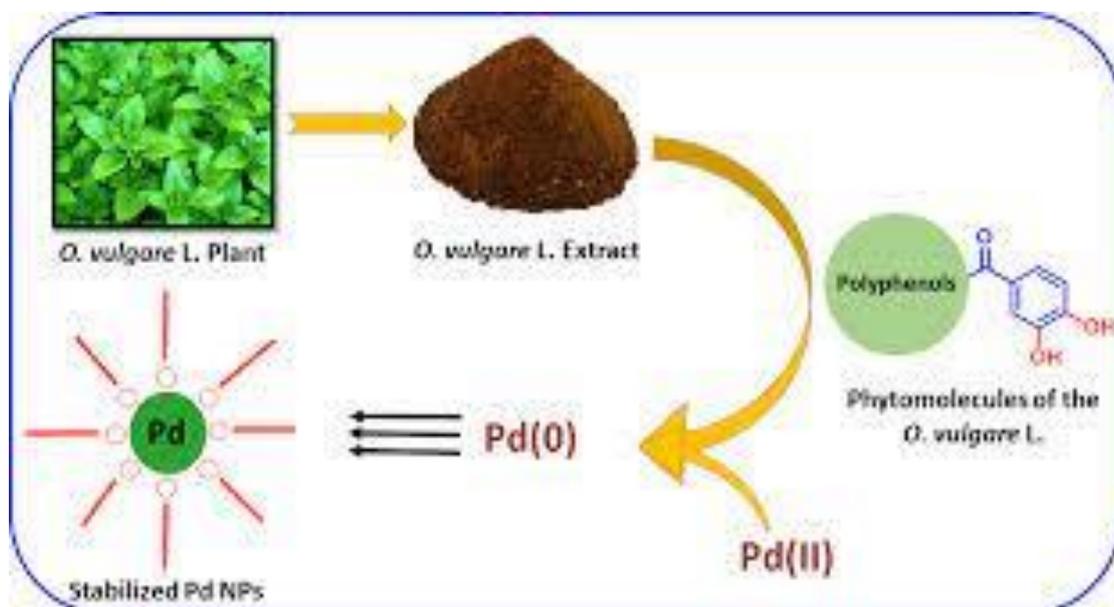


Fig 14: la bio réduction des ions de palladium

Des particules sphériques de 5 nm de taille ont été obtenues par l'extrait de feuille d'*Anacardium occidentale*. Un extrait renouvelable et non toxique de feuilles de thé noir (*Camellia sinensis*) a également été utilisé comme agent réducteur et stabilisateur dans la préparation de nanoparticules de Pd. Ces nanoparticules ont été applicables dans la réduction du 4-nitrophénol ainsi qu'en catalyseurs hétérogènes et efficaces dans la réaction de couplage de Suzuki avec l'acide phénylboronique avec l'acide phénylboronique et les halogénures d'aryle. La capacité de recyclage du catalyseur capacité de recyclage du catalyseur a été trouvée 7 fois sans perdre son activité catalytique.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En utilisant l'extrait d'*Anogeissus latifolia* et le chlorure de palladium, des nanoparticules de palladium ont été obtenues. De palladium, des nanoparticules de palladium ont été développées par la voie verte, ce qui a été confirmé par une couleur brune intense et un large spectre d'absorption dans la région ultraviolet-visible. La taille moyenne de ces particules était de $4,8 \pm 1,6$ nm et sphériques. Arsiya et al ont fabriqué des nanoparticules de Pd de taille moyenne par l'extrait de *Chlorella vulgaris* en seulement 10 minutes seulement. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont suggéré l'implication du polyol et du groupe amide de *Chlorella vulgaris* dans la réduction des ions métalliques en nanoparticules.[4]

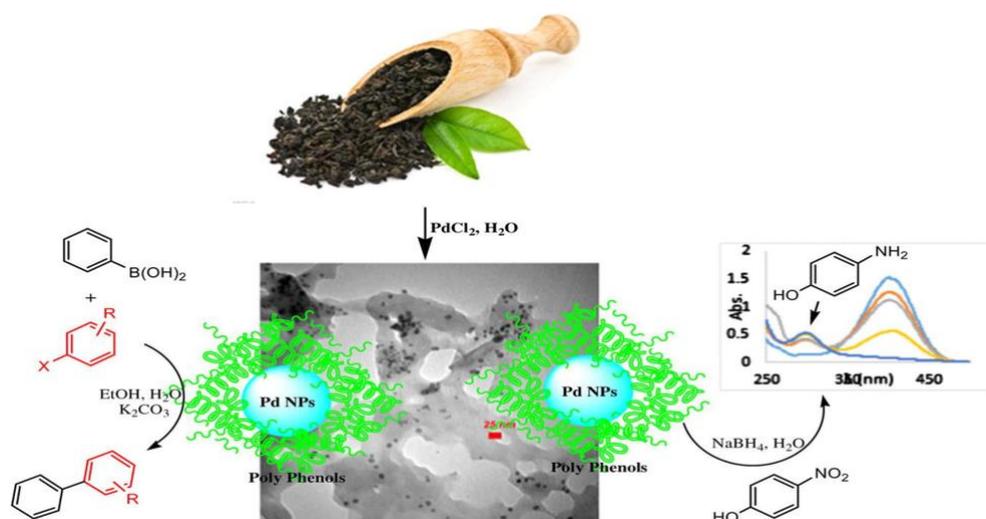


Fig15: synthèse de nanoparticules de palladium [12]

II.2.4. Applications des nanoparticules de palladium

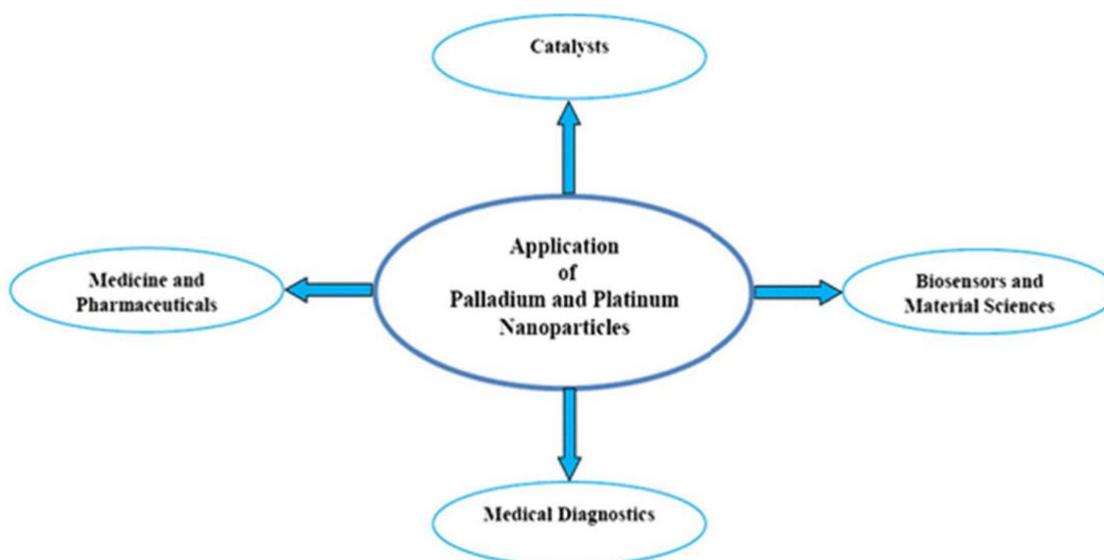


fig 16: Applications of palladium nanoparticles [12]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La chimie du palladium est une chimie intéressante, très utilisée dans les domaines de la pharmacie ou de l'agrochimie, Appliqué comme catalyseur, biocapteur, biosensor et très importants sur le plan industrie, sachant que La nano catalyse, ou catalyse en présence et à la surface de NPS métalliques, a suscité beaucoup d'attention ces dernières années dans les domaines de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée [20] [24][25]

Dans le domaine de la synthèse organique, la nano catalyse a notamment été appliquée aux réactions d'hydrogénation⁵⁴, de formation de liaisons carbone-carbone⁵⁵, de carbonylation⁵⁶ , d'oxydation, Les réactions d'hydrogénation de nitro arènes constituent également à l'heure actuelle des réactions cruciales en chimie fine.[26]

Nanoparticules de palladium supportées par de l'oxyde de graphène réduit (Pd NPs/RGO) utilisé comme agent réducteur et stabilisant appliqué comme catalyseur recyclable et hétérogène pour la réduction de nitroarènes contenant divers groupes fonctionnels avec du borohydrure de sodium (NaBH₄) comme source d'hydrogène.[27] [28] [20]. Le palladium adsorbe environ 1000 fois son propre volume d'hydrogène lorsqu'il est chauffé jusqu'à une rougeur terne. Leur activité catalytique activité est due à la dissociation de l'hydrogène moléculaire en état atomique : $H_2 \rightarrow 2H$.

Des nanoparticules de palladium dopées au chitosan-graphène ont été employées comme biocapteur pour l'estimation du glucose. Les nanoparticules de palladium sur l'oxyde de graphène ont également été utilisées comme catalyseur hétérogène recyclable, également été utilisées comme catalyseur hétérogène recyclable pour la réduction de des nitroarènes en utilisant le borohydrure de sodium. Puisque le catalyseur récupéré peut être utilisé pendant cinq cycles, il peut être être utilisé pour une réduction à grande échelle des nitroarènes. Il a également été également été utilisé dans la réduction du bleu de méthylène, du méthyl orange et du nitrophénol. Les nanoparticules ont montré une excellente dégradation des colorants, et par conséquent, elles peuvent être utilisées pour traiter les effluents contenant des colorants.[20]

II.3. L ' oxide de calcium

II.3.1. Définition

L'oxyde de calcium (CaO), communément appelé chaux vive, est un matériau largement utilisé. C'est un solide blanc, caustique et alcalin à température ambiante Son

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

point de fusion est de 2572 °C et son point d'ébullition de 2853 °C. Il est soluble dans les acides, le glycérol et une solution de sucre. Le CaO a la structure cubique "halite".

La production d'oxyde de calcium à partir de calcaire est l'une des plus anciennes transformations chimiques réalisées par l'homme. Son utilisation est antérieure à l'histoire connue. La plupart des langues anciennes ont un mot pour désigner l'oxyde de calcium. En latin, c'est calx, d'où le nom de l'élément calcium. En vieil anglais, son nom est lim, qui est à l'origine du nom commercial moderne de l'oxyde de calcium, à savoir la chaux.[29]

II.3.2. Propriétés d'oxyde de calcium

La chaux vive est très corrosive et réagit violemment avec l'eau. Substance relativement peu coûteuse, la chaux vive produit de l'énergie thermique par la formation de l'hydrate, l'hydroxyde de calcium, comme dans l'équation suivante : $\text{CaO (solide)} + \text{H}_2\text{O (liq)} \Rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \text{ (aq)}$

Les nanoparticules d'oxyde de calcium ont généralement une taille de 20 à 80 nm avec une surface spécifique (SSA) de l'ordre de 15 à 50 m²/g et sont également disponibles avec une taille moyenne de particules de 100 nm avec une SSA d'environ 5 à 10 m²/g. Les nanoparticules d'oxyde de calcium sont disponibles sous des formes ultra-hautes et haute pureté, transparentes, enrobées et dispersées. Elles sont également disponibles sous forme de nano fluide. Les nano fluides sont généralement définis comme des nanoparticules en suspension dans une solution, soit en utilisant un agent tensioactif, soit en utilisant une technologie de charge de surface. Des conseils techniques sur la dispersion des nano fluides et la sélection des revêtements sont également disponibles.

. Les nanostructures disponibles comprennent les nano rodes, les nano mèches, les nano cornes, les nano pyramides et autres nano composites.

II.3.3. Sources

Aujourd'hui, il existe un grand intérêt pour la recherche de nouvelles sources de carbonate de calcium pur⁶. Sources de carbonate de calcium pur⁶. Le carbonate de calcium obtenu à partir de farine d'os, ne présente pas la même biodisponibilité que le calcium obtenu à partir de sources synthétiques. Le carbonate de calcium provenant

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

coquilles d'huîtres contient des vestiges de plomb parmi les autres éléments toxiques potentiels tels que l'aluminium, le cadmium et le mercure¹⁵. En revanche, la coquille d'œuf a l'avantage de ne pas contenir d'éléments toxiques¹¹. éléments toxiques¹¹. [30]

Le CaO est commercialisé à prix élevé, et la recherche pour obtenir CaO à faible coût à partir de matières premières renouvelables est un sujet intéressant jusqu'à présent. La matière première potentielle à cette fin est la coquille de plusieurs mollusques et la coquille d'œuf [7]. Les coquilles de coque sanguine (*Anadara granosa*) ont un bon potentiel pour être utilisées comme catalyseurs hétérogènes de CaO dans la fabrication de biodiesel, car elles contiennent du carbonate de calcium (CaCO_3) qui peut être utilisé comme catalyseur hétérogène. [31]

Le calcium (Ca) est l'un des principaux composants de la coquille de mollusque et également un nutriment végétal essentiel qui joue un rôle vital dans le maintien de la structure de la paroi cellulaire, la fonction de la membrane et la régulation de la croissance de la plante [2, 3]. La croissance des plantes et la fiabilité structurelle des tiges qui portent les fleurs et la qualité des fruits produits, dépendent fortement de la disponibilité du calcium. Le Ca est une molécule de signalisation cellulaire et un cofacteur requis pour le transport membranaire, la maturation et le facteur déterminant du rendement. En outre, le Ca améliore la résistance des plantes aux maladies microbiennes. [4]

Le calcium (Ca) est l'un des principaux nutriments essentiels à la croissance et au développement des plantes. Des nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO_3) et d'oxyde de calcium (CaO) ont été préparées à partir de trois coquilles de mollusques marins. La composition élémentaire de trois coquilles de mollusques. [32]

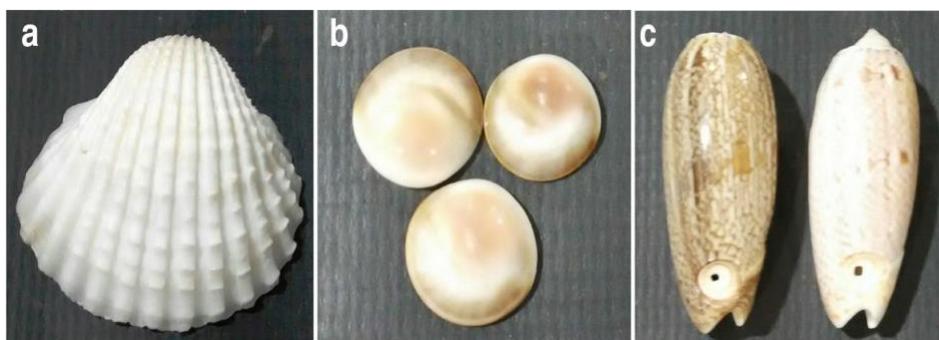


Fig 17 : quelque Source de CaO[30]

II.3.4. Applications de cao nps

Parmi les catalyseurs hétérogènes qui ont été utilisés pour la fabrication de biodiesel, l'oxyde de calcium (CaO) est un oxyde d'une base forte qui présente une activité catalytique élevée sachant que le CaO comme catalyseur présente de nombreux avantages, par exemple, la basse température et le temps court des conditions de réaction, ainsi que le faible coût du catalyseur [5]. En outre, l'utilisation du catalyseur CaO pour la synthèse du biodiesel n'est pas toxique.[31]

Les nanoparticules fonctionnalisées en surface permettent aux particules d'être adsorbées préférentiellement à l'interface de la surface à l'aide de polymères liés chimiquement. Des recherches de développement sont en cours dans le domaine des matériaux nanoélectroniques et photoniques, tels que les MEMS et les NEMS, des biomatériaux, tels que les biomarqueurs, les bio-diagnostics et les biocapteurs, et des nanomatériaux connexes, destinés à être utilisés dans les polymères, les textiles, les couches de piles à combustible, les composites et les matériaux d'énergie solaire. L'utilisation la plus importante aujourd'hui est dans le domaine dentaire où les implants sont positionnés.

la chaux est également utilisée dans le traitement de l'eau et des eaux usées pour réduire l'acidité, comme flocculant dans les piscines pour éliminer les phosphates et autres impuretés ; dans la fabrication du papier pour dissoudre la lignine, et dans le blanchiment du papier comme coagulant ; dans l'agriculture pour améliorer les sols acides ; et dans les laveurs de gaz pour désulfurer les gaz résiduels et traiter de nombreux effluents liquides. Il a traditionnellement été utilisé pour l'inhumation des corps dans les tombes ouvertes, afin de masquer l'odeur de décomposition, ainsi qu'en médecine légale, pour révéler les empreintes digitales.

Le prétraitement des approvisionnements en eau implique l'utilisation de la chaux pour diminuer l'acidité, adoucir et clarifier l'eau potable.

Divers autres procédés industriels font également un usage intensif de la chaux. Elle est utilisée comme opacifiant dans les plastiques. L'industrie du papier l'utilise pour le traitement du bois ; la chaux étant très alcaline, elle dissout la lignine qui lie les fibres

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

du bois. Le carbonate de calcium précipité (PCC), l'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium ont une gamme variée de fonctionnalités dans l'industrie du papier.[29]

L'oxyde de calcium (CaO) est l'un des oxydes métalliques prometteurs ayant de nombreuses applications comme catalyseur [4], dopant ajouté pour modifier les propriétés électriques et diélectriques [5], agent de remédiation pour les déchets toxiques [6, 7], pour la capture du CO₂ [8-10], désulfuration des gaz de combustion et agent de contrôle des émissions dans la pollution [11], purification des gaz chauds [12], etc. L'oxyde de calcium est un produit chimique de grand volume, qui trouve des applications dans de nombreuses industries. En outre, l'oxyde de calcium est abondant dans la nature, peu coûteux et facile à produire. Des composés et des substances comme l'acide citrique, le glucose et certains colorants sont purifiés à l'aide d'oxyde de calcium, avant d'être raffinés [13, 14]. L'oxyde de calcium sert à équilibrer les sols acides et est utilisé dans les régions où les pluies lessivent le calcium du sol. L'oxyde de calcium trouve sa place dans l'électronique en tant que déshydratant dans les LED [13]. Les médicaments sont passés du statut d'agents thérapeutiques à celui de facteurs de croissance et sont devenus plus quantifiés. Les nanoparticules d'oxyde de calcium, grâce à leurs nanostructures, peuvent être utilisées dans les systèmes d'administration de médicaments [15]. Elles sont également utilisées industriellement comme agent déshydratant dans la création de l'acier, comme absorbant, comme adoucisseur d'eau, comme régulateur d'hydrogène potentiel pour les eaux usées et dans les engrais [16]. Les propriétés et les applications des nanoparticules dépendent de leur taille et de leur morphologie [5]. Les effets sur la taille, la forme, l'uniformité et les propriétés des nanoparticules sont dus à la température élevée et à la nature des solvants [17-19] et les méthodes en phase de solution offrent un grand degré de contrôle sur les nanoparticules préparées [5]. [33]

II.4.les facteurs qui influencent les propriétés des nanoparticules

La variation de sa composition, de sa taille ou de sa position à la surface peut donc modifier les propriétés physiques et chimiques d'une nanoparticule :

Effets de taille	Selon le matériau utilisé pour produire les nanoparticules la taille des particules influence la
------------------	--

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	solubilité, la transparence, la couleur, la longueur d'onde d'absorption ou d'émission, la conductivité, le point de fusion et le comportement catalytique
Effets de composition	Le changement de la composition de particules entraîne un comportement physique et chimique différent du matériau
- Effets de surface	La dispersibilité, la conductivité, le comportement catalytique et les propriétés optiques sont modifiées par les différentes propriétés de surface de la particule.

Tableau 04: les facteurs qui influencent les propriétés des nanoparticules [8]

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble de manipulations qui ont été effectuées dans le but de la préparation des nano composites de palladium et d'oxyde de calcium par un procédé de la chimie verte qui est simple, rapide et propres vis-à-vis de l'environnement et du manipulateur.

Pour le faire nous avons choisi de préparer les nanoparticules binaires d'oxyde de calcium /palladium en dispersion aqueuse en utilisant l'extrait d'une plante aromatique (hennis- *Lawsonia innermis*) comme bio réducteur ;ensuite on a passé à la caractérisation de notre matériau en utilisant la spectroscopie comme outil d'analyse et on a teste l'application de ce matériau dans la réduction catalytique du bleu méthylène en présence du NaBH_4

Dans ce cadre nous avons besoin de :

Plante (<i>Lawsonia innermis</i>)	Plaque chauffante
Eau distille (solvant)	Agitateur magnétique
NaCl	Barro magnétique
NaBH_4 (réducteur)	Béchers, éprouvette
PdCl_2 (sel précurseur)	Papier filtre
CaO NPS	Entonnoir

Tableau05 : les matériaux utilisés dans le protocole experimental

III.1. Description de la plante

Lawsonia innermis est un arbuste épineux de la famille des Lythracées pouvant atteindre plusieurs mètres de haut. Ses feuilles sont principalement utilisées comme colorant ou tatouage mais la tradition leur octroie également d'autres vertus dont médicinales.

C'est une source unique de divers composés bioactifs importants tels que des dérivés de naphtho quinone (lawsone), des composants aliphatiques, des triterpènes, des stérois, des dérivés phénoliques, des coumarines, des xanthonnes et des flavonoïdes.

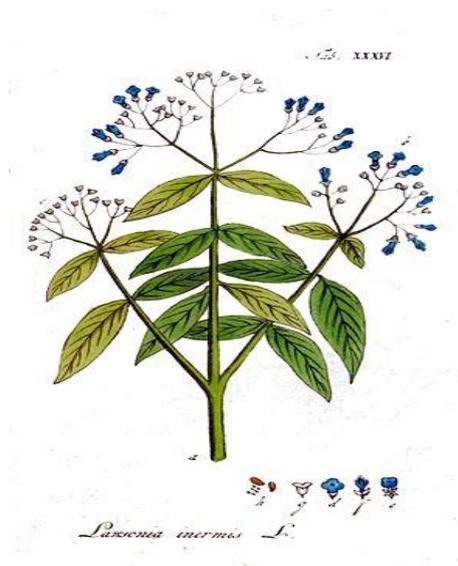


Figure18 : Lawsonia inermis

Quelque structures des métabolites bioactifs :

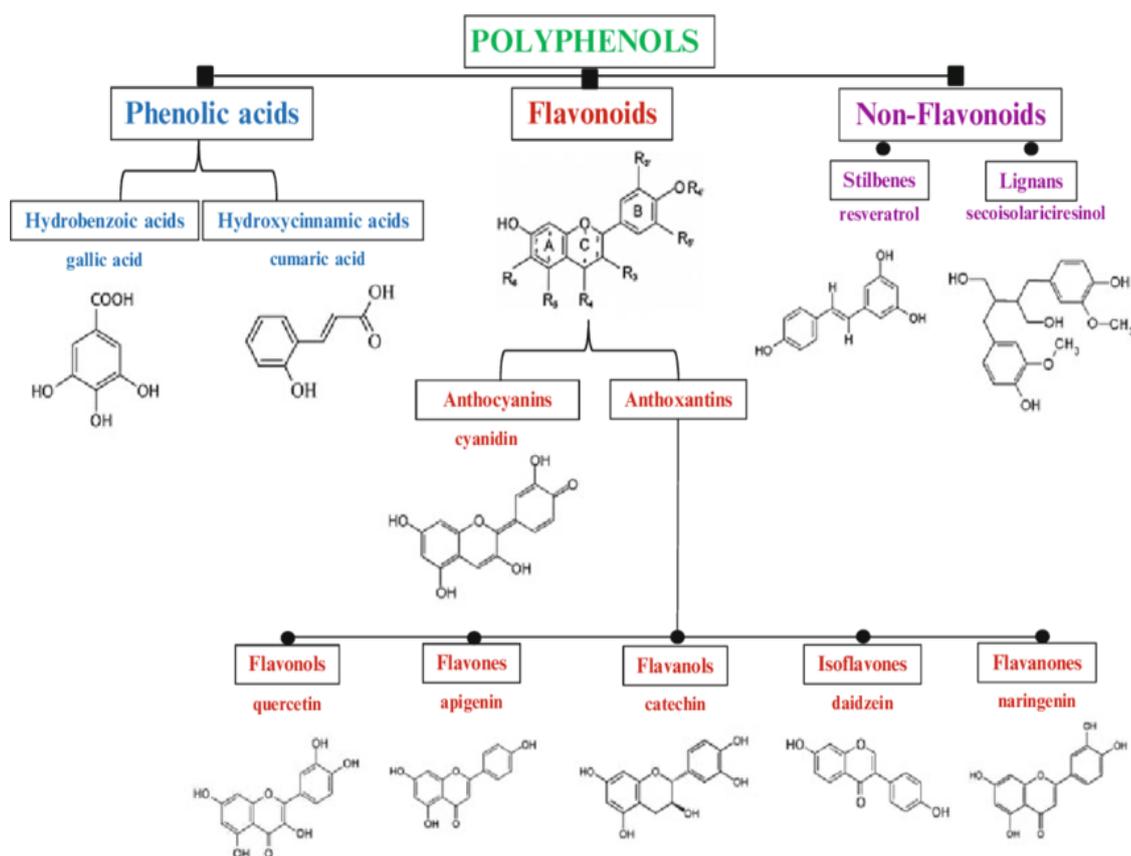


Fig19 : Quelques structures des métabolites bioactifs

III.2. Protocol expérimentale

III.2.1. Préparation de l'extrait

Pour la préparation de notre extrait on a suivi les étapes suivantes :

*premièrement le lavage des fragments de la plante utilisée & l'eau froide.

*en deuxième lieu l'extraction, on a mis 1g de la matière végétale dans 100 ml d'eau distillé dans un ballon sous chauffage & 70°C et sous agitation pendant 30 minutes jusqu' au changement de couleur.

* après on a passe à la filtration, on a filtré la préparation aqueuse pour obtenir l'extrait désiré et en fin, on l'avait conservé au réfrigérateur & 4°.

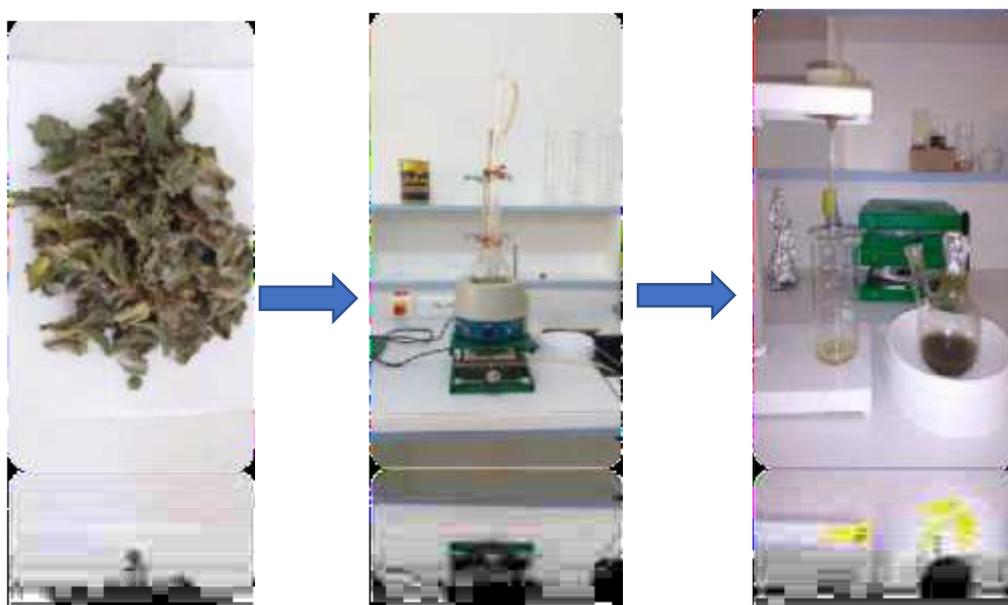


Fig20 : étapes de préparation de l'extrait

III.2.2. Préparation de nanoparticules d'oxyde de calcium (CaONPs) A base des coquilles des œufs de poulet.

L'oxyde de calcium était synthétisé à partir de coquilles d'œufs de poule.

Les coquilles d'œufs de poule collectées ont été lavées avec de l'eau distillée et séchées en suite ont été écrasées à l'aide d'un mortier et d'un pilon jusqu' avoir une poudre blanche. Après cette poudre a été traitée thermiquement pour évaporer le CO₂ et former des nanoparticules d'oxyde de calcium pur.

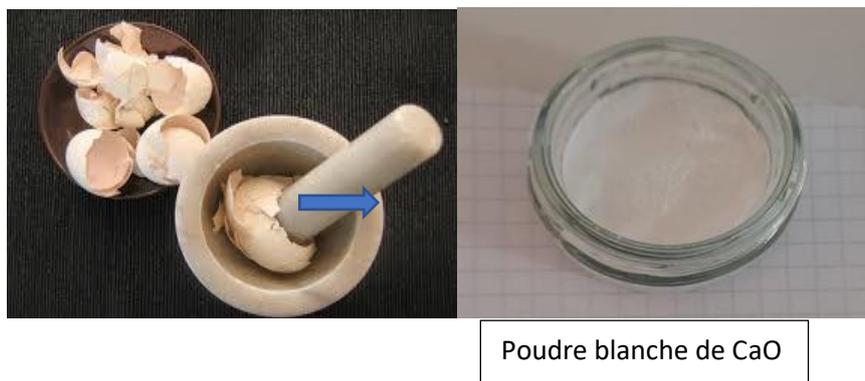


Fig21 : Préparation de nanoparticules d'oxyde de calcium (CaONPs) à base des coquilles des œufs de poulet.

III.2.3. Synthèse des nanoparticules de CaO@Pd

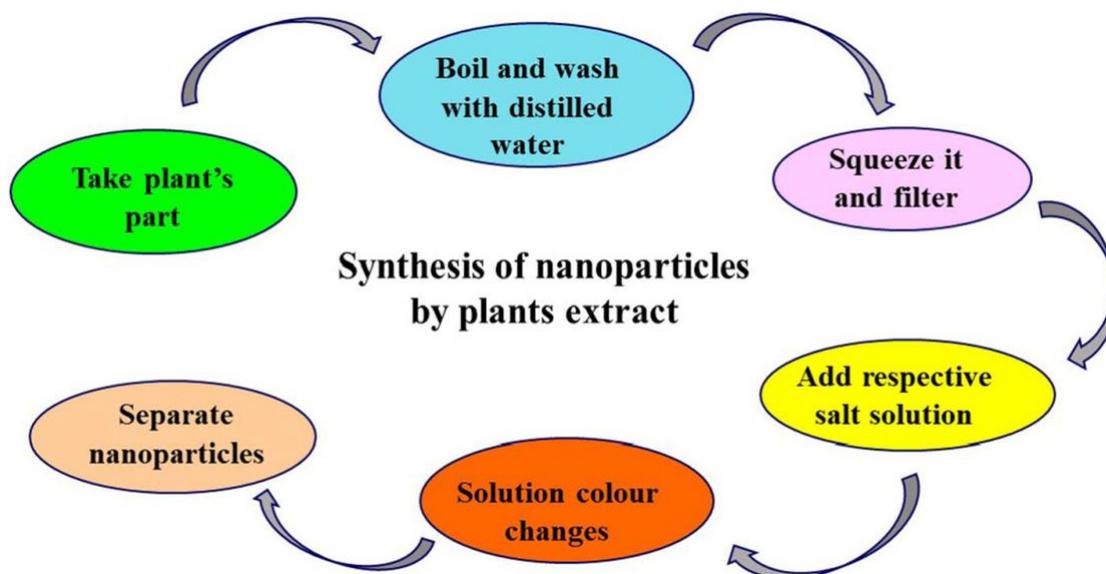


Fig 22 : Environment-friendly and cheap route for the green synthesis of nanoparticles using plants extract

Nous allons nous intéresser à l'élaboration des nanoparticules binaires en utilisant comme renfort les nanoparticules de palladium et comme Phase continue appelée « matrice » les nanoparticules d'oxyde de calcium.

Ces nanomatériaux constitués d'une matrice continue dans laquelle sont dispersées les nanoparticules de palladium bio manufacturées. Cette technique nécessite l'incorporation de sels métalliques dans la matrice donc l'intérêt principal est de réduire les nanoparticules de palladium au sein de la matrice pour pouvoir obtenir une taille de nanoparticules inférieure à celle obtenue en solution. Ces ions métalliques sont réduits et

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

la réduction est souvent réalisée par l'intermédiaire d'un agent réducteur qui est dans notre cas l'extrait de la plante lawsonia innermis.

Par opposition à la méthode de synthèse ex-situ, dans cette méthode, les nanoparticules de métal et d'oxydes métalliques sont synthétisées dans une structure ou une matrice préformée.

A la première étape on a mis les ions métalliques du palladium en solution On a préparé la première solution en mettant en contact le NaCl avec le PdCl₂ dans 200 ml d'eau distillé sous agitation pendant 30 minutes ; après on a ajouté l'oxyde de calcium préalablement préparé à base de coquies d'œufs et la dernière étape apres30 minute on ajoute l'extrait de la plante préparé pour effectuer la bio réduction des ions de palladium et former des nanoparticules métalliques de palladium supporte par les nanoparticules d'oxyde de calcium.

Le matériau en poudre était récupéré après centrifugation et lavage plusieurs fois avec l'eau distillée en suite le séchage à 100°C pendant 24h.

Eau distille	NaCl	PdCl ₂	CaO	Extrait de plante
200ml	0.8g	0.036g	0.4g	20ml

Tableau06 : les produits utilisés pour l'élaboration des nanoparticules de CaO@Pd .

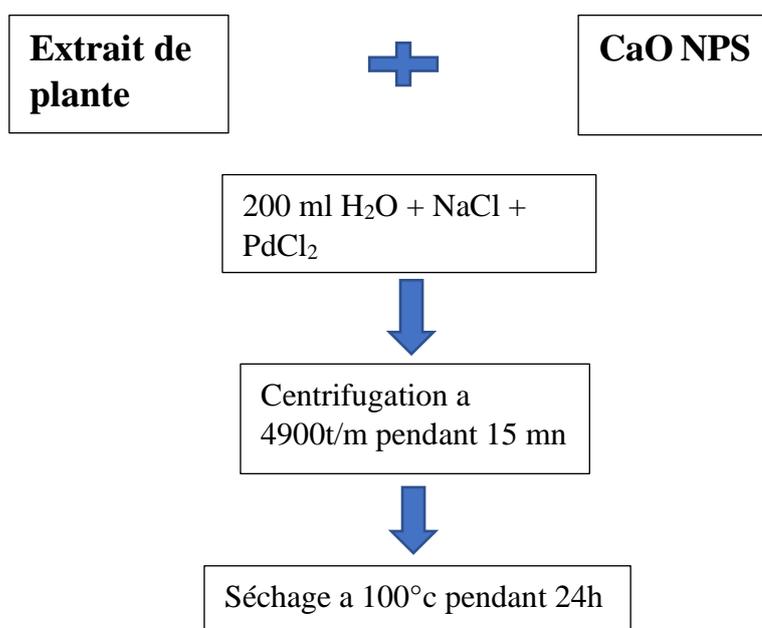


Fig23 : Organigramme de synthèse verte des nanoparticules de palladium supportées par nanoparticules d'oxyde de calcium

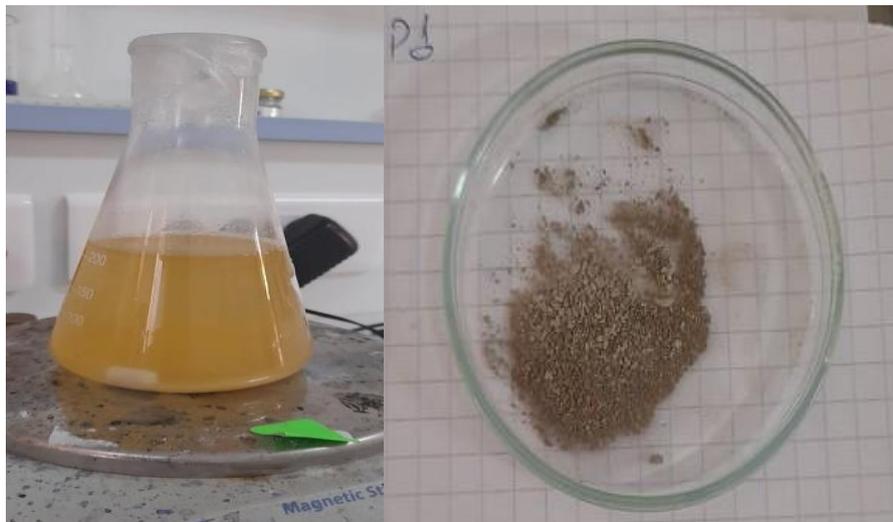


Fig24 : préparation des nano composites de CaO@Pd

III.2.4. Applications des nano composites de CaO@Pd & la réduction catalytique

La photocatalyse est l'une des voies les plus prometteuses pour la dégradation des colorants organiques dans les eaux usées. Dans notre étude le bleu méthylène (MB) a été choisi comme composant modèle représentatif des colorants organiques polluants.

L'évaluation de l'activité catalytique consiste à suivre la dégradation du polluant organique en fonction du temps et en présence d'une quantité catalytique des produits préparés.

Le mélange réactionnel, contenu dans des cuves en quartz, est constitué de la solution du colorant dans laquelle on a ajouté l'échantillon à tester. Le suivi de la conversion et la disparition du colorant au sein du mélange réactionnel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer Lambda 35), par mesure de l'absorbance à la longueur d'onde entre 350 et 750 nm.

III.2.4.1. Préparation de la solution du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique, c'est un dérivé de phénothiazines, sa formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3S$, il existe comme une poudre verte

foncé sous plusieurs formes hydratés ; Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable

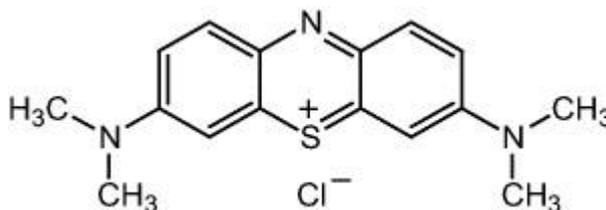


Fig25 : Structure chimique du BM

Un volume de 50 ml de la solution du B.M de concentration 10^{-4} a été préparée en mélangeant 5 ml d'une solution de BM de concentration 10^{-3} et on a ajusté le volume par 45 ml d'eau distillée. Les solutions standard pour le test de dégradation, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu' à la concentration désirée.

III.2.4.2. Préparation de la solution de NaBH_4

Le NaBH_4 tétrahydroborate de sodium, aussi appelé borohydrure de sodium, est un sel de sodium inorganique et un tétrahydridoborate de métal.

Le borohydrure de sodium est une poudre cristalline blanche à grisâtre. Il est décomposé par l'eau pour former de l'hydroxyde de sodium, une matière corrosive, et de l'hydrogène, Il est utilisé pour fabriquer d'autres produits chimiques, traiter les eaux usées et pour de nombreux autres usages ; C'est un agent réducteur. La solution mère de concentration de 0.1 mmol/ml était préparé en mettant 37mg de cristaux de NaBH_4 dans 10ml d'eau distille après on a réalisé des dilutions pour avoir des concentrations de (0.05 ,0.005 et 0.001)

III.3. CARACTERISATION

La caractérisation est une étape essentielle pour découvrir les NPS par leur taille, leur Forme, morphologie, structure, chimie de surface, charge de surface, dispersité et superficie.

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

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier. Lorsqu'une lumière d'intensité passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté (s).

Diverses techniques sont employées pour caractériser les NPS, qui sont indiquées ci-dessous :

III.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible nous a permis de valider la présence des nanoparticules par l'observation du pic aux alentours de 430 nm, d'évaluer la cinétique de réduction de l'ion précurseur et d'estimer de façon qualitative la distribution de taille ainsi que de discuter de l'éventuelle agrégation des nanoparticules.

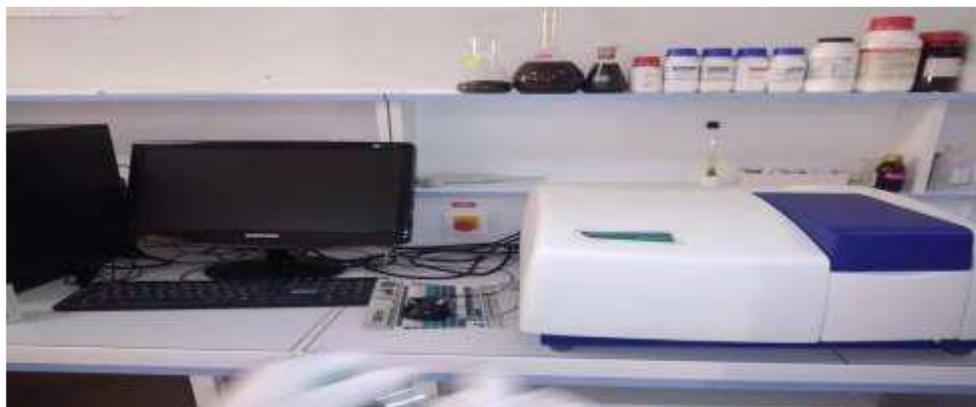


Fig 26 : le Spectroscopie UV-Visible

III.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie de surface, entièrement capable de résolution de différentes tailles des particules, distributions de tailles, formes de nanomatériaux et morphologie de surface des particules synthétisées aux échelles micro et nanométrique. **MEB** utilise un faisceau d'électrons à haute énergie qui est balayé sur la surface de l'échantillon des NPs, puis l'observation des électrons rétrodiffusés fournit les caractéristiques de l'échantillon.[8]

III.3.3. La microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (**TEM**) Le microscope électronique à transmission (MET) permet de visualiser la caractérisation cristallographique et chimique

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

de matériaux avec une résolution spatiale exceptionnelle de 0,5 nm (diamètre du faisceau d'électrons) avec une source d'électrons de champ.[11]

offre une puissante alternative à l'examen de certains éléments fins dont les dimensions caractéristiques inférieures à 100 nm.[8]

Chapitre III : Résultats et Discussion

IV. Résultats et Discussion

Introduction

Les rejets de l'industrie textile constituent un problème majeur pour la santé humaine. La production annuelle des colorants synthétiques mondiale est de 700 000 tonnes dont 140000 tonnes rejetés dans les effluents[6], [7]. Leur élimination représente l'un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Dont plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables[34], [35][36]. Dans cette optique, nous nous sommes proposé d'élaborer des nano composites CaO-PdNPs pour la dégradation de polluant organiques (Le bleu de méthylène). La synthèse des nano composites repose sur l'incorporation des nanoparticules Pd dans l'oxide de calcium.

Dans une première étape, nous présentons leur capacité à dégrader les polluants organiques.

Discussion

Les performances catalytiques des nano composites dépendent généralement de la composition, la taille, le volume, la surface et la forme des nanoparticules[37]. Dans ce travail notre choix a été fait sur des molécules modèles pour tester les performances catalytiques des nano composites synthétisés ; En l'occurrence le bleu de méthylène. Ce choix est fait en raison de sa grande application dans l'industrie textile.

Les propriétés catalytiques de CaO et de Pd NPs supportées sur CaO ont été testées en présence d'un agent réducteur qui est le NaBH₄. La réaction catalytique a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Dans une première étape, un test d'adsorption a été mené avec CaO seuls, ces dernières montrent une adsorption du MB Très faible.

Les activités catalytiques des nano composites CaO/PdNps ont été étudiées sur la réduction de BM en présence d'un excès de NaBH₄ à température ambiante (20 °C). NaBH₄ agit comme une source d'hydrogène pour libérer de l'hydrogène gazeux par hydrolyse à température ambiante. Cette réaction a été choisie pour tester l'activité catalytique du CaO/PdNps, car le processus est bien connu pour être catalytiquement accéléré par les métaux. Tout d'abord, les propriétés catalytiques de catalyseur ont été étudiées en 15 minutes. La solution de BM et de NaBH₄ montre des changements nus d'absorbance à 663 nm après 20 min mais avec une faible réduction et ceci en l'absence

de CaO/PdNps , ce qui signifie qu'aucune réaction de réduction ne se produit lorsque seul le CaO est présent.

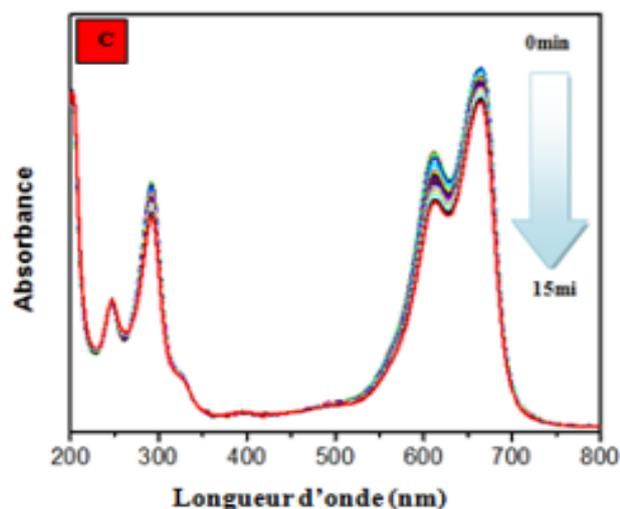


Fig27 : Spectre de la réduction BM par NaBH₄ en présence de CaO

IV.1. Effet de l'influence de la concentration du NaBH₄ :

Le pouvoir de réduction catalytique est fortement lié à la concentration de NaBH₄ et de BM. En premier temps, une variation de la concentration de NaBH₄ a été réalisée pour la réduction du colorant BM tout en maintenant les autres paramètres constants. La figure (27) montre le spectre de la réduction de BM par NaBH₄ en présence de catalyseur. D'après la figure on constate que le CaO a une faible capacité d'adsorption et que l'efficacité de la réduction de BM en présence de NaBH₄ ne dépasse pas 10%.

Dans une deuxième étape on a montré l'impact de la concentration de NaBH₄ sur la réduction de BM (figure28). On remarque que plus la concentration augmente, plus le temps de réduction diminue et plus le taux de conversion augmente.

A une forte concentration en NaBH₄ (0,01M), un taux de conversion de 99% a été obtenu pendant un temps de 3 min. Cela peut être expliqué par la réduction totale des molécules de BM[38].

Chapitre III : Résultats et Discussion

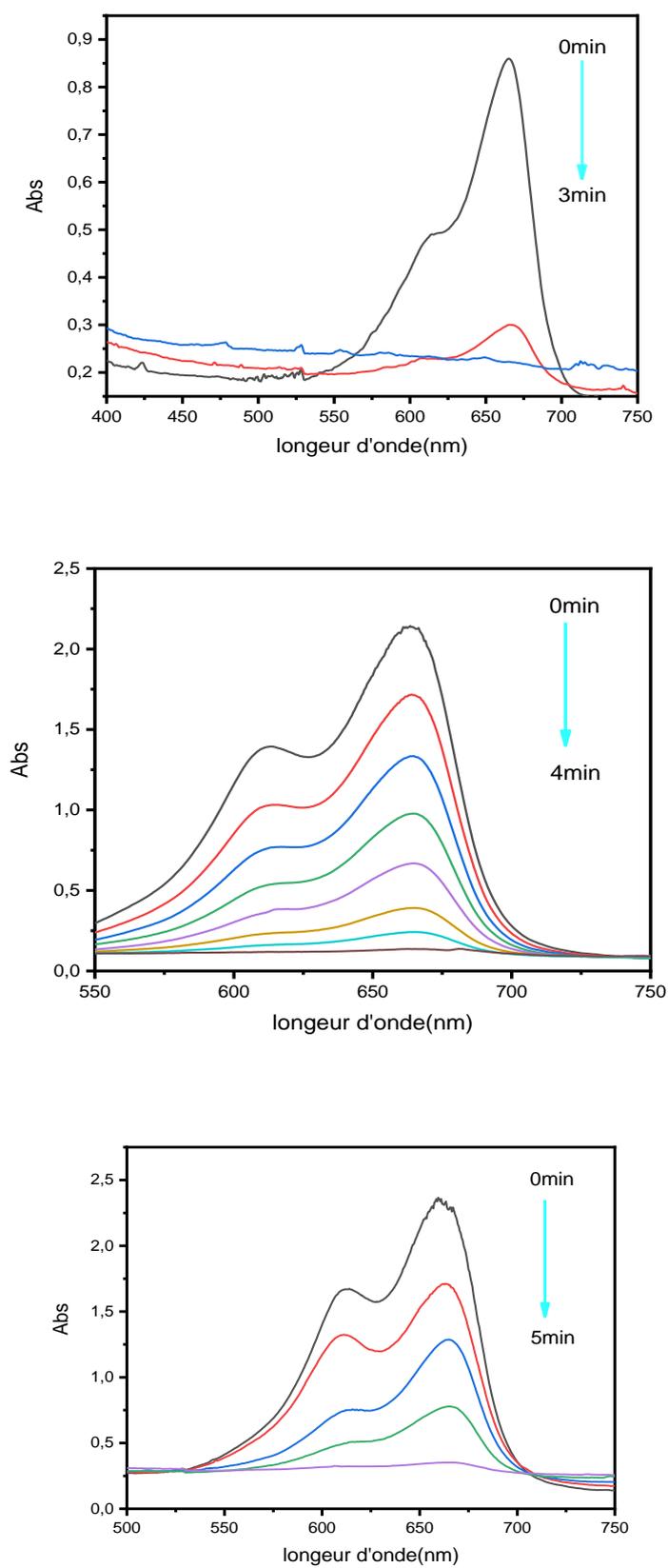
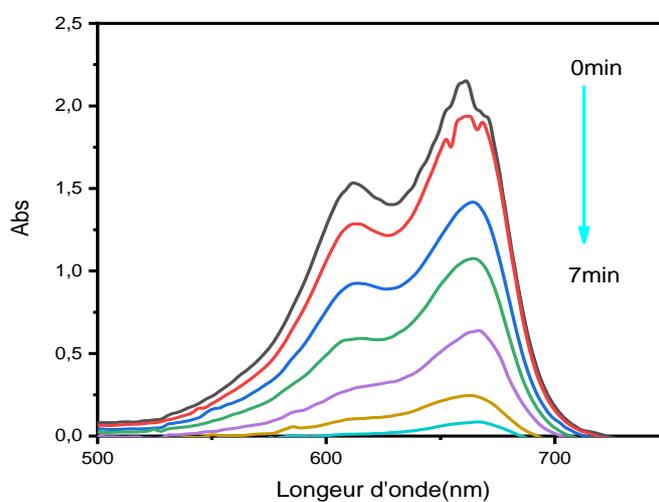
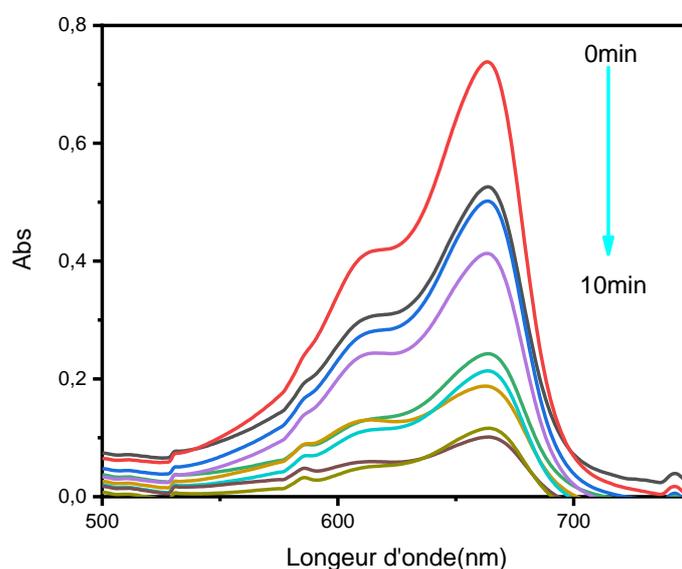


Fig 28 :: Réduction de MB en fonction de la concentration de NaBH_4

IV.2. Effet de l'influence de masse de CaO/PdNps

Dans cette étude, différentes quantités de CaO/PdNps (0.5-2 mg) ont été testées pour évaluer l'effet de la masse du catalyseur dans la réduction catalytique. Les résultats ont montré qu'une masse de 0.5 mg était suffisante pour que la réduction catalytique se passe mais avec un temps relativement long (10 minutes). Cependant, on a constaté qu'en augmentant la masse du nano composite (2mg) le temps de la dégradation total du BM passe à 5 mn.(fig29)



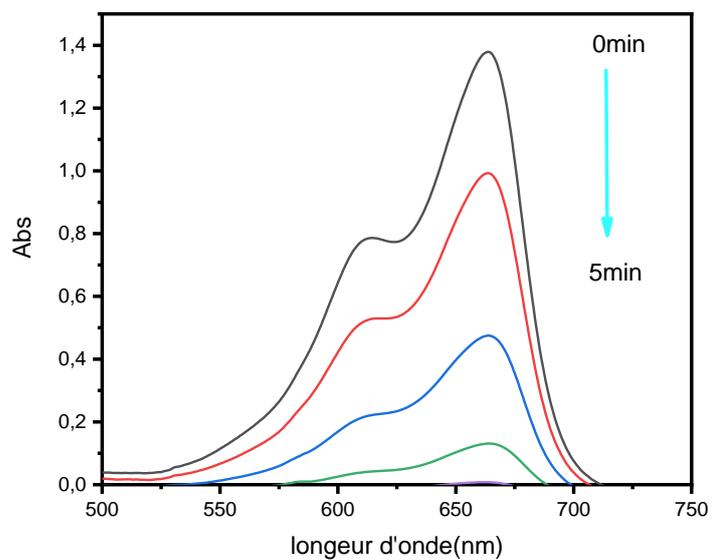
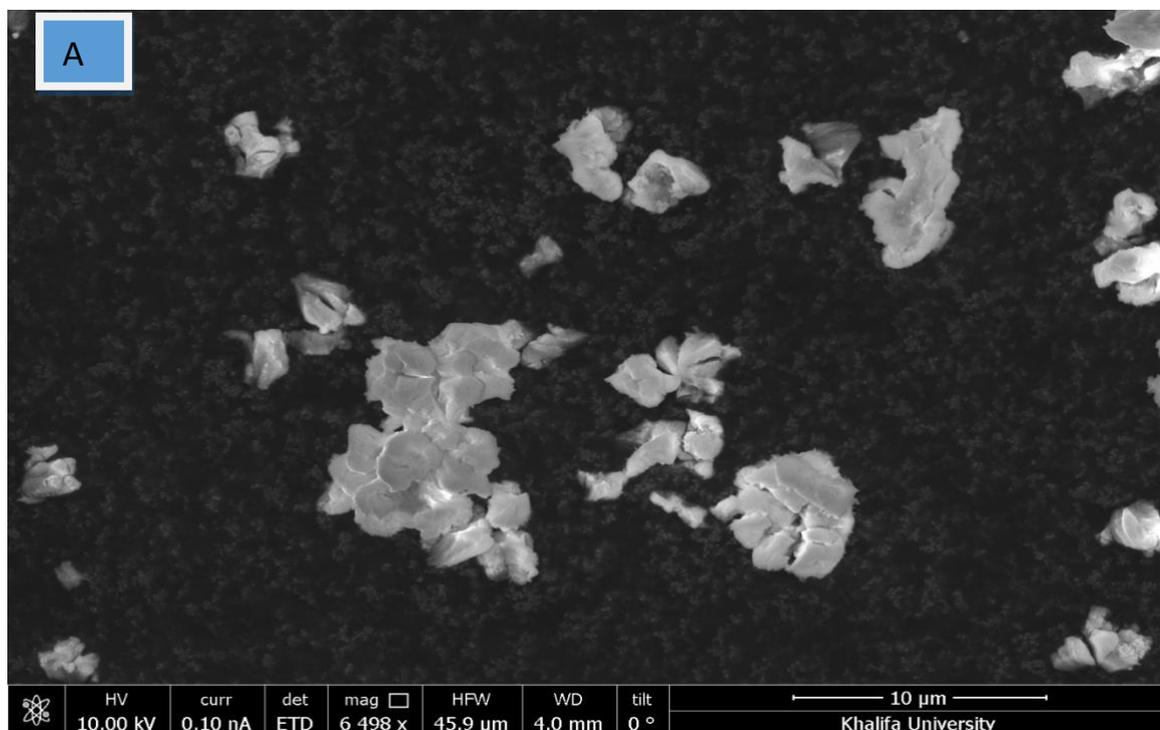


Fig29 : Réduction du BM en fonction des quantités CaO-PdNps

IV.3. MEB CaO et CaO-PdNps Nanocomposite



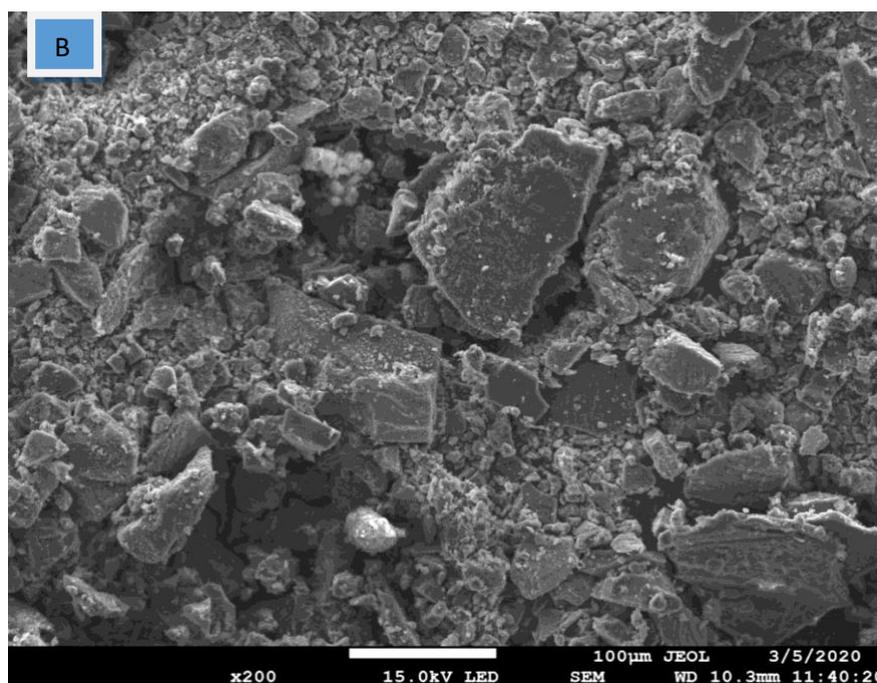


Fig30 : Morphologie FESEM A) CaO, B) CaO-PdNps

Les analyses FE-SEM CaO et du nano composite CaO-PdNps sont présentées dans les figures A et B qui montrent que le CaO présente une surface lisse. Par contre, les CaO-PdNps ont une surface irrégulière et rugueuse, Ceci peut être lié à la présence de nanoparticules Pd.

IV.4. Analyse TEM CaO-PdNps

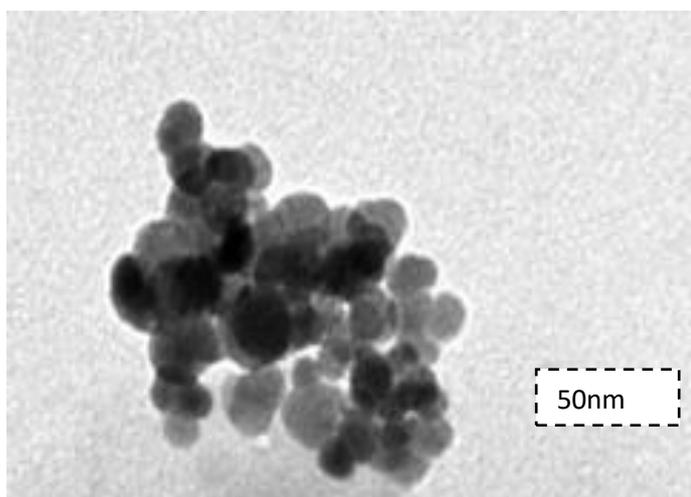


Fig31 : Analyse TEM des CaO-PdNps

La figure 31 montre une image MET des CaO-PdNps nanocomposites. On constate que la forme et la taille des nanoparticules Pd incorporées à la matrice de CaO sont sphériques, avec une taille moyenne de 5 à 20 nm, ce qui confirme les résultats obtenus par FESEM.

Conclusion

Dans ce travail, des nano composites CaO-PdNps ont été synthétisés de manière verte à l'aide d'un extrait de plante. Méthode verte sans utiliser d'agents réducteurs chimiques toxiques. Des nanoparticules de Pd avec une taille de particule uniforme de 20 nm sont fortement dispersés dans la matrice à CaO.368 / 5 000 Résultats de traduction De plus, CaO-PdNps pourrait conserver une excellente activité catalytique même après avoir été réutilisé 5 fois. La distribution uniforme de la taille des nanoparticules de Pd, la capacité d'adsorption élevée de CaO et le transfert d'électrons à haut rendement des feuilles de CaO aux nanoparticules de Pd dotent le Nano composites CaO-PdNps excellents catalyseurs pour la réduction de composés BM.

Conclusion générale

Récemment la synthèse biologique des nanoparticules à partir de matériaux biocompatibles et biodégradables, comprenant les bactéries, les champignons, les algues et les extraits de plantes a connu un grand essor ce qui rend cette synthèse très populaire en raison de sa nature relativement polyvalente où les extraits de métabolites secondaires collectés à partir des sources biologiques contiennent de nombreuses biomolécules telles que les polyphénols qu'ils ont des propriétés réductrices responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs nanoparticules respectives sachant que ces nanoparticules ont prouvées leur qualification à la dégradation des polluants organiques grâce à leur pouvoir catalytique ;

De ce fait notre objectif dans ce travail était de synthétiser des nanoparticules de palladium incorporées dans une matrice à base d'oxide de calcium par un procédé de chimie verte une procédure simple et respectueuse de l'environnement à faible coût, reproductible évolutive et économique contrairement aux méthodes chimiques.

Les nano composites de palladium/oxide de calcium ont été synthétisées avec succès à l'aide d'extrait de feuille de lawsonia innermis (henne) et une analyse UV visible était réalisé pour la caractérisation du matériau biosynthétisé ainsi autres techniques étaient indispensable pour le suivi des résultats tel que le MEB et le MET .les resultats obtenues des nanoparticules de Pd avec une taille de particule uniforme de 20 nm sont fortement dispersés dans la matrice à CaO. La distribution uniforme de la taille des nanoparticules de Pd, la capacité d'adsorption élevée de CaO et le transfert d'électrons à haut rendement des feuilles de CaO aux nanoparticules de Pd dotent les Nano composites CaO-PdNps excellents catalyseurs pour la réduction de composés BM.

References bibliographies

- [1] A. Maghyereh and H. Abdoh, "Tail dependence between Bitcoin and financial assets: Evidence from a quantile cross-spectral approach," *Int. Rev. Financ. Anal.*, vol. 71, p. 101545, 2020, doi: 10.1016/j.irfa.2020.101545.
- [2] C. A. Dos Santos *et al.*, "Silver nanoparticles: Therapeutical uses, toxicity, and safety issues," *J. Pharm. Sci.*, vol. 103, no. 7, pp. 1931–1944, 2014, doi: 10.1002/jps.24001.
- [3] S. Lanone and J. Boczkowski, "Les sources de nanoparticules," *Rev. Fr. Allergol.*, vol. 50, no. 3, pp. 211–213, 2010, doi: 10.1016/j.reval.2010.01.039.
- [4] K. N. Thakkar, S. S. Mhatre, and R. Y. Parikh, "Biological synthesis of metallic nanoparticles," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 6, no. 2, pp. 257–262, 2010, doi: 10.1016/j.nano.2009.07.002.
- [5] G. Gedda, S. Pandey, Y. C. Lin, and H. F. Wu, "Antibacterial effect of calcium oxide nano-plates fabricated from shrimp shells," *Green Chem.*, vol. 17, no. 6, pp. 3276–3280, 2015, doi: 10.1039/c5gc00615e.
- [6] M. Ismail, M. I. K. K.A., T. Kamal, M. A. Khan, A. M. Asiri, and J. S. a. S. B. Khan, "Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation," *Curr. Pharm. Des.*, vol. 25, pp. 3653–3671, 2019.
- [7] S. Larous and A.-H. Meniai, "Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p-nitrophenol," *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 25–27, pp. 5014–2020, 2013.
- [8] M. Y. M. M. Ikram, "Biosynthèse et applications des nanoparticules d'argent," 2021.
- [9] R. Dadi, R. Dadi, S. De, and R. Dadi, "Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne To cite this version : HAL Id : tel-03119316," 2021.
- [10] A. M. Ealias and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, no. 3, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.
- [11] B. Mohammed, "الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche العلمي والبحث العالي والتعليم Scientifique مليونة لخميس بونعامة الجيالي جامع," 2021.
- [12] S. Jadoun, R. Arif, N. K. Jangid, and R. K. Meena, "Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 1, pp. 355–374, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01074-x.
- [13] A. Nobahar, J. D. Carlier, M. G. Miguel, and M. C. Costa, *A review of plant metabolites with metal interaction capacity: a green approach for industrial applications*, vol. 34, no. 4. 2021.
- [14] M. Enneimy, "Synthèse de catalyseurs au palladium biosourcés et / ou magnétiques et leur utilisation en chimie fine Mohamed Enneimy To cite this version : PALLADIUM BIOSOURCES ET / OU," 2021.
- [15] F. N. Muanda, "Identification de polyphénols , évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques François Muanda Nsemi To cite this version : HAL Id : tel-01752680 soutenane et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-these," p. 160, 2010.
- [16] I. Gull, M. Sohail, M. S. Aslam, and M. A. Athar, "Phytochemical, toxicological and antimicrobial evaluation of lawsonia inermis extracts against clinical isolates of pathogenic bacteria," *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1186/1476-0711-12-36.
- [17] S. Baek, "UNIVERSITY OF MIAMI NOVEL NANOCOMPOSITES FOR THE TREATMENT OF ANTIBIOTIC- RESISTANT BACTERIA IN WATER – ANTIBACTERIAL EFFECTS AND MECHANISMS By Soyoung Baek A DISSERTATION Submitted to the Faculty of the University of Miami in partial fulfillment of the r," 2019.
- [18] D. Mrabet, "SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES (Au , Cu) ET D' OXYDES DE MÉTAUX (TiO₂ , ZrO₂) POUR APPLICATION EN CATALYSE Résumé," 2008.
- [19] C. Hano and B. H. Abbasi, "Plant-based green synthesis of nanoparticles: Production, characterization and applications," *Biomolecules*, vol. 12, no. 1, pp. 1–9, 2022, doi: 10.3390/biom12010031.
- [20] K. S. Siddiqi and A. Husen, "Green Synthesis , Characterization and Uses of Palladium / Platinum Nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1695-z.
- [21] K. S. Siddiqi, A. ur Rahman, Tajuddin, and A. Husen, "Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2532-3.

- [22] [Http://www.physique-et-matiere.com/palladium_\(chimie\).php](http://www.physique-et-matiere.com/palladium_(chimie).php), “No Title.” [http://www.physique-et-matiere.com/palladium_\(chimie\).php](http://www.physique-et-matiere.com/palladium_(chimie).php).
- [23] <https://delphipages.live/fr/divers/palladium-chemical-element>, “No Title.” <https://delphipages.live/fr/divers/palladium-chemical-element>.
- [24] S. Lebaschi, M. Hekmati, and H. Veisi, “Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (*Camellia sinensis*) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 485, pp. 223–231, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.09.027.
- [25] S. Asadi, R. Sedghi, and M. M. Heravi, “Pd Nanoparticles Immobilized on Supported Magnetic GO@PAMPS as an Auspicious Catalyst for Suzuki–Miyaura Coupling Reaction,” *Catal. Letters*, vol. 147, no. 8, pp. 2045–2056, 2017, doi: 10.1007/s10562-017-2089-2.
- [26] M. Enneimy, “Synthèse de catalyseurs au palladium biosourcés et/ou magnétiques et leur utilisation en chimie fine,” Université de Haute Alsace-Mulhouse, Français, 2021.
- [27] M. Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi, A. Rostami-Vartooni, M. Alizadeh, and M. Bagherzadeh, “Green synthesis of the Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide using barberry fruit extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of nitroarenes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 466, pp. 360–368, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.12.036.
- [28] M. K. Das, J. A. Bobb, A. A. Ibrahim, A. Lin, K. M. Abouzeid, and M. S. El-Shall, “Green Synthesis of Oxide-Supported Pd Nanocatalysts by Laser Methods for Room-Temperature Carbon-Carbon Cross-Coupling Reactions,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 21, pp. 23844–23852, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c03331.
- [29] R. C. Ropp, *Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds*, vol. 16. 2013.
- [30] F. S. Murakami, P. O. Rodrigues, C. M. T. De Campos, and M. A. S. Silva, “Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells,” *Cienc. e Tecnol. Aliment.*, vol. 27, no. 3, pp. 658–662, 2007, doi: 10.1590/S0101-20612007000300035.
- [31] A. Linggawati, “Preparation and Characterization of Calcium Oxide Heterogeneous Catalyst Derived from Anadara Granosa Shell for Biodiesel Synthesis,” *KnE Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 0–8, 2016, doi: 10.18502/keg.v0i0.494.
- [32] K. Vijai Anand *et al.*, “Preparation and characterization of calcium oxide nanoparticles from marine molluscan shell waste as nutrient source for plant growth,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 409–422, 2021, doi: 10.1007/s40097-020-00376-4.
- [33] A. S. Balaganesh, R. Sengodan, R. Ranjithkumar, and B. Chandarshekar, “Synthesis and characterization of porous calcium oxide nanoparticles (CaO NPS),” *Int. J. Innov. Technol. Explor. Eng.*, vol. 8, no. 2S, pp. 312–314, 2018.
- [34] L. Sun *et al.*, “Preparation of spindle-shaped polyaniline supported Au catalyst with enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol,” *Colloid Polym. Sci.*, no. 4, 2019.
- [35] L. Ai, M. Li, and L. Li, “Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 8, pp. 3475–3483, 2011.
- [36] A. K. Kushwaha, N. Gupta, and M. C. Chattopadhyaya, “Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 18, no. 3, pp. 200–207, 2014, doi: 10.1016/j.jscs.2011.06.011.
- [37] N. N. Bonnia, M. S. Kamaruddin, M. H. Nawawi, S. Ratim, H. N. Azlina, and E. S. Ali, “Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using ‘*Polygonum Hydropiper*’ And Study Its Catalytic Degradation of Methylene Blue,” *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 594–602, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.058.
- [38] M. Hachemaoui *et al.*, “Composites beads based on Fe₃O₄@MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, pp. 468–479, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.128.

Abstract: This work concerns the preparation of palladium /calcium oxide nanocomposites. In the first step, the material CaO NPs was prepared using eggs shells as biological source. the PdNPs were also prepared using leaf extract of Lawsonia innermis as a reducer and encapsulated by a calcium oxide matrix. The composite CaO@Pd were used as catalysts to reduce MB dyes by sodium borohydride (NaBH₄) in a simple system. Several parameters affecting the reduction reaction were investigated, such as the effect of the concentration of NaBH₄, catalyst mass, and initial concentration of dye. FE-SEM and TEM were used to characterize these nanoparticles. The CaO and CaO-PdNps nanocomposite analysis show that the Pd nanoparticles incorporated into the CaO matrix are spherical, with an average size of 5 to 20 nm, and the CaO-PdNps have an irregular and rough surface. Furthermore, this may be related to the presence of Pd nanoparticles, and the obtained results showed that these catalysts have engaging catalytic activities toward the reduction of MB dye.

Résumé : Ce travail concerne la préparation de nano composites à base d'oxyde de calcium et de palladium. Dans la première étape, des coquilles d'œufs ont été utilisé comme source biologique pour la synthèse de matériau CaO NPs, puis le PdNPs ont été préparé en utilisant un extrait de feuille de lawsonia innermis comme réducteur après ils ont été incorporées dans une matrice à base d'oxyde de calcium. Les composites CaO@Pd ont été utilisés comme catalyseurs pour la réduction du colorant MB dans un système simple et plusieurs paramètres affectant la réaction de réduction ont été étudiés tels que l'effet de la concentration de NaBH₄, la masse du catalyseur et la concentration initiale du colorant.

L'analyse du CaO et du nano composite CaO-PdNps était faite par la spectroscopie à balayage et a transmission d'électrons dont les résultats montrent que les nanoparticules de Pd incorporées dans la matrice CaO sont sphériques, avec une taille moyenne de 5 à 20 nm et le CaO-PdNps a une surface irrégulière et rugueuse, ce qui peut être lié à la présence de nanoparticules de Pd. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux ont des activités catalytiques intéressantes pour la réduction du colorant MB.

الملخص : تعلق هذا العمل بتحضير المركبات النانوية على أساس الكالسيوم وأكسيد البلاتيوم. في الخطوة الأولى، تم تحضير مادة CaO NPs باستخدام قشر البيض كمصدر بيولوجي، ثم تم تحضير PdNPs باستخدام مستخلص أوراق اللوسونيا الداخلية كمخفف، وبعد ذلك تم تغليفها بواسطة مصفوفة أساس أكسيد الكالسيوم. المركبات CaO @ Pd كمحفزات لتقليل صبغة بروميد الميثيل في نظام بسيط وتم فحص العديد من المتغيرات التي تؤثر على تفاعل الاختزال مثل تأثير تركيز NaBH₄ وكتلة المحفز وتركيز الصبغة الأولى. تم إجراء تحليل CaO و CaO-PdNps عن طريق مسح التحليل الطيفي لنقل الإلكترون ، والتي تظهر نتائجها أن الجسيمات النانوية Pd المدججة في مصفوفة CaO كروية ، بمتوسط حجم من 5 إلى 20 نانومتر و CaO-PdNps لها سطح خشن وغير منتظم ، قد يكون مرتبطاً بوجود الجسيمات النانوية Pd. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه المحفزات لها أنشطة تحفيزية مثيرة للاهتمام لتقليل صبغة بروميد الميثيل.