

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
R épublique alg érienne d éocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Minist ère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Universit é–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Facult édes Sciences et de Technologie
D épartement de Chimie.



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie macromoléculaire
Domaine : Science de la matière
Fili ère : Chimie organique
Sp écialit é: Chimie des macromol écules

Th ème

**Elaboration des mat ériaux nanostructur és : Application dans la
d égradation des polluants organiques**

Pr ésent é Par :

Melle. MerabetKawther

Melle. MahdjoubSihem

Soutenu en juillet 2021 à Ain-Temouchent, devant le jury compos é de :

Pr ésidente : Dr. Younes Kawter

MCB à l'Université de Ain-Temouchent

Examinatrice : Pr. Bachir Ch érif

Professeur à l'université de Ain-Temouchent

Encadreur : Dr. CHAKER Hanane

MCA à l'Université de Ain-Temouchent

Année Universitaire 2020/2021

Remercîment

Tout d'abord, et avant tout nous remercions Allah le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail de mémoire a été dirigé par, **Mme Hanane CHAKER** Maître de Conférence classe «A » à l'Université de Ain-Temouchent. Nous tenons à lui exprimer nos vifs remerciements et nos sincères reconnaissances d'avoir dirigé ce travail avec patience, pour la confiance qu'elle nous a témoigné, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et sa disponibilité durant la réalisation de ce projet de fin d'étude

Nous remercions tout particulièrement **Mr Mohamed Beldjilali** Docteur à l'Université de Ain-Temouchent. Pour son aide de travailler au sein du laboratoire et pour tous les conseils qui nous a donné.

Nous adressons également nos remerciements à **Mme Younes Kawter** Maître de conférence à l'Université de Ain-Temouchent, d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail de mémoire.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à **Mme Bachir Chérifa** Professeur à l'Université de Ain-Temouchent, d'avoir accepté d'examiner ce travail de mémoire.

Nous adressons aussi notre chaleureux remerciements à tous nos enseignants qui ont fait preuve de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur. Merci de nous avoir guidé vers la réussite.

nous souhaitons exprimer notre reconnaissances à tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans l'élaboration de cette recherche par leur appui, orientations et/ou évaluation.

Enfin, nous remercions tous nos collègues pour leur amitié, leur soutien, leur sourire ou conseil qui ont contribué à la bonne ambiance et le climat durant la préparation de ce mémoire.

Merci à tous

D élicace

Avec l'expression de ma reconnaissance je d édie ce travail a ce qui ,quelque soient les termes embrassés je n'arriverais jamais a leur exprimer mon amour sincère.

A mon ch ère p ère ,mon homme , mon pr écieux offre du dieu ,qui doit ma vie , ma r éussite et tout mon respect , pour sa tendresse son soutien et son pri ères tout au long de mes études.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir ,qui n'a jamais dit non a mes exigences et qui ma épargn éaucun effort pour me rendre heureuse ,la meilleur m ère du monde .

A mon ch ère fr ère Baroudi , mon coud de main ,et sa femme Nour El Houda pour leur amour , leur appui et leur encouragement, que dieu me les prot ège

A ma ch ère sœur Hadjer , ma jumelle et son mari Yasser qui n'ont pas cessée a me conseiller ,soutenir tout au long de mes études que dieu leur offre la chance et le bonheur

A mon adorable petite sœur Rayhane et ma princesse qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour moi .

A mon binome, mon bras droit et ma sœur Siheme

A mes couines Rajaa , Amel, Ilhem et Khawla.....et mes cousins Khalil ,Zakaria , Djamel, Sofiene.....a toute la famille Merabet et la famille Belbachir

A mes amies Hadjer , Nihed ,Nermine , Wassila , zinebet mes amis Ilyes , Mahdi , Ibrahimet a tous mes collègues du promotion

Merci d'être toujours là pour moi

Une pensée à ceux qui m'ont quitté vers la vie de l'au-delà et qui ne quitteront jamais mon cœur, mon oncle Houari

Kawther..

Délicace

C'est Avec Grande Plaisir que je dédie ce modeste travail :

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, ma chère Maman, la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi .

A Mon très cher père , qui a consacré toute son énergie et sa patience, de m'avoir éduqué, pour toute les soins que porte un père à sa propre progéniture .

A mes adorables sœurs Fatima et Anfel..

A mon cher frère Mohamed...

A ma petite nièce et ma princesse Meriem...

A ma meilleur amie et ma sœur et mon binôme Kawter..

A mes Proches Rasha ,Houda et Houda...

Au Final à celui qui m'a soutenue moralement, qui m'a donner l'espoir, le courage et l'énergie au long de ce travail :

Mon Cher Fiancé Amine..

Sihem..

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les eaux usées	04
I.2. Les colorant azoïques.....	04
I.2.1. Bleu de méthylène.....	05
I.3. Méthodes de traitement des eaux usées.....	05
I.3.1. La réduction catalytique.....	05
I.3.2. influence des différentes paramètres sur la réduction catalytique	07
I.4. Les oxydes métalliques.....	08
I.5. Le dioxyde de Titane	08
I.5.1. Propriétés structurales	08
I.5.2. Propriétés physique.....	09
I.5.3. Dopage du TiO ₂ par les métaux nobles.....	10

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction	14
II.2. Préparation des matériaux	14
II.2.1. Produits utilisés.....	14
II.2.2. Méthodes de synthèse.....	15
II.2.2.1. Synthèse du TiO ₂ mésoporeux par voie chimique.....	15
II.2.2.2. Synthèse du TiO ₂ par voie biologique	16
II.2.3. Préparation de TiO ₂ dopé.....	17

II.2.3.1.Modification de TiO ₂ par le Palladium	17
II.3.Techniques de caract érisations	17.
II.3.1.Caract érisation par UV.....	18
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transform é de Fourier (FTIR).....	19
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	19
II.3.4. Adsorption d'azote	21
II.4.Teste de la r éduction catalytique	25
II.4.1.la r éduction catalytique du polluant	25

Chapitre III: Partie caract érisation

III.1.Introduction	27
III.2.Caract érisation des mat ériaux synth éis és.....	27
III.2.1.Analyse par diffraction des rayon X (DRX).....	27
III.2.2.Analyse par spectroscopie Infra Rouge (FTIR)	29
III.2.3.Analyse par adsorption d'zote.....	31
III.3.Teste de la r éduction catalytique	32
III.3.2.M écanisme élabor é.....	34
III.4.Conclusion	35
Conclusion G énérale	38
Références.....	41
R ésum é.....	43

Listes des Figures

I.1.Exemple de pollution des eaux usée par les colorants

I.2.Structure cristalline de TiO_2

II.1.Mélange «A »préparer

II.2.Montage a reflux

II.3.Solutions de TiO_2 dopés Pd/ TiO_2

II.4.Spectromètre Ultraviolet

II.5.Loi de Bragg

II.6.Appareille DRX

II.7.les six types d'isotherme d'adsorption .

II.8.les quatre types de boucles d'hystérésis

II.9.Appareil micromeritics 3-Flex employé pour les mesures BET

III.1.Diffractogramme des différents catalyseurs préparés en fonction de la teneur en Ag

III.2 : Spectres FTIR pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés

III.3.Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et distribution de la taille des pores des matériaux à base de palladium synthétisés par voie chimique.

III.4.Spectre d'adsorption pour la dégradation du MB en présence des catalyseurs synthétisés

III.5.Mécanisme proposé pour la dégradation du Bleu de Méthylène en Leuco-Bleu de Méthylène

Listes de tableaux

I.1.Molécule de MB

I.2.Propriétés physique de TiO_2

I.3.Propriétés physique des différentes formes de TiO_2

II.1.Caractéristiques des différents produits utilisés

II.2.les différents types d'isothermes et les caractéristiques des adsorbants

II.3.les propriétés des différents types de boucles d'hystérésis

III.1.Tailles moyennes des particules calculées pour les particules de titane et pour les différentes espèces d'argent dans l'ensemble des catalyseurs préparés

III.2.Taux de dégradation de Bleu de méthylène par la réduction catalytique après 4 min de réaction.

Liste des schémas

I.1.La réduction catalytique du MB

I.2.Mécanisme de la réduction catalytique du MB

II.1.Structure de la molécule du MB

Liste des abréviations

NPs :Nanoparticules

MB :Bleu de méthylène

TiO₂ :Dioxyde de Titane

NaBH₄ :Tetrahydruroborate de Sodium

Ag : Argent

Cu : Cuivre

Pd : Palladium

IUPAC :International Union of Pure and Applied Chemistry

LCSCO :Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

UV-VIS :Spectroscopie Ultra-Violet -Visible

FTIR :Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

DRX :Diffraction des Rayon X

BET :Théorie de Brunauer , Emmett et Teller (Adsorption d'Azote)

ϵ : le coefficient d'absorption molaire appelé aussi coefficient d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

c : est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{Dm}^{-3}$)

l :la longueur de la cuve (cm)

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I : intensité de la lumière transmise

n : ordre de diffraction et est un nombre entier,

λ (**nm**): longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d_{hkl} (**nm**) : distance inter-réticulaire du plan (hkl),

θ (°) : angle de diffraction.

N : nombre d'Avogadro.

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat en Å^2 ($16,2\text{Å}^2$ pour N_2).

m : masse du solide.

V_M : volume molaire $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat

P :la pression d'équilibre.

P_0 :la pression de vapeur saturant l'adsorbat ($T= 77 \text{ K}$).

V : le volume de gaz adsorbé par gramme de solide.

C : constante qui caractérise le système du gaz par rapport aux échantillons analysés.

Introduction G é n é r a l e

L'eau, est une ressource vitale à protéger et à partager, elle est considérée comme une matière indispensable pour l'être humain comme pour le reste l'écosystème. La partie utilisée par l'homme ne représente que 0,1% du volume totale d'eau sur terre. Néanmoins, la qualité de cette partie ne cesse de se dégrader et parfois d'une manière irréversible.

La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord, l'Inde, les pays du Golfe Persique.

L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Entre autres, Les colorants synthétiques, dont 15% sont constitués de colorants azotés, sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées.

A l'heure actuelle, seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel, ce qui représente un des phénomènes les plus alarmants puisque ceci conduit à une croissance effrayante d'accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation donc s'aggrave de plus en plus, particulièrement en absence ou un manque d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration de ces substances qui représentent des risques chimiques chroniques. En effet, les eaux usées mal traitées, conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays.

Actuellement plusieurs technologies sont disponibles. En général, les méthodes conventionnelles sont souvent classées comme traitements : primaires, secondaires et tertiaires. Entre autres, les procédés biologiques (procédés secondaires), et reconnue par leur incapacité à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques. Donc, la mise en œuvre de nouveaux systèmes efficaces de traitement s'impose essentiellement.

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants biorécalcitrants. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, La réduction catalytique apporte une solution efficace. Elle permet la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la réduction des nitrites[1]

Ce mémoire s'inscrit dans cette optique, constitué de trois chapitres

- Le premier chapitre du manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique sur la dégradation des polluants organiques des eaux usées et en particulier la réduction catalytique sur le TiO_2 et le TiO_2 modifié ainsi que les paramètres influençant la réduction catalytique.
- Le second chapitre décrit les protocoles de préparation des catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux dopé au palladium, les différentes techniques employées pour la caractérisation de ces catalyseurs sont notamment abordés.
- Le troisième et le dernier chapitre comprend deux grands volets ; le premier concerne l'étude des propriétés des catalyseurs élaborés par différentes techniques d'analyse. Le deuxième volet est relatif à la mise en œuvre des matériaux synthétisés dans la dégradation d'une molécule modèle qui est le bleu de méthylène

Chapitre I :

Etude Bibliographique

e

I.1. Les eaux usées

La pollution de l'eau est une menace environnementale majeure dans le monde. Les effluents de l'industrie textile sont la principale contribution à cette pollution, ils sont riches en essences chimiques et en une variété de colorants[2]. Les eaux usées contiennent une large gamme de polluants, notamment des substances organiques persistantes et toxiques, des métaux lourds sous forme libre ou adsorbés sur les solides en suspension et des composés inorganiques. L'industrie textile utilise environ 10 000 colorants différents, et plus de 0,7 Mt de ces colorants sont produits annuellement dans le monde[3]. En effet, 10 à 15% de ces colorants sont rejetés dans l'environnement, ce qui constitue l'un des plus grands problèmes environnementaux du XXI^e siècle. Ces produits causent de graves dommages à l'environnement en raison de la forte concentration de couleur et de matière dissoute dans les eaux usées[4].

Les constituants des colorants dans l'effluent sont très variables en raison des différents types de vêtements, y compris les différentes variétés structurales des colorants tels que les colorants acides, basiques, complexes métalliques, azo, diazo et réactifs[2].



Figure I.1: Rejet des eaux usées de l'industrie textile

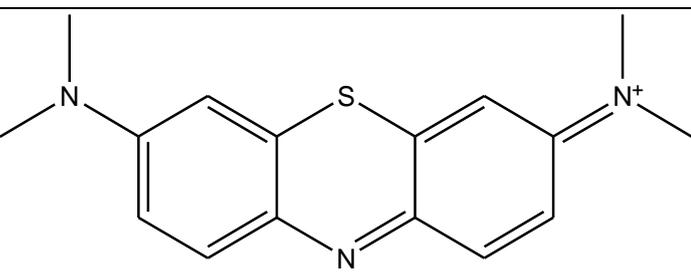
I.2. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques, sont des colorants cationiques, anthraquinoniques caractérisés par la présence d'une amine diazotée couplée à une amine ou un phénol et d'au moins un groupe azo ($-N=N-$), sont l'un des plus grands groupes de colorants synthétiques utilisés dans les applications industrielles[5]. Ces colorants azoïques sont métabolisés en amines incolores, éventuellement cancérigènes pour les êtres vivants, L'étape initiale de dégradation des colorants azoïques est la réduction de la liaison azoïque catalysée par l'azoréductase[6].

I.2.1. Le bleu de méthylène

C'est un dérivé de phénothiazine, et est un colorant cationique, il existe comme une poudre verte foncée il existe sous plusieurs formes hydratés : mono-hydraté di-hydraté tri-hydraté et penta-hydraté le plus courant c'est le tri-hydraté Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable .le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.[7]

Tableau I.1 : Molécule du bleu de méthylène BM

Structure	
Nom systématique	<i>N</i> -(7-(diméthylamino)-3 <i>H</i> -phénothiazin-3-ylidène)- <i>N</i> -méthylméthanaminium
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Point de fusion (°C)	180
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	40
λ _{max} (nm)	665 ou 662
Ph	5,6

I.3. Méthodes de traitement des eaux usées

De nouveaux procédés de traitement des eaux usées sont consacrés à l'émergence tel que l'adsorption, l'oxydation/réduction, la photocatalyse, la floculation et la précipitation...etc[8]

I.3.1 La réduction catalytique

C'est un procédé physicochimique utilisé pour l'élimination des colorants azoïques des solutions aqueuses.[9]

a. Principe

La réduction catalytique passe essentiellement par les étapes suivantes:

La diffusion externe : Le polluant et l'agent réducteur migrent vers la surface externe poreuse du catalyseur.

La diffusion interne : Le polluant et l'agent réducteur migrent à travers les pores du catalyseur vers les sites actifs internes du catalyseur.

L'adsorption des réactifs : L'adsorption se fait sur les sites actifs du catalyseur.

La Réaction (l'action) : Elle se fait sur la surface du catalyseur.

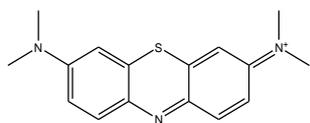
La désorption des produits : Les produits coupent le contact avec la surface du catalyseur.

La diffusion interne : Les produits circulent à travers les pores du catalyseur vers la surface externe de la particule.

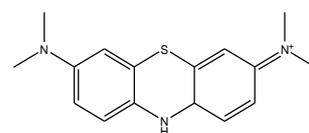
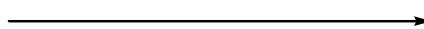
La diffusion externe : C'est le déplacement des particules de la surface externe vers la phase fluide.[9]

b : Principe de la réduction du bleu de méthylène (MB)

La réduction de Bleu de méthylène (MB) (schéma 1) en présence d'une quantité excessive de NaBH_4 à température ambiante conduit à la formation de produit incolore (leuco-MB) moins toxique que le colorant MB.[10]



Bleu de Methylene (MB)



Leuco Methylene

Schéma I.1 : La réduction catalytique du Bleu de méthylène (MB)

c: Principe de la réduction catalytique sur TiO_2

Le processus de la réduction s'est avéré être accéléré en présence des nanoparticules de TiO_2 , qui ont montré une diminution rapide de l'intensité d'absorption de la solution du MB. Les NPs de TiO_2 aident au relais des électrons du BH_4^- (donneur) à MB (accepteur).

Les ions BH_4^- sont nucléophiles, tandis que le MB est électrophile par rapport aux NPs de TiO_2 , ou les NPs de TiO_2 acceptent les électrons des ions BH_4^- et les transmettent au MB [11].

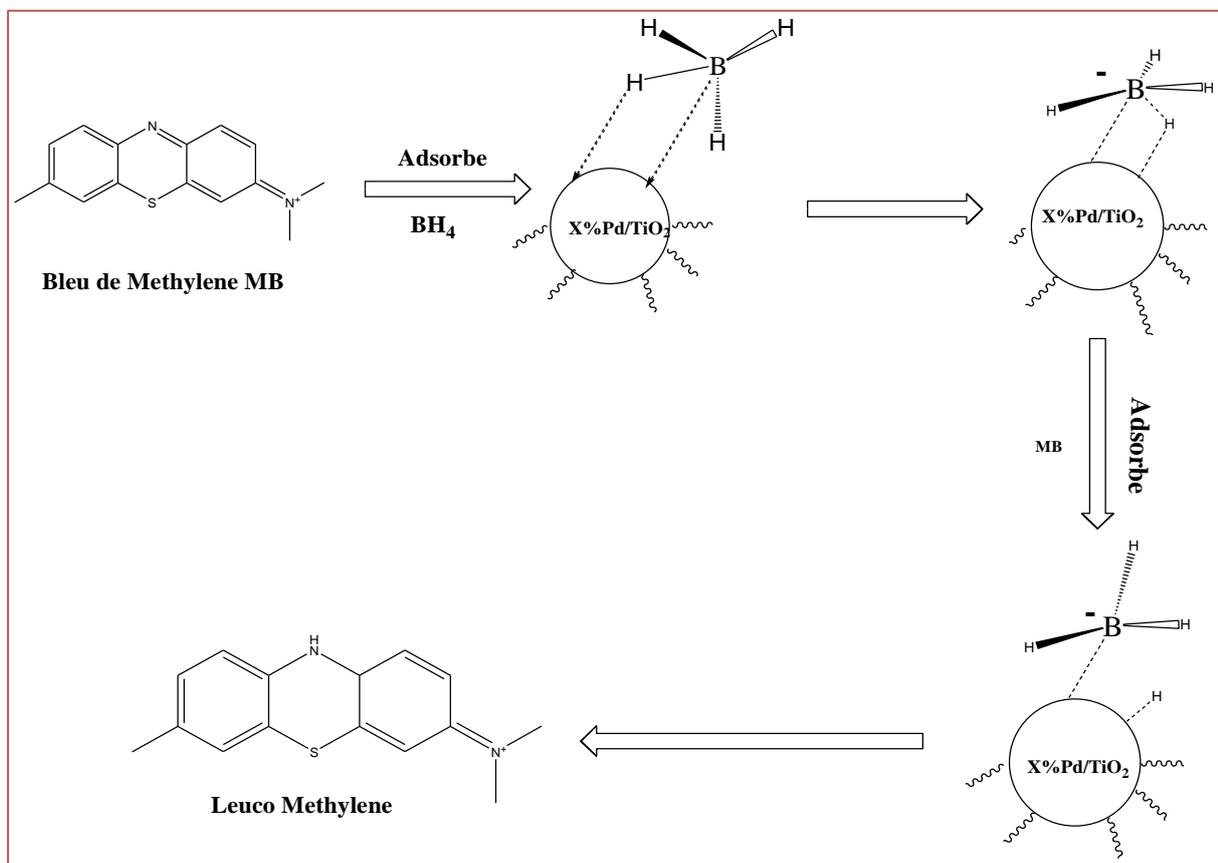


Schéma I.2 : Mécanisme de la réduction catalytique de MB par NPs de TiO_2

I.3.2. Paramètres influençant la réduction catalytique

Plusieurs paramètres influencent la vitesse de la réduction catalytique. Citant les paramètres réactionnels (concentration initiale de polluant, pH de la solution, masse de catalyseur, température, intensité lumineuse...etc.), et d'autres paramètres liés au propriété du catalyseur (cristallinité, surface spécifique, énergie de gap... [8]

I.4. Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_{1x}M_{2y}O_z$), ou :

M :est le symbole chimique de l'atome de métal considéré

O : l'atome d'oxygène,

"x" et "y" et "z" : des entiers naturelles.

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| ✓ Oxyde d'aluminium Al_2O_3 | ✓ Oxyde de cuivre CuO |
| ✓ Oxyde de Titane TiO_2 | ✓ Oxyde de Fer Fe_2O_3 |
| ✓ Oxyde e Zinc ZnO | ✓ Oxyde d'étain SnO_2 |

Par exemple

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés, ces derniers sont aussi liées fortement aux techniques d'élaboration, paramètres, et conditions de préparation. La maîtrise de ces techniques permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées[12], ils ont été largement exploités dans une multitude d'applications, notamment les cosmétiques, l'électronique, la dépollution d'eau, l'énergie, la construction et les soins de santé la sécurité

Parmi les oxydes métalliques ; les nanoparticules de ZnO et TiO_2 sont des exemples classiques, qui ont été les plus étudiés en raison de leur potentiel pour des applications optoélectroniques polyvalentes[13].

I.5.Le dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane se trouve partout dans le monde dans plusieurs sortes de roches et de sable minéralisés. On le trouve le plus souvent dans l'ilménite ; un minerai formé de fer et de titane ($FeTiO_3$) et quelque fois de rutile. Le dioxyde de titane (TiO_2) est un pigment d'un blanc éclatant, utilisé principalement comme colorant intense dans une large gamme de produits courants (peinture, crème solaire, sucrerie..). De plus, il déient plusieurs qualités moins connues qui font de lui un ingrédient très utile et important dans notre lutte contre le changement climatique et pour la prévention du cancer[14].

I.5.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane présente trois phases cristallines différentes : **anatase**, **rutile** et **brookite**[15]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti^{+4} entouré de six ions O^{-2} [16].

La phase commerciale prédominante du dioxyde de titane est **l'anatase**. En comparaison avec les autres formes d'oxydes de titane, le **rutile** est stable et a une structure cristalline semblable à celle de l'anatase, à l'exception du fait que l'octaèdre partage quatre arêtes au lieu de quatre sommets [17].

La **brookite** a une structure cristalline orthorhombique et se transforme spontanément en Rutile autour de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17]

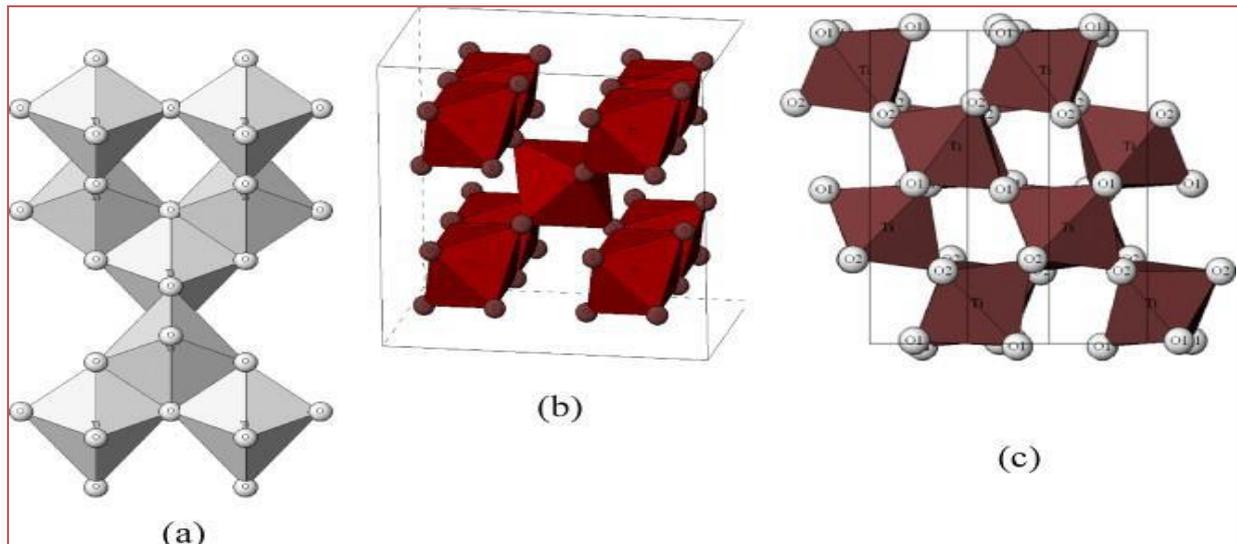


Figure 1.2: Les structures cristallines du TiO₂ anatase (a), rutile (b) et brookite (c)[16].

I.5.2. Propriétés physiques

Les tableaux ci-dessous regroupent les différentes propriétés physiques de titane ainsi de leurs formes.

Tableau I.2 :Propriétés physique du TiO₂[18]

Masse molaire	79,866 g.mol ⁻¹
Masse volumique	3,9–4,3 g.cm ⁻³
Température de fusion	1855 °C
Température d'ébullition	2 500 à3 000 °C

Tableau I.3 :Les propriétés physiques des différentes formes du dioxyde de titane [16]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction (ng- η p)	2,9467-2,6506	2,5688-2,6584	2,809-2,677
Densité	4,13	3,79	3,99
Energie du gap (eV)	3,05	3,26	3,14
Constante diélectrique	110	55	78

I.5.3.Dopage du TiO₂ par les métaux nobles

Le dioxyde de titane employé notamment dans le domaine de l'environnement et de l'énergie (photo catalyse, production d'énergie, cosmétiques,...),

Les métaux nobles présentent de nombreux avantages étant donné leurs robustesses, leurs stabilités et leurs capacités d'absorption dans le visible. En effet, les propriétés optiques de ces métaux sont responsables du phénomène de résonance de plasmons localisés .il existe une action synergique entre le TiO₂ et les propriétés catalytiques propres du métal. [19].

L'incorporation des métaux tels que Ag, Cu, Pd et Au dans des oxydes mésoporeux a été mise en application pour créer des sites catalytiques actifs, une capacité d'échange ionique et par conséquent, une activité catalytique plus élevée [20].

Il existe deux méthodes de modification dans le système mésoporeux :

- **La modification par voie directe**

La préparation se fait par une synthèse hydrothermale directe, dont le précurseur du métal est introduit directement dans la synthèse.

- **La modification par voie post-synthétique**

Dans ce cas l'incorporation du métal se fait après la préparation du matériau, c.-à-d. la synthèse comporte deux étapes.

Pour cela on utilise plusieurs méthodes de modification post-synthétique :

➤ **L'imprégnation à humidité naissante**

Pour la préparation de matériaux hétérogènes supportés, la méthode la plus utilisée est l'imprégnation à humidité naissante [21].

La méthode de l'imprégnation d'un solide par un sel de précurseur métallique comporte trois étapes :

- Mis en contact du support oxyde avec la solution contenant le précurseur métallique qui consistera la phase active d'imprégnation durant une période définie.
- Séchage du solide résultant à une température déterminée afin d'évacuer le solvant liquide.
- Activation du matériau par calcination ou un autre traitement approprié

La mise en contact c'est en fonction du volume total de la solution. L'imprégnation avec un volume de solution égal ou inférieur au volume poreux du support, dénommée imprégnation à humidité naissante ou imprégnation sèche.

En pratique, lorsque l'imprégnation sèche est effectuée sur un support poreux hydrophile, celui-ci doit être probablement séché, afin de libérer totalement l'accès à la porosité.

Tableau I.4 : Lar éduction catalytique des diff érents catalyseurs

Catalyseur	Polluant	Conditions expérimentales	Résultats	Références
Pd@PPM	Bleu de méthylène (MB)	$M_{cat}=10\text{mg}$ $[\text{MB}]=0.05(\text{Mm})$ $[\text{NaBH}_4]=0.2(\text{M})$	99%	[22]
Au@CeO₂-TiO₂	Bleu de méthylène (MB)	$M_{cat}=13\text{mg}$ $[\text{MB}]=0.048(\text{Mm})$ $[\text{NaBH}_4]=0.2(\text{M})$	99%	[23]
Au@TiO₂	Bleu de méthylène (MB)	$M_{cat}=2\text{mg}$ $[\text{MB}]=0.04(\text{Mm})$ $[\text{NaBH}_4]=0.1(\text{M})$	99%	[24]
Ag@PSNM-3	Bleu de méthylène (MB)	$M_{cat}=2\text{mg}$ $[\text{MB}]=0.03(\text{Mm})$ $[\text{NaBH}_4]=0.06(\text{M})$	99%	[25]

Chapitre II:

expérimentation

II.1.Introduction

La première partie de ce chapitre détaille le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de TiO₂ et de TiO₂ dopé au palladium à différentes concentrations en poids massique et par deux voies de synthèse à savoir chimique et biologique .La deuxième partie ,englobe les différentes méthodes de caractérisation (UV-Vis, FTIR, DRX, BET) et le dispositif de la réduction catalytique .

II.2. Préparation des matériaux

II.2.1. Produits utilisés Tous les produits chimiques et les réactifs utilisés sont de qualité analytique. Leur liste est fournie dans le (tableau II.1):

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents produits utilisés.

Produit	Pureté	Caractéristiques
Tétrabutanolate de titane Ti(OCH ₃) ₄	97%	M= 340,32 g/ mol d= 1
Acide acétique CH ₃ COOH	≥99%	M= 60,05 g/mol d= 1,0479 g/mL
Ethanol C ₂ H ₅ OH	96%	M= 46,07 g/mol d= 0,789
Pluronic (P ₁₂₃) HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ (CH ₂ CH(CH ₂)O) ₇₀ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ H	88%	--
Bleu De Méthylene C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Pure	M=319,852 g/mol d=1,757
Thyme	--	--
Chlorure de Sodium NaCl	99,99 %	M= 58,443 g/mol
Chlorure de Palladium(II) PdCl ₂	--	M= 177,33 g/mol

II.2.2.Méthodes de synthèses

II.2.2.1.Synthèse du TiO₂mésoporeux par voie chimique

a : Préparation du mélange A

Dans un béccher on introduit 30 mL de l'acide acétique avec 5 mL de l'isopropoxyde de titane le mélange est mise sous agitation pendant 4 heures.

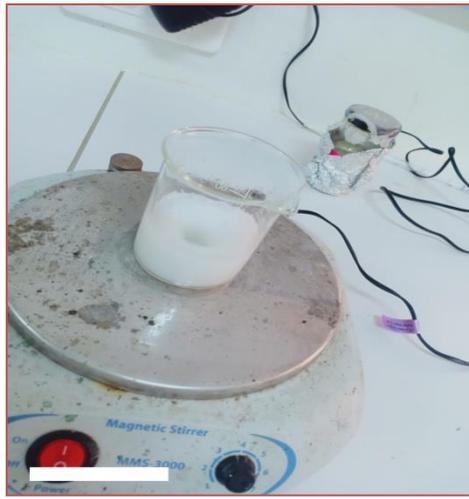


Figure II.1 : Mélange 'A' préparé

b : Préparation du mélange B

Dans un béccher 3 g de P₁₂₃ sont introduites avec 20 mL d'éthanol.

NB : mélange à préparer de préférence à l'avance pour une meilleure solubilité

Après 4h d'agitation, le mélange A est transvasé dans le mélange B puis l'ensemble est maintenu sous agitation pendant 24 heures. Ensuite, la préparation se poursuit dans un autoclave en tétflon à 100 °C pendant 48h. Le produit obtenu est centrifugé puis séché à l'air. Enfin le solide est calciné à 500 °C pendant 5 h (1,5 °C/min) pour libérer les pores et donner au matériau la structure mésoporeuse.

II.2.2.2. Synthèse du TiO₂ par voie Biologique

Le thym contient des flavonoïdes, des principes actifs qui décontractent les muscles (effet myorelaxant). Ses feuilles, sa tige et son huile essentielle sont appréciées pour leur action antiseptique, anti-infectieuse, antispasmodique (elles préviennent les spasmes de l'appareil digestif) et expectorante (elles dégagent les voies respiratoires). Cette plante stimule le système immunitaire et l'aide à mieux combattre les infections.

Au vu de sa grande utilisation et son grand intérêt, on a utilisé le thym comme agent stabilisant pour les nanoparticules.

En préalable, 4g du thym sont nettoyés et rincés avec de l'eau de robinet après avec l'eau distillée puis il est maintenu dans 100mL d'éthanol sous agitation pendant 30 min à 70 °C puis après une simple filtration, on prend 100 mL de l'extrait filtré et ajouté à 4 mL d'isopropoxyde, après 24h d'agitation on a centrifugé le mélange avec l'éthanol pour le lavage, réservé le produit obtenu dans une étuve pour le séchage puis on l'a calciné dans un four à 500 °C pendant 4h.

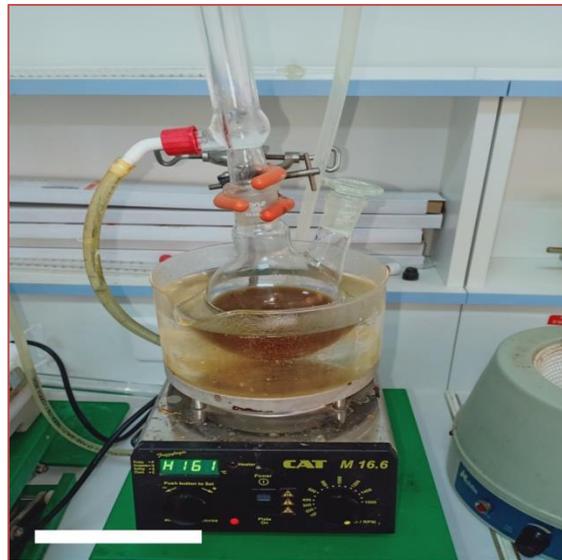


Figure II.2 :Montage a reflux.

II.2.3. Préparation de TiO_2 dopé

II.2.3.1. Modification de TiO_2 par le Palladium

La préparation des catalyseurs XPd-TiO_2 ($X=0,5\%$; $1,5\%$; 3%) a été faite par une simple imprégnation à humidité naissante. On disperse 1 g de TiO_2 mésoporeux et une quantité de Chlorure de palladium (PdCl_2) calculée par rapport à la teneur estimée dans 100 mL d'eau distillé. Le mélange est placé dans un évaporateur rotatif est maintenu sous agitation à $60\text{ }^\circ\text{C}$ durant 1h, puis évaporé à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Le solide obtenu est séché à $80\text{ }^\circ\text{C}$, enfin calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ par un palier de $1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 5 h.

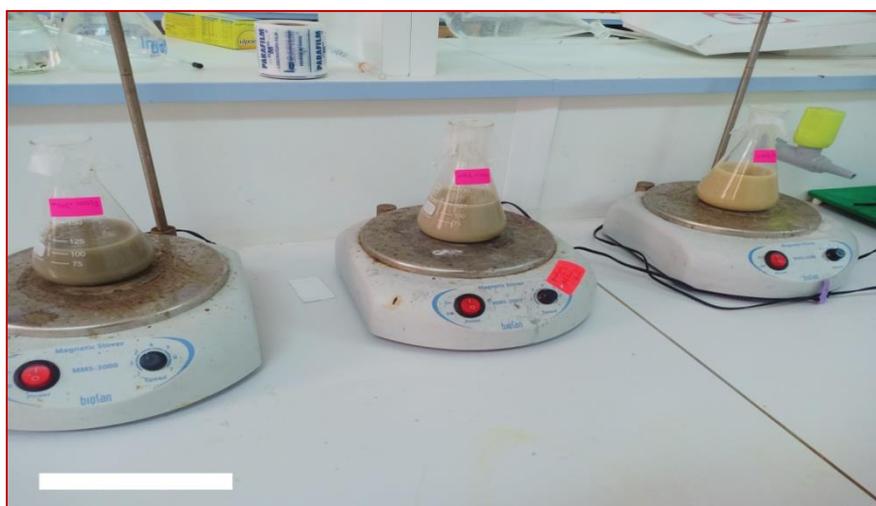


Figure II.3 : Solution de TiO_2 Dopé Pd/TiO_2 .

II.3. Techniques de caractérisations

Les matériaux préparés sont caractérisés par quelques techniques physicochimiques telles que :

1. l'analyse par spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).
2. La diffraction des rayons X (DRX),
3. analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
4. l'analyse par adsorption d'azote

II.3.1. Caractérisation par UV-Visible

II.3.1.a. Principe

La technique d'analyse de la spectrométrie d'absorption moléculaire dans la région visible (380-800 nm), et ultraviolette de (185-380 nm) environ, sert à acquérir des informations qualitatives sur la nature des liaisons dans l'échantillon, leur structure électronique, et aussi elle permet de déterminer quantitativement la concentration des absorbants dans sa région spectrale. La spectroscopie électronique concerne le passage des électrons de valence entre les niveaux électroniques. La concentration d'un échantillon est déterminée par une mesure de son absorbance A par le spectromètre, en utilisant la loi de Beer-Lambert [8]

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Eq.II.1.}$$

Avec :

ϵ : le coefficient d'absorption molaire appelé aussi coefficient d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c : est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{Dm}^{-3}$)

l : la longueur de la cuve (cm)

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I : intensité de la lumière transmise

II.3.1.b. Appareillage et modes opératoires

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi doit être comparée à l'intensité incidente i_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).[26]



Figure II.4: spectrophotomètre ultraviolet

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Principe

La technique de caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) des catalyseurs élaborés sert à déterminer les fonctions chimiques fixées sur la surface de chaque matériau, et des bandes d'absorption qui vont être générées par les fonctions des molécules. Elle permet aussi de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques. Cette technique s'appuie sur l'absorption d'un rayon infrarouge par l'échantillon. L'infrarouge a un domaine situé entre $(200-14000 \text{ cm}^{-1})$ correspondant au domaine des énergies vibrationnelles des molécules[26]

II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique physique de caractérisation permettant d'accéder aux tailles des cristaux et leurs orientations dans le plan et également d'identifier les phases cristallines d'un solide.

Principe

Un faisceau monochromatique de rayons X émis par une source fixe est envoyé sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support. Un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident est donné par chaque microcristal orienté convenablement et est détecté par un compteur à scintillations ; ce rayon vérifie la loi de Bragg (**Figure II.5**)[27]

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Eq. II.2.}$$

n : ordre de diffraction et est un nombre entier,

λ (nm): longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire du plan (hkl),

θ (°) : angle de diffraction.

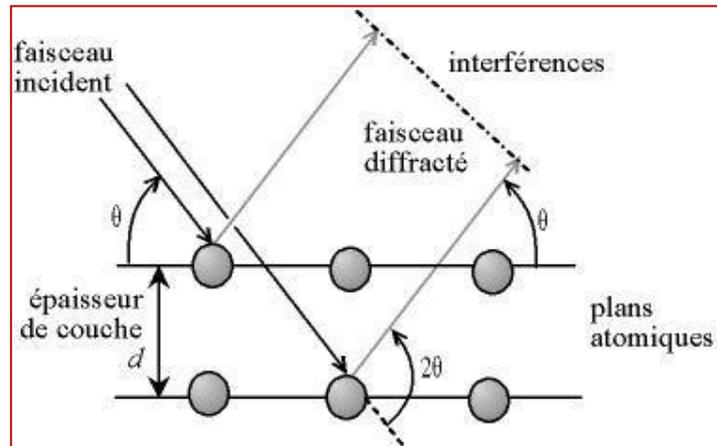


Figure II.5 :Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d .



Figure II.6 :Appareil DRX “ RigakuMiniFlex 600”

II.3.4. Adsorption d'azote

L'adsorption-désorption d'azote est une technique d'analyse physique, sert à déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que le diamètre des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

II.3.4.a. Les types d'isothermes d'adsorption-désorption

Il existe 6 types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC. La (Figure II.7) présente la quantité d'azote adsorbée ou dés adsorbée en fonction de la pression relative à une température constante de ces 6 types.[28]

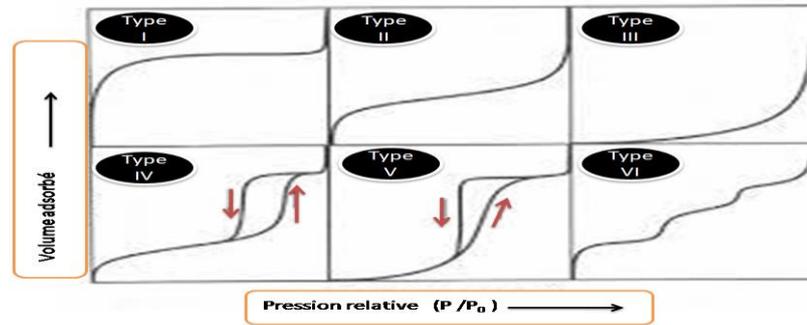


Figure II.7 : Les six types d'isothermes d'adsorption.[28]

Les caractéristiques de ces isothermes sont résumées dans le (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Les différents types d'isothermes et les caractéristiques des adsorbants.

Type d'isotherme	Caractéristiques
I	- Adsorption monomoléculaire. - Adsorbants microporeux avec un diamètre des pores < 2nm.
II	- Adsorption multimoléculaire. - Adsorbants non poreux ou macroporeux avec un diamètre des pores > 50nm.
III	- Ce type est très rare. - La chaleur d'adsorption est totalement nulle. - Adsorbants non poreux ou macroporeux.
IV	- Adsorbants mésoporeux. - Une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et celles de désorption. - Diamètre des pores entre 2nm et 50 nm.
V	- Ce type est très rare aussi. - La chaleur d'adsorption est totalement nulle
VI	- Adsorbants dont les surfaces sont assez bien définies et totalement uniforme

La (Figure II.7) montre les quatre différentes boucles d'hystérésis liées aux diverses formes des pores.

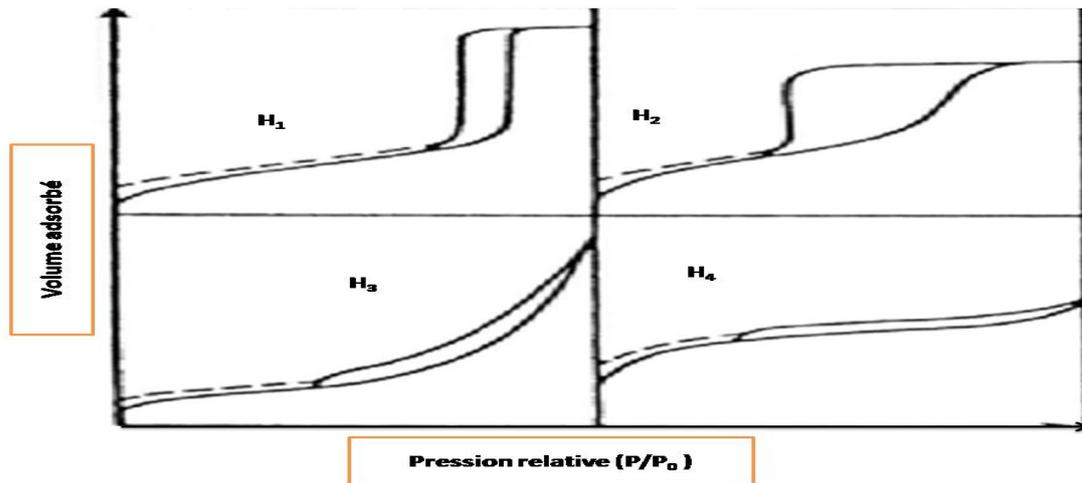


Figure II.8 : Les quatre types de boucles d'hystérésis.

Tableau II.3 : Les propriétés des différents types de boucles d'hystérésis.

Type de boucle	Caractéristiques de l'adsorbant
H ₁	Empilements rigides de taille uniforme.
H ₂	Les pores sont de forme et de tailles intergranulaire
H ₃	Les pores en feuillets et de taille non-uniforme,
H ₄	Les pores en feuillets et de taille uniforme

II.3.4.b. La surface spécifique

La surface spécifique est calculée par la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / (m \cdot V_M) \text{ Eq.II.3.}$$

Où :

N : nombre d'Avogadro.

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat en \AA^2 ($16,2\text{\AA}^2$ pour N_2).

m : masse du solide.

V_M : volume molaire $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

V_m: volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

Pour calculer la surface spécifique il est nécessaire de déterminer le V_m à partir de l'équation linéaire de BET dans les conditions où la pression relative est entre 0,05 et 0,35. L'expression de l'équation est la suivante : [29]

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[\frac{1}{V_m \cdot C} \right] + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \frac{P}{P_0} \text{Eq. II.4.}$$

P : la pression d'équilibre.

P₀ : la pression de vapeur saturant l'adsorbat ($T = 77 \text{ K}$).

V : le volume de gaz adsorbé par gramme de solide.

C : constante qui caractérise le système du gaz par rapport aux échantillons analysés.

Le traçage de la variation de $P/[V(P - P_0)]$ en fonction de P/P_0 donne une droite de pente $\alpha = (C - 1) / (V_m \cdot C)$ et d'ordonnée à l'origine $\beta = 1/V_m \cdot C$. La somme de ces deux derniers donne $V_m = 1/(\alpha + \beta)$.

II.3.4.c. Appareillage

Les mesures ont été réalisées au niveau du laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil micromeritics 3 Flex.



Figure II,9 : Appareil micromeritics 3-Flex employé pour les mesures BET.

II.4. Test de la réduction catalytique

Les catalyseurs préparés à base de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé au palladium ont été testés dans la réduction catalytique d'une molécule organique modèle bleu de méthylène dont la structure est représentée sur le (schéma II.1)

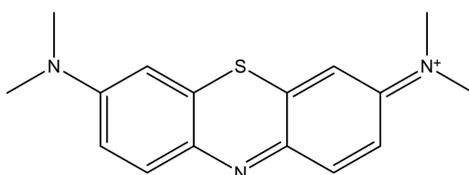


Schéma II.1 : structure de la molécule de bleu de méthylène .

II.4.1. la réduction catalytique du polluant

Les performances des matériaux étudiés ont été testées de la réduction catalytique d'une molécule modèle le bleu de méthylène sa longueur d'onde maximale est $\lambda=670\text{nm}$.

La réduction catalytique a été réalisée dans une solution $0,005 \text{ NaBH}_4$. En utilisant différentes masses du catalyseur ($X\% \text{ Pd} / \text{TiO}_2$) à savoir (1mg, 2mg ,3mg) avec le $X=0,5, 1,5$ et 3 .Puis la suspension préparée est ajoutée à 2mL d'une solution 10^{-4} de bleu de méthylène et 1mL d'une solution $0,005$ du NaBH_4 dans un réacteur en quartz.

Chapitre III :

Résultatsetdiscussions

III.1. Introduction

Ce chapitre est réparti en deux volets. Le premier concerne la caractérisation des nanomatériaux synthétisés à base de TiO₂ mésoporeux dopé par le palladium à différentes concentrations en poids massique. Deux méthodes de synthèse ont été optées pour ce travail à savoir une méthode chimique hydrothermal et une méthode biologique par les substances naturelles. Tandis que le deuxième est relatif à la mise en œuvre des matériaux synthétisés dans la dégradation d'un polluant organique qui est une molécule modèle le bleu de méthylène.

III.2. Caractérisation des matériaux synthétisés

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une analyse qui permet de donner les différentes phases cristallines disponibles dans le matériau. Cette méthode permet également le calcul de la taille des cristallites des espèces présentes dans le matériau. Dans notre cas, on a opté pour la relation de Debye Scherrer (Eq. III.1) pour le calcul de la taille des cristallites.

$$d_{cr} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \text{Eq. III.1}$$

Où

d_{cr} : Diamètre des cristallites (nm).

λ : Longueur d'onde (nm).

β : Largeur à mi-hauteur (rad).

θ ; Angle de Bragg (°).

La (Figure III.1) rassemble les diffractogrammes des rayons X de l'ensemble des matériaux préparés. On constate que les raies des diffractogrammes sont bien résolues pour l'ensemble des matériaux élaborés à $2\theta=25^\circ, 67^\circ, 37,49^\circ, 38,21^\circ, 48,39^\circ, 54,31^\circ, 55,40^\circ, 63.12^\circ, 69.16^\circ$;

70.66 ° et 75.53 ° caractéristiques de la phase anatase de TiO_2 (JCPDS N°01-070-7349). Après la modification de TiO_2 par les nanoparticules de palladium, l'intensité des pics de TiO_2 n'a pas changé ce qui signifie que la structure de TiO_2 est maintenue. Lors de l'incorporation des nanoparticules de palladium dans le TiO_2 pur, on constate que pour tous les matériaux dopés au palladium par la méthode chimique, l'apparition de nouvelles raies à $2\theta = 34,27$ (101), 42,28 (110), 56,15 (112), 60,58 (103) caractéristiques aux nanoparticules de palladium sous forme PdO et ceci pour le cas des catalyseurs 1,5%Pd/ TiO_2 et 3%Pd/ TiO_2 .

Contrairement aux catalyseurs dopés au palladium par la voie biologique, aucune raie caractéristique au palladium n'est observée. Ceci peut être due à la bonne dispersion de nanoparticules de palladium sur la surface de support et/ ou la petite quantité de dopant modifié le support. Ce phénomène est déjà observé dans les travaux de l'équipe de Chaker et al.[30].

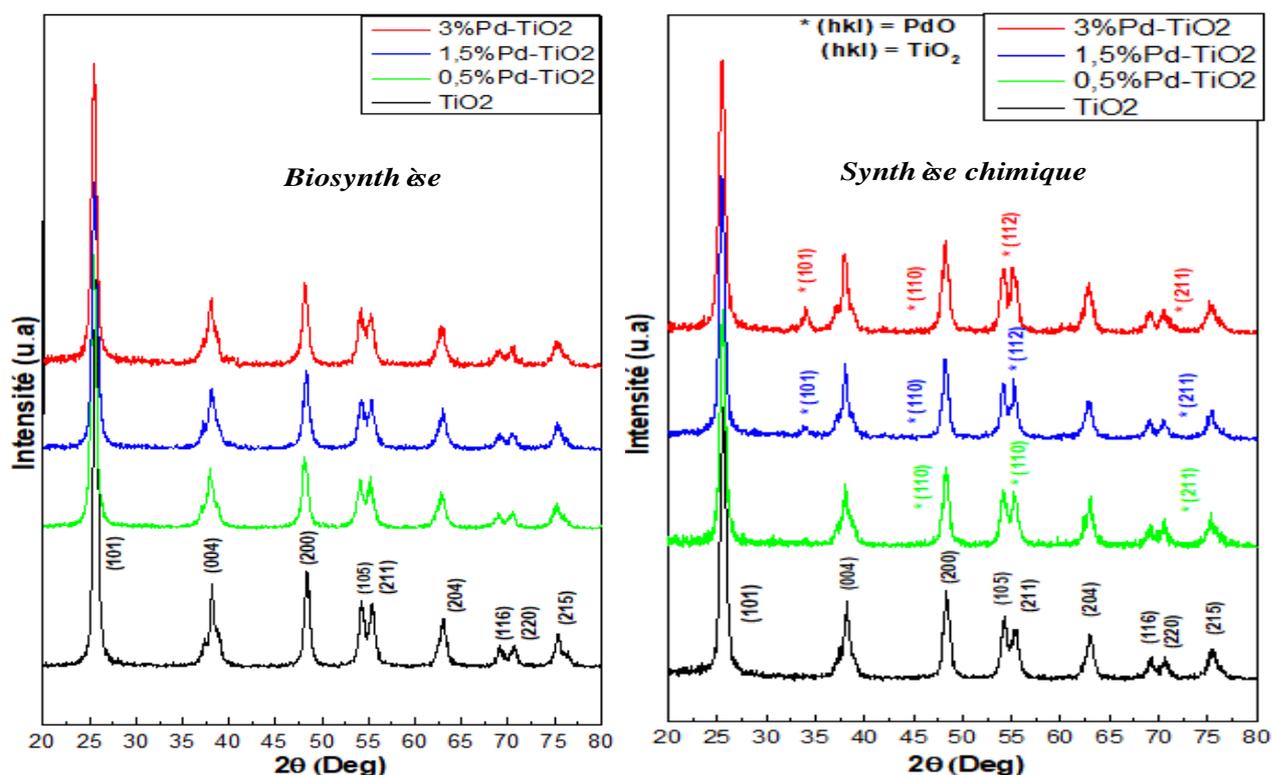


Figure III.1 : Diffractogrammes des différents catalyseurs préparés en fonction de la teneur en Ag

Tableau III.1: Tailles moyennes des particules calculées pour les particules de titane et pour les différentes espèces d'argent dans l'ensemble des catalyseurs préparés)

Catalyseur	Taille TiO ₂ (nm) Biosynthèse	Taille TiO ₂ (nm) Synthèse chimique	Taille Pd (nm) Biosynthèse	Taille Pd (nm) Synthèse chimique
TiO ₂	13,28	10,31	n.d	n.d
0,5%Pd -TiO ₂	10,11	13,08	n.d	9,21
1,5%Pd -TiO ₂	10,71	13,63	n.d	10,89
3%Pd -TiO ₂	10,23	12,39	n.d	12,21

n.d : non déterminé

Les résultats regroupés en (**Tableau III.1**) montrent clairement qu'il y a une bonne dispersion des nanoparticules de palladium sur la surface de TiO₂ et une bonne homogénéité des matériaux préparés est observée. La taille moyenne des espèces de titane est plus importante dans le cas de TiO₂ pur préparé par la voie biologique. Contrairement à la voie chimique, on constate que la taille des cristallites des espèces de titane est moins importante dans le cas TiO₂ pur. Pour la taille moyenne des espèces de palladium elle est plus petite pour les catalyseurs dopés au palladium par les petites teneurs. Outre, aucune raie caractéristique aux nanoparticules de palladium n'est observée par conséquent les valeurs de la taille moyenne de palladium sont non déterminées. Ce qui laisse penser qu'il y a une très bonne dispersion des nanoparticules sur le support.

III.2.2. Analyse par Infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR de TiO₂ mésoporeux dopé au palladium à différentes concentrations en poids massiques et synthétisés par deux voies (chimique et biologique) sont représentés sur la **Figure III. 2**.

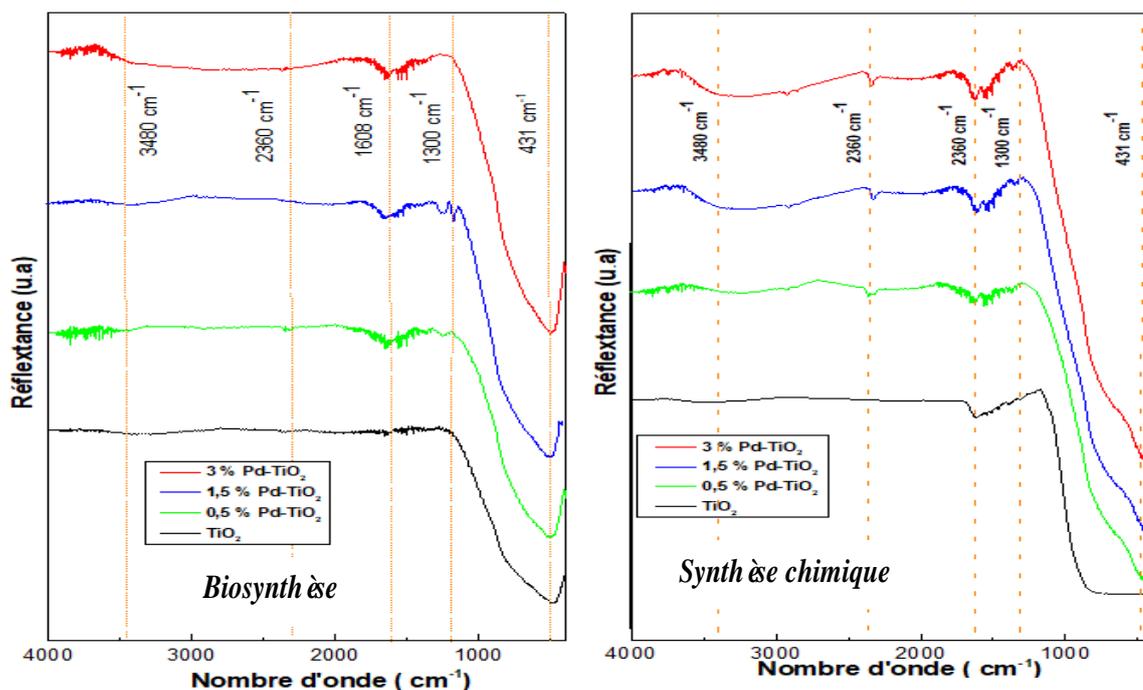


Figure III.2 : Spectres FTIR pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés

La **Figure III. 2** montre la présence d'une bande aux alentours de 600 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O de la phase anatase de l'oxyde de titane, ceci est observé dans les deux séries de matériaux synthétisés par les deux voies biologique et chimique[3]. Outre la présence de cette bande, une bande de faible intensité apparaît aux environs de 2330 cm^{-1} attribuée aux particules de CO confinées dans les pores et ceci pour la série des matériaux synthétisés par voie chimique[3]. La présence de CO dans les pores montre que l'agent structurant n'a pas été totalement oxydé lors de la calcination à 500°C sous air pendant 4h. Il est à noter la présence de deux nouvelles bandes de faible intensité aux environs de 1367 cm^{-1} et 1734 cm^{-1} après introduction de palladium et attribuées à la vibration de la molécule d'eau adsorbée physiquement (vibration de la liaison H-O-H)[31]

III.2.3. Analyse par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé au palladium par voie chimique à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentés sur la **Figure III.3**. L'ensemble des isothermes sont de type IV caractéristique à la structure mésoporeuse [31]. La comparaison des isothermes montre que la structure mésoporeuse est maintenue après dopage au palladium et ceci quelle que soit la teneur en palladium utilisé.

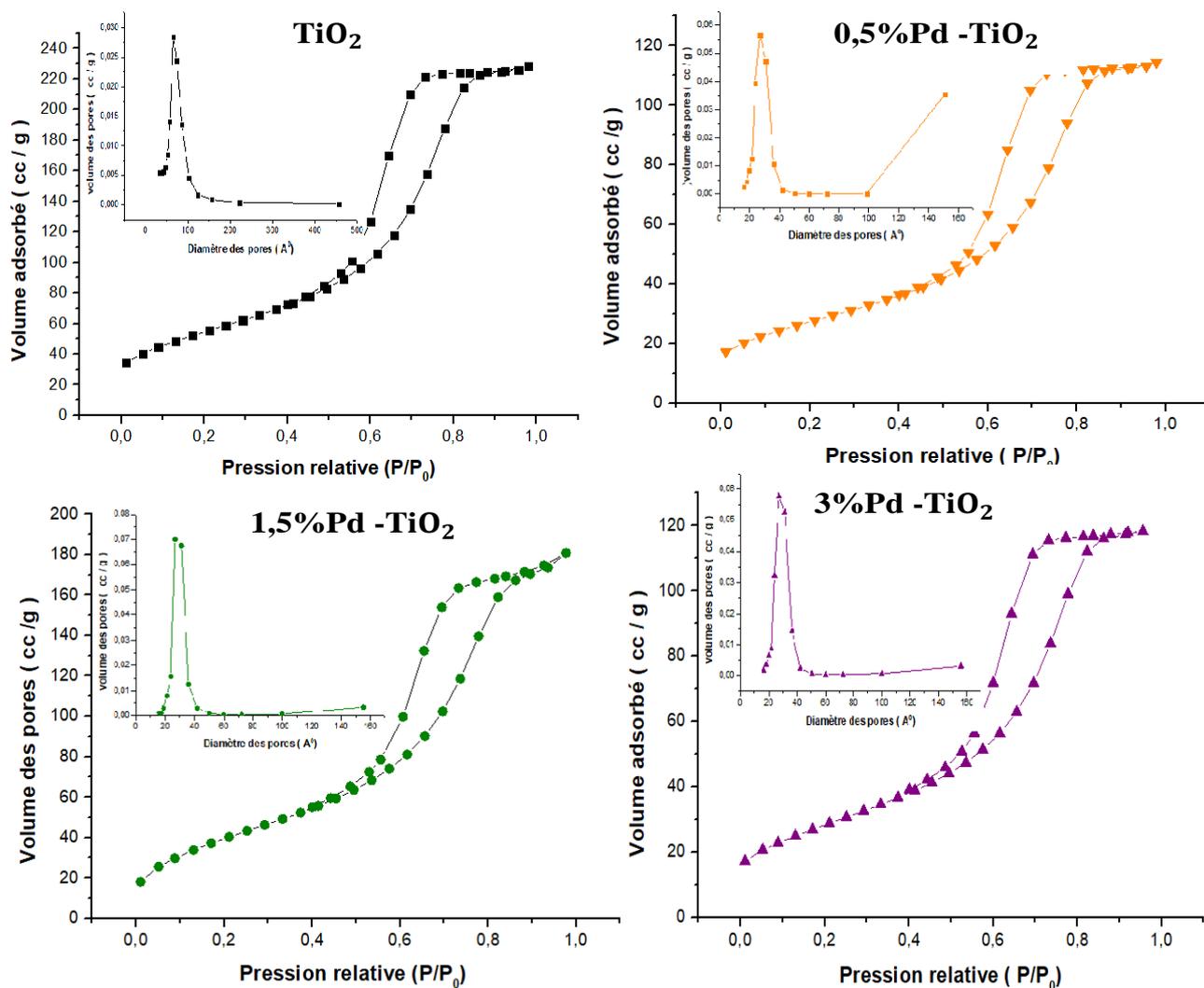


Figure III.3: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et distribution de la taille des pores des matériaux à base de palladium synthétisés par voie chimique

III.3.1. Test de la réduction catalytique des catalyseurs fabriqués

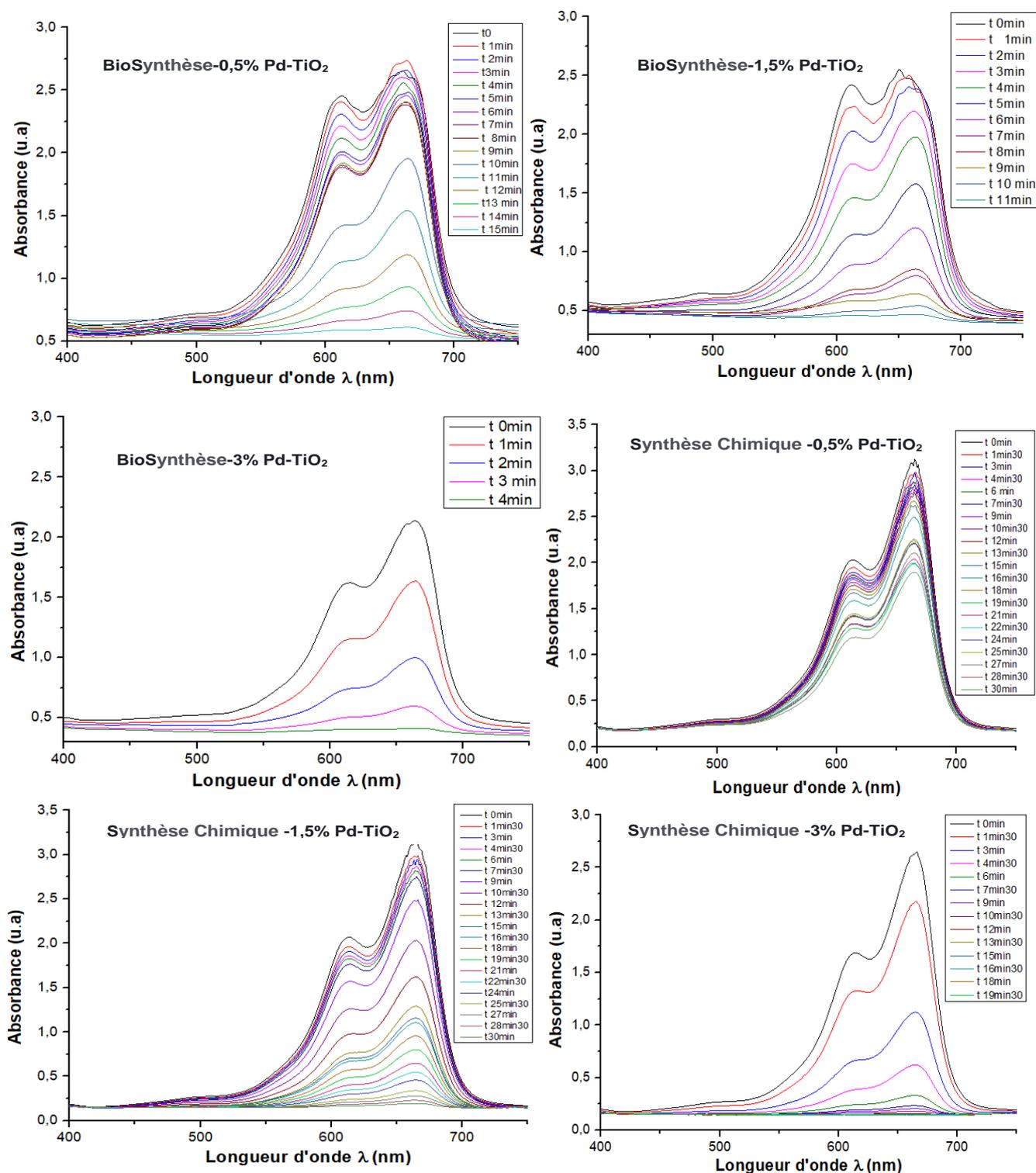


Figure III.4: Spectre d'absorption pour la dégradation du BM en présence des catalyseurs synthésés.

Les performances catalytiques des matériaux nanostructurés par le palladium ont été évaluées dans la réduction catalytique de la molécule de bleu de méthylène, les conditions réactionnelles sont citées dans le deuxième chapitre. Les propriétés catalytiques des nanoparticules de palladium supportées sur TiO_2 préparé par les deux méthodes ont été testées en présence et en l'absence d'un agent réducteur qui est le NaBH_4 . La réaction catalytique a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. En premier lieu, on a testé l'activité catalytique des nanomatériaux synthétisés sans agent réducteur dans l'obscurité pour que l'adsorption et la désorption s'effectuent. La réaction a montré une activité catalytique négligeable pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés suivie d'une conversion qui tourne autour de 2 à 4%. Selon le (tableau III.2), on constate que le taux de conversion en réduction catalytique pour les matériaux nanostructurés est plus élevé que le TiO_2 pur et TiO_2 dopé au palladium par les petites teneurs. Dans le cas de 3%Pd / TiO_2 il est à noter que l'activité catalytique est plus importante pour les catalyseurs à base de TiO_2 pur et TiO_2 dopé au palladium par les petites teneurs, ce qui signifie que le palladium exalte l'activité catalytique de support et ceci est constaté dans les deux types de synthèse (chimique et biologique). Ces résultats montrent qu'il y a une corrélation directe entre l'activité catalytique des biomatériaux et les matériaux synthétisés par voie chimique. L'activité catalytique des nanomatériaux synthétisés par les deux voies varie selon l'ordre décroissant suivant :

**3%Pd/ TiO_2 (biosynthèse) > 1,5%Pd/ TiO_2 (biosynthèse) >>
0,5%Pd/ TiO_2 (biosynthèse) > 3%Pd/ TiO_2 (synthèse chimique) > 1,5%Pd/ TiO_2 (synthèse chimique) > 0,5%Pd/ TiO_2 (synthèse chimique) > TiO_2 (synthèse chimique)**

Les résultats indiquent que la modification de TiO_2 par le palladium exalte son activité catalytique et son efficacité dans la dégradation de BM. Notons que l'activité la plus élevée est obtenue pour la grande teneur en Pd et ceci quel que soit la méthode de préparation. Les matériaux dopés par le palladium sont plus performants que le TiO_2 seul. Ceci peut être corrélé à leurs structures et textures. En effet les matériaux modifiés par le palladium ont une taille de cristallites moins élevées que le TiO_2 dans le cas de la biosynthèse et le volume poreux des matériaux synthétisés par voie chimique est plus important dans le cas des matériaux dopés au palladium. En outre, la surface spécifique des catalyseurs modifiés par le palladium par voie chimique est plus élevée que celles des matériaux à base de TiO_2 pur. Il est connu qu'une grande surface spécifique peut conduire à une meilleure activité. Cela peut être

expliqué par la dispersion accrue des sites actifs et notamment les grandes capacités d'adsorption[26].

Tableau III.2: Taux de dégradation de Bleu de méthylène par la réduction catalytique après 4 min de réaction.

Matériaux	Conversion (%)	d Pd	dTiO ₂	S _{BET} (m ² /g)
TiO ₂ (biosynthèse)	---	n.d	13,28	102,00
0,5%Pd /TiO ₂ (biosynthèse)	63	n.d	10,11	---
1,5%Pd /TiO ₂ (biosynthèse)	79	n.d	10,71	---
3%Pd /TiO ₂ (biosynthèse)	100	n.d	10,23	---
TiO ₂ (synthèse chimique)	---	n.d	10,31	102,00
0,5%Pd/TiO ₂ (synthèse chimique)	42	9,21	13,08	147,05
1,5%Pd /TiO ₂ (synthèse chimique)	59	10,89	13,63	155,00
3%Pd TiO ₂ (synthèse chimique)	72	12,21	12,39	204,52

III.3.2. Mécanisme proposé

La réaction d'oxydoréduction et le transfert d'électrons à la surface du catalyseur sont les principaux facteurs conduisant à la transformation du bleu de méthylène en Leuco- BM. La **Figure III.3** montre la dissociation de NaBH₄ qui génère la formation des ions de BH₄⁻, qui seront par la suite fixés à la surface des nanoparticules de palladium. La deuxième étape est caractérisée par la formation d'une liaison covalente entre les nanoparticules de dioxyde de titane et les ions hydrures, à la fois l'adsorption de bleu de méthylène a lieu. Comme étape intermédiaire, une forte interaction se produit entre l'hydrogène lié à la surface du catalyseur et le Bleu de méthylène adsorbé[32]. Cependant, l'adsorption du colorant MB se caractérise par des interactions plus fortes avec les nanoparticules de support, son potentiel de réduction augmente significativement en raison de son caractère électrophile. Lorsque les molécules de colorant MB et NaBH₄ sont adsorbées à la surface du catalyseur, le colorant bleu de méthylène devient plus positif et NaBH₄ plus négatif[33]. La réaction d'hydrogénation catalytique du colorant MB se produit en $-N=C-$ et les liaisons $=N^+(CH_3)_2$ qui se transforment en $-NH-CH-$ et $-HN^+(CH_3)_2$, respectivement.

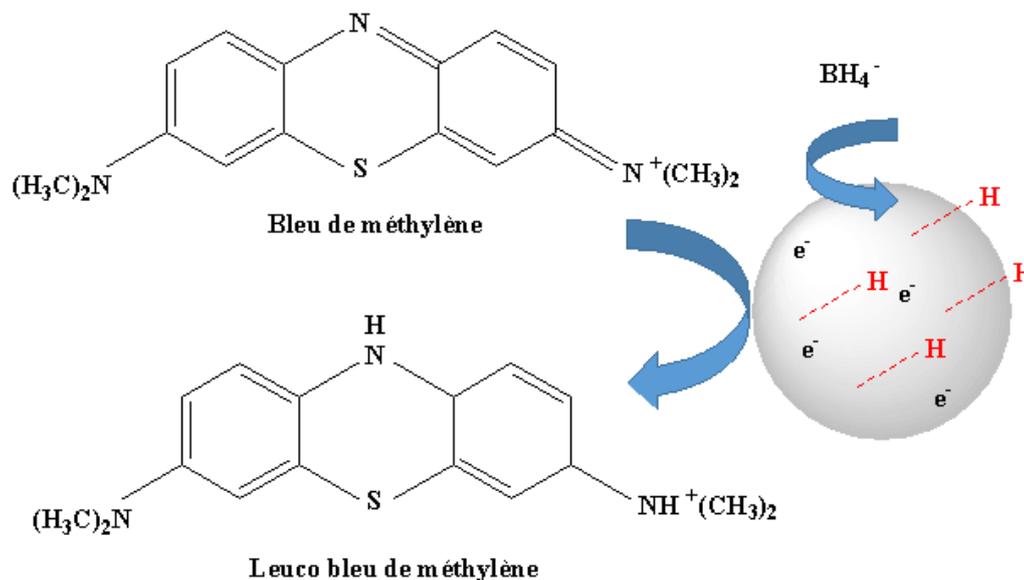


Figure III.5 : Mécanisme proposé pour la dégradation de Bleu de méthylène en Leuco-Bleu de méthylène[34]

III.4. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, on peut dire qu'on a réussi à synthétiser des matériaux nanostructurés à base de TiO_2 par les nanoparticules de palladium par deux voies ; chimique et biologique. Cette série de catalyseurs était caractérisée par différentes méthodes d'analyse ;

- En DRX la structure de TiO_2 est maintenue quel que soit la méthode de préparation,
- Les raies de TiO_2 et de palladium sont bien résolues ce qui montre que les matériaux sont cristallins,
- La taille des cristallites est moins importante dans le cas des matériaux synthésés par voie biologique ce qui confère à ces matériaux une bonne activité catalytique,
- La surface spécifique des catalyseurs nanostructurés par le palladium synthésés par voie chimique sont plus grandes que celle du matériau à base de TiO_2 pur ; ce qui génère plus de sites actifs et par conséquent une meilleure activité catalytique,

- Les performances catalytiques des catalyseurs synthésés par voie biologique sont meilleures que celles synthésés par voie chimique,
- Les activités catalytiques dans les deux séries de catalyseurs ont une corrélation directe avec les teneurs en dopant,
- Le meilleur taux de dégradation d'après les tests catalytiques est attribué au nanomatériau dopé par la grande teneur en palladium ; cela peut être expliqué par l'effet synergétique des nanoparticules de palladium et le caractère de TiO₂.

En perspective, une étude complète sera faite sur ces deux familles de catalyseurs.

Conclusion G é n é r a l e

L'eau, est une ressource vitale à protéger et à partager, elle est considérée comme une matière indispensable pour l'être humain comme pour le reste de l'écosystème ce qui rend la pollution de l'eau une menace environnementale majeure. Les eaux usées contiennent une large gamme de polluants, notamment des substances organiques persistantes et toxiques.

Dans cette optique s'inscrit notre travail de master. En premier lieu on a synthétisé deux familles de catalyseurs à base de TiO_2 dopé au palladium à différentes concentrations en poids massique ; A savoir une méthode chimique qui est la méthode hydrothermale et l'autre biologique à base d'une substance naturelle qui est le thym. L'évaluation structurale et texturale des catalyseurs synthésés était faite par DRX, FTIR, adsorption et désorption d'azote. En fin les catalyseurs synthésés et caractérisés ont été testés dans la réduction catalytique d'une molécule modèle qui est le Bleu de méthylène. Une étude comparative entre les performances catalytiques des deux familles des catalyseurs a été effectuée

On peut dire qu'on a réussi à synthétiser des matériaux nanostructurés à base de TiO_2 par les nanoparticules de palladium par deux voies chimique et biologique. Cette série de catalyseurs était caractérisée par différentes méthodes d'analyse ;

- En DRX la structure de TiO_2 est maintenue quel que soit la méthode de préparation ,
- Les raies de TiO_2 et de palladium sont bien résolues ce qui montre que les matériaux sont cristallins,
- La taille des cristallites est moins importante dans le cas des matériaux synthésés par voie biologique ce qui confère à ces matériaux une bonne activité catalytique,
- La surface spécifique des catalyseurs nanostructurés par le palladium synthésés par voie chimique sont plus grandes que celle du matériau à base de TiO_2 pur ; ce qui génère plus de sites actifs et par conséquent une meilleure activité catalytique,
- Les performances catalytiques des catalyseurs synthésés par voie biologique sont meilleures que celles synthésés par voie chimique,
- Les activités catalytiques dans les deux séries de catalyseurs ont une corrélation directe avec les teneurs en dopant,

- Le meilleur taux de dégradation d'après les tests catalytiques est attribué au nanomatériau dopé par la grande teneur en palladium ; cela peut être expliqué par l'effet synergique des nanoparticules de palladium et le caractère de TiO_2 .

En perspective, une étude complète sera faite sur cette famille de catalyseurs

REFERENCES

- [1] D. Chebli, *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*, 2018.
- [2] H. Afanga, H. Zazou, F.E. Titchou, Y. Rakhila, R.A. Akbour, A. Elmchaouri, J. Ghanbaja and M. Hamdani, *Sustainable Environment Research*, 30 (2020) 1.
- [3] H. Chaker, S. Fourmentin and L. Chérif - Aouali, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11787.
- [4] P.S. Kumar and A. Saravanan, *Sustainable fibres and textiles*, Elsevier, 2017, p. 323.
- [5] K. Rovina, P.P. Prabakaran, S. Siddiquee and S.M. Shaarani, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85 (2016) 47.
- [6] H. Pan, J. Feng, C.E. Cerniglia and H. Chen, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38 (2011) 1729.
- [7] F.Z. Saidi, *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée*, 2013.
- [8] A.E. ATTAR, *Modélisation et optimisation de la photodégradation des polluants organiques en présence de Ce/ZnO*, 24-09-2019.
- [9] A. Mekki, A. Mokhtar, M. Hachemaoui, M. Beldjilali, M. fethia Meliani, H.H. Zahmani, S. Hacini and B. Boukoussa, *Microporous and Mesoporous Materials*, 310 (2021) 110597.
- [10] B. Nabil, C. Christine, V. Julien and A. Abdelkrim, *Chemical Engineering Journal*, 351 (2018) 328.
- [11] B.R. Ganapuram, M. Alle, R. Dadigala, A. Dasari, V. Maragoni and V. Guttena, *International Nano Letters*, 5 (2015) 215.
- [12] S. Mehadjebi, (2015).
- [13] S. Naqvi, V. Kumar and P. Gopinath, *Applications of Nanomaterials*, Elsevier, 2018, p. 315.
- [14] D.G. You, V. Deepagan, W. Um, S. Jeon, S. Son, H. Chang, H.I. Yoon, Y.W. Cho, M. Swierczewska and S. Lee, *Scientific reports*, 6 (2016) 1.
- [15] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R.d. De Coss and G. Oskam, *Nanotechnology*, 19 (2008) 145605.
- [16] S. Bouhadoun, *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse*, Université Paris-Saclay, 2015.

- [17] M. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla and M. Shokri, *Desalination*, 278 (2011) 10.
- [18] H. Yadi, *Etude: Etude de la réaction de l'oxydation du cyclohexène en présence de X% CeO₂/TiO₂*, 20-01-2020.
- [19] A. Moores and F. Goettmann, *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 1121.
- [20] S. Khaoulani, H. Chaker, C. Cadet, E. Bychkov, L. Cherif, A. Bengueddach and S. Fourmentin, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 23.
- [21] K.V. Chary, K.R. Reddy and C.P. Kumar, *Catalysis Communications*, 2 (2001) 277.
- [22] M.S. Bashir, X. Jiang, S. Li and X.Z. Kong, *Frontiers in chemistry*, 7 (2019) 314.
- [23] P. Saikia, A. T MIAH and P.P. Das, *Journal of Chemical Sciences*, 129 (2017) 81.
- [24] M.M. Khan, J. Lee and M.H. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1584.
- [25] G. Liao, Q. Li, W. Zhao, Q. Pang, H. Gao and Z. Xu, *Applied Catalysis A: General*, 549 (2018) 102.
- [26] H. CHAKER, *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*, 2016.
- [27] M.W. GUELLIL, *Photodégradation du méthyle orange polluant modèle par TiO₂ mésoporeux dopé* 10-01-2018.
- [28] N. BOUSALAH, M. RAHMANE and A. MEDIANI, (2018).
- [29] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American chemical society*, 60 (1938) 309.
- [30] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach and S. Fourmentin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016) 142.
- [31] A. Boudghene - Guerriche, H. Chaker, M. Aissaoui, I. Chikhi, K. Saidi - Bendahou, N. Moukhtari - Soulimane and S. Fourmentin, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11078.
- [32] H. Sun, O.A. Zelekew, X. Chen, Y. Guo, D.-H. Kuo, Q. Lu and J. Lin, *RSC advances*, 9 (2019) 31828.
- [33] S. Pandey, J.Y. Do, J. Kim and M. Kang, *Carbohydrate polymers*, 230 (2020) 115597.
- [34] F. Zaoui, F.Z. Sebba, M. Liras, H. Sebti, M. Hachemaoui, A. Mokhtar, M. Beldjilali, B. Bounaceur and B. Boukoussa, *Materials Chemistry and Physics*, 260 (2021) 124146.

Résumé

Le travail réalisé dans cette étude a pour objectif l'élaboration des nanomatériaux en présence des nanoparticules de palladium à différentes concentrations en poids massique, en utilisant deux méthodes l'une chimique hydrothermale et l'autre biologique (synthèse verte). Ainsi que leur application dans la dégradation du Bleu de Méthylène. La caractérisation de ces catalyseurs ($\text{XPd}\%\text{TiO}_2$) a été évaluée par différentes méthodes d'analyse (DRX, FTIR, BET, UV-Vis). Après les expériences menées on a constaté que le catalyseur 3% est le plus optimale et ceci quel que soit la méthode de préparation. Les matériaux dopés par le palladium sont plus performants que le TiO_2 seul en effet la surface spécifique des catalyseurs modifiés par le palladium par voie chimique sont plus élevées que le TiO_2 seul. Il est connu qu'une grande surface spécifique peut conduire à une meilleure activité.

Abstract

The work carried out in this study aims at the development and application in the degradation of Methylene Blue in the presence of TiO_2 NPs doped with palladium at different mass percentage concentration, using two methods chemical hydrothermal and biological (green synthesis). the characterization of these catalysts ($\text{XPd}\%\text{TiO}_2$) was evaluated by different analysis methods (DRX, FTIR, BET, UV-Vis), After the experiments carried out it was found that the catalyst 3% is the most optimal and this what whatever the method of preparation. Materials doped with palladium perform better than TiO_2 alone, in fact the specific surface of catalysts modified by palladium chemically is lower than those in the case of biosynthesis. It is known that a large specific surface area can lead to better activity.

ملخص

يهدف العمل المنفذ في هذه الدراسة إلى تطوير وتطبيق في تحلل الميثيلين الأزرق في TiO_2 NPS وجود مخدر بالبلاديوم بتركيزات مختلفة، باستخدام طريقتين كيميائية حرارية وحيوية (التوليف الأخضر). (DRX, FTIR, BET, UV-Vis) من خلال طرق تحليل مختلفة ($\text{XPd}\%\text{TiO}_2$) تم تقييم توصيف هذه المحفزات، بعد إجراء التجارب وجد أن المحفز 3% هو الأفضل وهذا مهما كان طريقة التحضير: تعتبر المواد (UV-Vis) وحده، في الواقع السطح المحدد للمحفزات المعدلة بواسطة TiO_2 المخدرة بالبلاديوم أكثر كفاءة من البلاديوم كيميائيًا أقل من تلك الموجودة في حالة التخليق الحيوي، حيث يمكن أن تؤدي مساحة السطح المحددة الكبيرة إلى نشاط أفضل

