



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université d'Ain Temouchent Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



**Mémoire de Fin d'Etudes
Présenté en vue de l'Obtention du
Diplôme de Master**

**Filière: Chimie
Spécialité Chimie Macromoléculaire**

THÈME:

**Élaboration et Application
des Nanocomposites
SBA-15/Pd Biosynthétisés**

Présenté par: Mlle KEITA Maïmouna Djiguiba

Mémoire soutenu devant l'honorable jury composé de:

Pr. KIBOU Zahra	U.A.T.B.B (Ain Temouchent)	Président du Jury
Dr. BELDJILALI Mohammed	U.A.T.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Pr. BOUSALEM Smain	U.A.T.B.B (Ain Temouchent)	Encadreur

Année Académique: 2024/2025

Soutenu le 22/06/2025

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Allah (SWT) pour m'avoir donné la santé, la force, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce mémoire.

Je tiens à remercier **Pr. KIBOU Zahra**, Professeure à l'U.A.T.B.B., **présidente du jury**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail et pour l'intérêt porté à mon sujet. Madame, recevez ma profonde reconnaissance.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont à mon encadreur **Pr. BOUSALEM Smain** pour son professionnalisme, sa gentillesse, ses précieux conseils et surtout pour m'avoir guidée à chaque étape de mon travail. Il a su m'encadrer avec beaucoup de bienveillance et de pédagogie.

Je remercie également **Dr. BELDJILALI Mohammed**, Chef Adjoint du département des Sciences et Technologies à l'U.A.T.B.B., **mon co-encadreur et examinateur**, pour son accompagnement, ses conseils et sa bienveillance à mon égard, ainsi que pour avoir pris de son précieux temps afin d'évaluer et juger ce mémoire.

Je ne saurais oublier de remercier spécialement ainsi que d'exprimer toute la gratitude dont je dispose à mon **co-encadreur Monsieur BENOUALI Mohamed Elamine**, pour sa précieuse orientation, son assistance, sa disponibilité constante, son aide infaillible et son professionnalisme, dès le début et tout au long de la réalisation mon travail. Jusqu'à la fin il a été d'un grand soutien. Merci pour tout !

Je remercie sincèrement ces excellents enseignants que j'ai eu l'honneur d'avoir au cours de mon cursus, qui m'ont transmis des savoirs qui n'ont pas de prix. Merci à vous pour votre rigueur, votre pédagogie, votre patience et votre bienveillance.

Enfin, merci à tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à l'accomplissement de ce travail.

À toutes et à tous, ***merci du fond du cœur !***

Dédicaces

Tout d'abord je dédie ce travail à ma défunte et bien aimée maman ***Oumou DIARRA***. Tu nous manques énormément à tous... Puisse Allah Le Tout Puissant avoir pitié de ton âme et t'accorder le plus haut degré du Paradis !

À mon regretté frère ***Mamadou GUINDO*** parti trop tôt, trop jeune. Ton départ si prématuré nous a tous laissés remplis d'amertume... Qu'Allah te fasse miséricorde et t'accorde le plus haut degré du Paradis !

À mes tendres et bien aimés parents ***Djiguiba KEITA*** et ***Aminata DIARRA*** pour les innombrables sacrifices consentis, toutes ces prières faites, la manière dont vous vous êtes toujours démenés pour nous mettre, mes frères et sœurs et moi, dans les meilleures conditions possibles. Votre soutien inconditionnel et votre amour sans limite à mon égard m'ont poussée à toujours me dépasser. Merci d'avoir cru en moi ! Qu'Allah vous garde encore de longues années, aussi longtemps que possible, à nos côtés.

À mes chers frères et sœurs ***Seydou, Namakan, Nana*** et ***Salimata KEITA*** pour leur amour et leur soutien infaillibles. Vous êtes une fratrie en or. Qu'Allah nous donne encore de nombreuses années les uns auprès des autres.

À tous les membres de ma famille, particulièrement ***Awa DIAKITÉ*** et ***Seydou SYLLA*** mes compagnons de toujours, pour les rires, les pleurs, votre soutien, votre amour, votre présence et tout ce qu'on a partagé. Qu'Allah vous prête longue vie. Merci d'exister et surtout d'être vous !

À ma chère sœur d'une autre mère, ***Aïchata KANTÉ***, pour son soutien indéfectible, sa disponibilité, son amour et sa bienveillance. Pour les joies, les tristesses, les souvenirs, les secrets, les conseils et tout ce qu'on a partagé depuis plus de dix ans. Qu'Allah t'accorde une longue vie. Merci d'être là, d'être toi !

À mes camarades de classe qui ont été d'une gentillesse et d'une bienveillance inouïes à mon égard tout au long de ces années de compagnonnage. Merci d'avoir contribué à embellir mon séjour ici ! Qu'Allah vous garde !

À mes ami(e)s et promotionnaires avec qui j'ai absolument tout vécu ces cinq dernières années après avoir quitté nos familles. Merci pour les rires, les pleurs, les disputes, les réconciliations, les conseils, les partages. Merci pour votre soutien et pour toutes ces années. Qu'Allah vous préserve.

À ce si beau pays qu'est l'Algérie, pour m'avoir accueillie, permis d'expérimenter, de mûrir, de grandir, de rencontrer des personnes incroyables mais avant tout de me former académiquement.

Je ne saurai citer toutes les personnes ayant contribué d'une manière ou d'une autre à ce que j'en sois là aujourd'hui ; alors, à tous mes proches qui, de près ou de loin m'ont aidée et soutenue, merci pour tout.

Allah k'aw sara! (Qu'Allah vous récompense !).

Table des matières

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I: Etude Bibliographique	
Introduction.....	4
I.Intoduction aux nanocomposites.....	4
II. Généralités sur les matériaux mésoporeux.....	4
II.1. Caractéristiques Générales.....	4
II.2. Types de Structures.....	5
II.3. Propriétés et avantages.....	5
II.4. Techniques de caractérisation.....	6
II.5. Applications.....	6
III. Notions sur le SBA-15: Structure, méthodes de synthèse et Caractérisation.....	6
III.1. Structure de la SBA-15.....	6
III.2. Méthodes de synthèse.....	7
III.3. Caractérisation.....	8
IV. Nanocomposites SBA-15/Métaux nobles.....	8
IV.1. Synthèse des nanocomposites SBA-15/Pd.....	8
IV.2. Applications catalytiques.....	9
IV.3. Avantages et limites.....	9
IV.4. Importance des nanocomposites à base de SBA-15/Pd.....	10
V. Le palladium et ses applications.....	10
V.1. Méthodes de synthèse des PdNPs.....	12
V.1.1. Méthodes physiques.....	12
V.1.1.1. Dépôt physique en phase vapeur.....	12
V.1.1.2. Sputtering magnétron.....	13
V.1.1.3. Ablation Laser.....	13
V.1.2. Méthodes chimiques.....	14

V.1.2.1. Dépôt électrochimique.....	14
V.1.2.2. Préparation Sonochimique.....	15
V.1.2.3. Nucléation en fluide supercritique.....	15
V.1.3. Méthodes biologiques.....	16
V.1.3.1. Mécanisme de synthèse biogénique des nanoparticules de Pd.....	16
V.1.3.2. Synthèse des nanoparticules de Pd par les extraits de plantes.....	17
VI. Généralités sur les Colorants.....	20
VI.1. Introduction.....	20
VI.2. Définition.....	21
VI.3. Classification.....	21
VI.3.1. Classification Chimique.....	21
VI.3.2. Classification tinctoriale (selon le mode d'application et la solubilité).....	22
VI.3.3. Classification officielle: Colour Index (CI).....	22
VI.4. Traitement des colorants par catalyse hétérogène.....	23
VII. Bleu de Méthylène: Notions générales.....	23
VII.1. Toxicité et Impact Environnemental.....	24
VII.2. Traitement de l'eau contaminée au BM.....	25
VII.2.1. Méthodes Physiques.....	26
VII.2.1.1. Technologie d'adsorption.....	26
VII.2.1.2. Technologie des membranes.....	26
VII.2.2. Méthodes d'élimination chimique (photochimiques et non-photochimiques).....	27
VII.2.2.1. Méthodes non-Photochimiques.....	27
VII.2.2.1.1. Ozonation.....	27
VII.2.2.1.2. Système Fenton.....	27
VII.2.2.2. Méthodes Photochimiques.....	28
VII.2.2.2.1. Processus d'oxydation avancée assistée par la lumière UV.....	28
VII.2.2.2.2. Processus électrochimique d'oxydation avancée.....	30

CHAPITRE II:

1. Méthodologie

Introduction.....	33
I. Description botanique de la Lawsonia Inermis (Henné).....	33
I.1. Morphologie.....	33
I.2. Conditions de culture.....	34
II. Usages traditionnels et propriétés.....	34
III. Protocol expérimental.....	35
III.1. Préparation de l'extrait de plante.....	35
III.2. Biosynthèse des nanoparticules de palladium.....	35
III.2.1. Paramètres influençant la formation des nanoparticules de palladium.....	35
III.2.1.1. Effet du temps sur la formation des PdNPs.....	35
III.2.1.2. Effet du pH sur la formation des PdNPs.....	36
III.2.1.3. Effet de la concentration de PdCl ₂ sur la formation des PdNPs.....	37
III.2.1.4. Effet de la température sur la formation des PdNPs.....	38
III.3. Stabilisation.....	39
IV. Synthèse des nanocomposites SBA-15/Pd, Caractérisation et Applications.....	40
IV.1. Synthèse.....	40
IV.2. Caractérisation.....	41
IV.3. Applications.....	42

2. Résultats et Discussions

I. Dégradation du colorant Bleu de Méthylène.....	46
I.1. Influence de la concentration du BM sur la dégradation.....	46
I.2. Influence de la masse de nanocomposite sur la dégradation.....	48
I.3. Influence de l'intensité de la source lumineuse sur la dégradation.....	49
I.4. Comparaisons.....	51
Conclusion Générale.....	54
Références.....	57

Liste des Figures

FIGURE 1. Synthèse du matériau SBA-15.....	7
FIGURE 2. Analyse du DRX du SBA-15.....	8
FIGURE 3. Production minière et prix du Pd. (A) principaux producteurs de Pd, les pays montrés ayant produit 98,5 % du Pd mondial en 2020. (B) la production minière annuelle de Pd.....	11
FIGURE 4. Applications du Pd dans différentes industries (Palladium consumption worldwide in 2020, 2022). (A) consommation industrielle de Pd en vrac par secteur en 2020. (B) principales applications des PdNPs en chimie, médecine et électronique.	12
FIGURE 5. Principes des méthodes physiques courantes utilisées pour la synthèse des nanoparticules de palladium (PdNPs). (A) dépôt par évaporation thermique, (B) dépôt par arc électrique, (C) pulvérisation magnétron, et (D) ablation laser pulsée en milieu liquide.	14
FIGURE 6. Principes des méthodes chimiques courantes utilisées pour la synthèse des nanoparticules de palladium (PdNPs). (A) dépôt électrochimique, (B) préparation sonochimique, (C) nucléation en fluide supercritique, et (D) méthode sol-gel.....	15
FIGURE 7. Etapes de la synthèse biogénique des PdNPs	17
FIGURE 8. Mécanismes d'oxydo-réduction entre composés phénoliques et palladium.....	20
FIGURE 9. Structure et aspect du Bleu de Méthylène	24
FIGURE 10. Les voies de transfert des colorants de l'eau, du sol et des aliments vers les humains.....	25
FIGURE 11. Réactions type Fenton	28
FIGURE 12. Mécanisme de la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène	30
FIGURE 13. Lawsonia Inermis (henné)	33
FIGURE 14. Influence du temps sur la formation des PdNPs.....	36
FIGURE 15. Influence du pH sur la formation des PdNPs.	37
FIGURE 16. Influence de la concentration de PdCl ₂ dans la formation des NPs	38
FIGURE 17. Influence de la température sur la formation des PdNPs.....	39
FIGURE 18. Mécanisme de stabilisation des PdNPs	40
FIGURE 19. Synthèse des nanocomposites SBA-15/Pd	41
FIGURE 20. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier du SBA-15 (i) et du SBA-15/Pd (ii).....	42
FIGURE 21 . Structure chimique, et les formes réduite et oxydée du bleu de méthylène.....	43
FIGURE 22. Spectre UV- visible du colorant bleu de méthylène étudié, de concentration connue.....	44
FIGURE 23. Evolution spectrale du processus de décoloration du BM en fonction de sa concentration ...	47

FIGURE 24. Evolution spectrale du processus de décoloration du BM en fonction de la masse du composite.....	49
FIGURE 25. Evolution spectrale du processus de décoloration du BM en fonction de l'intensité de la source lumineuse.....	50
FIGURE 26. Comparaison du taux de dégradation du BM: (a) Bleu de Méthylène ; (b) BM + SBA-15 ; (c) BM + SBA-15/Pd.....	51
FIGURE 27. Mécanisme de dégradation du BM à l'aide du SBA-15/Pd.....	52

Liste des tableaux

Tableau 1. Effet de la concentration de PdCl₂ sur la formation de PdNPs. 37

Liste des abréviations

BM: Bleu de Méthylène

CO₂ : Dioxyde de carbone

DRX: Diffraction des rayons X

FTIR: Infrarouge à Transformée de Fourier

H₂O: Monoxyde de dihydrogène (eau)

HCl: Chlorure d'hydrogène

MCM-41: Mobile Crystalline Material N°41

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MET: Microscopie Electronique de Transmission

min: Minutes

mg : Milligramme

NaBH₄: Borohydrure de Sodium

NaOH: Hydroxyde de sodium

nm : Nanomètre

NPs: Nanoparticules

OH: Groupe hydroxyle

Pd: Palladium

PdCl₂: Dichlorure de palladium

PdNPs: Nanoparticules de palladium

pH: Potential Hydrogen (quantifier acidité ou basicité)

SBA-15: Santa Barbara Amorphous-15

SBA-15/Pd: Nanocomposite (nanoparticules de palladium dispersés dans la matrice de la Santa Barbara Amorphous-15)

UV: Ultraviolets

Introduction Générale

Les nanocomposites à base de nanoparticules de palladium (PdNPs) suscitent un intérêt croissant à cause de leurs propriétés uniques et de leurs applications dans divers domaines tels que : les domaines biomédical, environnemental et industriel. Le palladium sous forme nanométrique présente une activité catalytique remarquable contre une large gamme de polluants, ce qui en fait un dépolluant de choix pour la conception de matériaux nanocomposites innovants.^{i, ii}

L'intégration des nanoparticules de palladium dans une matrice SBA-15 permet d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du matériau, tout en optimisant la dispersion des nanoparticules grâce aux interactions entre la SBA-15 et les nanoparticules.ⁱⁱⁱ

Par ailleurs, la synthèse des nanoparticules de palladium en utilisant les extraits de plante constitue une approche écologique et durable, évitant l'utilisation de produits chimiques toxiques et énergivores. Cette méthode verte facilite la réduction des ions Palladium tout en assurant un contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules, grâce aux constituants phytochimiques présents dans l'extrait de plante.

Par suite la combinaison de la synthèse verte et de la formulation SBA-15 ouvre une voie pour les matériaux performants et respectueux de l'environnement.^{iii, ii}

Ainsi, afin de répondre aux objectifs de cette étude, notre travail est structuré en deux chapitres. Le premier est consacré à une revue bibliographique, où seront abordés les concepts fondamentaux liés aux nanoparticules de palladium et aux différentes méthodes de synthèse, à la SBA-15, ainsi qu'aux nanocomposites SBA-15/Pd. Le second chapitre est lui divisé en deux parties : la première qui présente la partie expérimentale, détaillant la méthodologie de synthèse et l'application des nanocomposites préparés dans le cadre de ce mémoire ; et la deuxième qui porte sur les différents résultats obtenus ainsi que des discussions sur ces derniers.



Chapitre I
Etude Bibliographique

Introduction :

La compréhension des nanocomposites à base de support inorganique et de palladium est primordiale pour appréhender les avancées récentes dans les matériaux composites. Cette partie vise à présenter les fondements scientifiques relatifs aux supports inorganiques, à leurs propriétés structurales et physico-chimiques, ainsi qu'aux nanoparticules de palladium, et leurs applications. Par ailleurs, elle mettra en lumière les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de palladium, en insistant sur les approches écologiques appelées « synthèse verte » utilisant l'extrait de plante.

I. Introduction aux nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau hétérogène solide multiphasé dans lequel au moins une des phases possède une dimension à l'échelle nanométrique (1-100 nm).¹ Ces matériaux combinent les propriétés des constituants pour obtenir des performances améliorées, notamment mécaniques, thermiques et fonctionnelles.¹

Les nanocomposites présentent des propriétés améliorées par rapport aux matériaux composites classiques.¹

On distingue plusieurs types de nanocomposites selon la nature de la matrice (polymère, métal, céramique) et la forme des nanorenforts, ainsi que selon leur mode de synthèse et d'intégration.¹ Cette diversité permet d'adapter les nanocomposites à des applications très variées, en optimisant leurs performances fonctionnelles et mécaniques.

Pour notre étude, nous avons choisi un matériau mésoporeux comme matrice.

II. Généralités sur les Matériaux Mésoporeux

Les matériaux mésoporeux constituent une catégorie de matériaux nanoporeux, caractérisés par des pores dont le diamètre varie entre 2 et 50 nanomètres, selon la classification établie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).² Cette variété de taille de pore les place ainsi entre les matériaux microporeux (<2 nm) et macroporeux (>50 nm).²

II.1. Caractéristiques générales

Structure et Porosité: Les matériaux mésoporeux se distinguent par une structure interne qui peut être ordonnée ou désordonnée. Lorsqu'ils sont ordonnés, leurs pores sont arrangés de

manière régulière, ce qui est confirmé par des techniques comme la diffraction des rayons X à faible angle et les isothermes d'adsorption d'azote, témoignant d'une organisation précise à l'échelle nanométrique.^{3,4}

Composition: Ils sont composés principalement de silice, d'alumine et d'oxydes métalliques variés (niobium, tantale, titane, zirconium, cérium, étain), ainsi que de carbone mésoporeux, ce dernier étant particulièrement apprécié pour sa surface élevée et ses applications énergétiques.³

Synthèse: La fabrication de ces matériaux repose sur des processus d'auto-assemblage utilisant des précurseurs sol-gel et des agents structurants comme des tensioactifs ou des copolymères en blocs. Cette méthode permet de maîtriser finement la taille et la forme des pores ainsi que la fonctionnalisation des surfaces. Par exemple, la synthèse classique de la silice mésoporeuse MCM-41 s'appuie sur la formation de micelles de tensioactifs servant de moule, suivie de l'élimination de ces derniers pour révéler la structure poreuse.⁵

II.2. Types de structures

Structures cylindriques : Par exemple, les matériaux MCM-41 et SBA-15 présentent des pores cylindriques uniformes, très utilisés en catalyse et en pharmacologie.⁸

Structures en cages : Certains matériaux comme le SBA-1 sont constitués de cages sphériques ou ellipsoïdales interconnectées, influençant les propriétés de diffusion et de transfert de masse.⁸

II.3. Propriétés et avantages

Surface spécifique élevée et grand volume poreux: Ces matériaux possèdent généralement une surface spécifique très importante, souvent comprise entre 400 et 1000 m²/g, ainsi qu'un volume de pores conséquent.² Ces propriétés favorisent une capacité d'adsorption élevée et facilitent le transport des molécules à l'intérieur des pores.⁴

Stabilité thermique et cristallinité: Les avancées ont permis d'obtenir des oxydes métalliques mésoporeux thermiquement stables et cristallins, avec des tailles de pores et des épaisseurs de parois contrôlées, grâce à des méthodes telles que le moulage par micelles inverses et la condensation contrôlée des structures inorganiques.⁸

Polyvalence: Leur grande polyvalence permet d'incorporer une variété de métaux, offrant un large éventail de propriétés physiques et chimiques adaptées à de nombreuses applications.^{3,9}

II.4. Techniques de Caractérisation

Les matériaux sont souvent analysés par diffraction des rayons X (DRX) pour étudier l'ordre structural, par adsorption/désorption d'azote pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores, ainsi que par microscopie électronique (MEB, MET) pour observer la morphologie et la structure poreuse.⁶

II.5. Applications⁷

Les matériaux mésoporeux sont largement étudiés et utilisés dans :

- La catalyse, grâce à leurs pores accessibles et leur grande surface favorisant les réactions avec des molécules volumineuses.
- Les technologies d'adsorption et de séparation.
- Les dispositifs de stockage d'énergie, notamment les carbones mésoporeux.
- Les systèmes de délivrance de médicaments, où la taille des pores et la chimie de surface peuvent être optimisées pour un relargage contrôlé.
- Les capteurs, l'optique et la photovoltaïque.

Les matériaux mésoporeux, ayant autant de variétés et de propriétés se sont vus avoir une immense expansion dans plusieurs domaines pour diverses applications, notamment en chimie. Dans notre travail, nous avons choisi la SBA-15 pour ses grandes qualités.

III. Notions sur la SBA-15: Structure, méthodes de synthèse et caractérisation

III.1. Structure du SBA-15

En 1998, Zhao et ses collaborateurs ont découvert et synthétisé un nouveau matériau mésoporeux nommé SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15), qui se distingue par une structure hexagonale ordonnée en deux dimensions, comportant des pores cylindriques unidimensionnels d'une taille uniforme, généralement comprise entre 4,6 et 30 nm.^{10, 11, 12, 13} Ses pores ont un diamètre ajustable entre 6 et 15 nm, ce qui est supérieur à celui d'autres matériaux mésoporeux comme le MCM-41, qui présente des pores plus petits (2-4 nm).^{10, 17}

Les parois de la SBA-15 sont relativement épaisses (3 à 7 nm), ce qui confère une excellente stabilité thermique, pouvant atteindre 1000°C.⁹ Cette structure confère au SBA-15 une surface spécifique élevée (600-1000 m²/g) et un volume poreux important (0,8-1,2 cm³/g), ce qui favorise son utilisation comme support catalytique.^{10, 14, 15, 16, 17}

La fabrication de la SBA-15 s'effectue par une synthèse hydrothermale en milieu acide, utilisant comme agent structurant un copolymère tribloc non ionique appelé Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), tandis que le tétraéthylorthosilicate (TEOS) sert de source de silice.^{10, 12, 13}

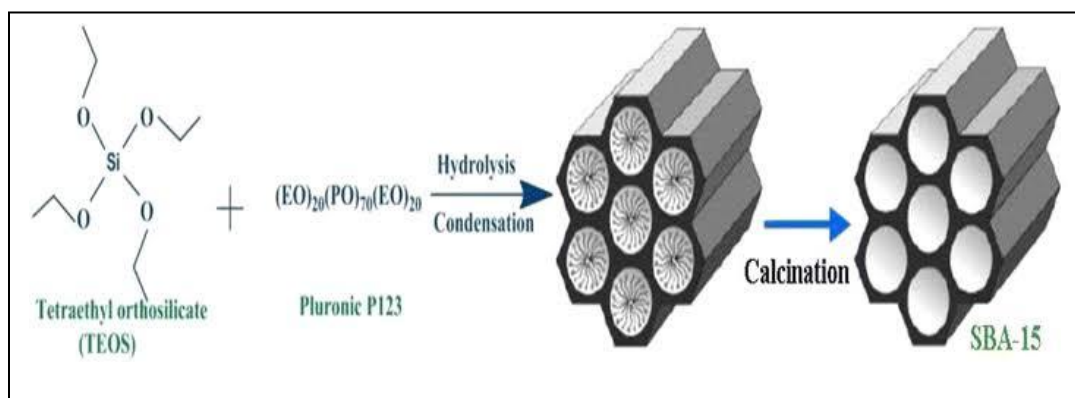


FIGURE 1. Synthèse du matériau SBA-15¹²⁰

III.2. Méthodes de synthèse

La synthèse de la SBA-15 repose sur un procédé sol-gel assisté par un tensioactif tribloc copolymère non ionique, typiquement le Pluronic P123 (poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène)).^{10, 13} Le protocole classique comporte deux étapes principales : la formation de la mésophase à température modérée (35-40 °C) en milieu acide, où le précurseur de silice (généralement le tétraéthoxysilane, TEOS) s'hydrolyse et condense autour des micelles formées par le tensioactif, puis un vieillissement à température plus élevée (80-100°C) permettant la consolidation de la structure.^{10, 13, 17}

L'extraction du tensioactif est ensuite réalisée par calcination à haute température (environ 550°C) ou par extraction du solvant, libérant ainsi les pores et rendant la surface accessible.^{13, 17}

III.3. Caractérisation

La structure mésoporeuse de la SBA-15 est confirmée par diffraction des rayons X à faible angle, où les pics caractéristiques (100), (110) et (200) témoignent de l'ordre hexagonal.^{10, 13} La microscopie électronique à balayage (MEB) et celle en transmission (MET) permettent d'observer la morphologie des particules et la régularité des pores.^{10, 13} L'analyse par adsorption-désorption d'azote (BET) fournit la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille des pores. La spectroscopie infrarouge (FTIR) est utilisée pour détecter les groupes fonctionnels et confirmer l'élimination du tensioactif.

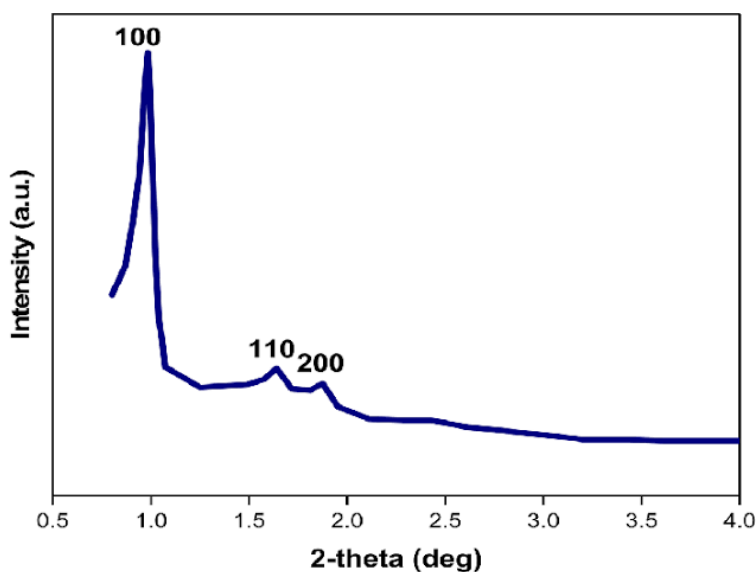


FIGURE 2. Analyse du DRX du SBA-15

IV. Nanocomposites SBA-15 / Métaux nobles

IV.1. Synthèse des nanocomposites

L'incorporation de nanoparticules (NPs) de métaux nobles comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou l'or (Au) dans la matrice SBA-15 vise à combiner la haute surface spécifique et la porosité du support avec l'activité catalytique des métaux.¹⁸

Plusieurs méthodes de synthèse sont utilisées :

- **Imprégnation humide:** La SBA-15 est imprégnée d'une solution contenant un précurseur métallique, suivi d'une réduction chimique ou thermique pour former les NPs. Cette méthode est simple mais peut entraîner une dispersion inégale des NPs.

- **Co-condensation in situ:** Le précurseur métallique est ajouté pendant la synthèse du SBA-15, favorisant une meilleure dispersion et un contrôle plus fin de la taille des NPs.
- **Réduction chimique dans les pores:** les ions métalliques adsorbés sont réduits à l'intérieur des pores par un agent réducteur (NaBH₄, hydrazine), permettant un contrôle précis de la taille et de la dispersion.¹⁹
- **Méthodes vertes:** utilisation d'extraits végétaux comme agents réducteurs et stabilisants pour synthétiser les NPs dans la SBA-15, réduisant ainsi l'impact environnemental.²⁰

IV.2. Applications catalytiques

Les nanocomposites SBA-15 / métaux nobles sont largement utilisés en catalyse hétérogène :

- **Hydrogénation** : réduction sélective d'alcènes, cétones, nitriles, avec une bonne activité et sélectivité.²¹
- **Réactions de couplage croisé** (Heck, Suzuki) : formation de liaisons C-C en synthèse organique, avec réutilisabilité du catalyseur.^{22, 23, 24}
- **Oxydation catalytique** : oxydation d'alcools ou alcènes en présence d'oxygène, les NPs d'or ou Pd sont très actives.¹³²
- **Dégradation de polluants:** catalyse de la dégradation du bleu de méthylène et autres polluants aqueux, grâce à la porosité facilitant l'accès aux sites actifs.¹³¹

IV.3. Avantages et limites

Les nanocomposites offrent une grande surface active, une bonne dispersion des NPs, une stabilité thermique et mécanique du support, et une facilité de récupération du catalyseur.

Cependant, le coût des métaux nobles et la tendance à l'agglomération des NPs à forte charge restent des défis.²⁵

IV.4. Importance des nanocomposites à base de SBA-15

La SBA 15 est une silice mésoporeuse obtenue par synthèse chimique. Elle est essentiellement composée de dioxyde de silicium (SiO₂). Elle est très utilisée comme support dans la formulation des nanocomposites. Sa structure poreuse permet une bonne dispersion des nanoparticules, améliorant leur stabilité, leurs propriétés et leur activité catalytique.^{26, 27}

Les nanocomposites SBA-15 supportant des métaux sont utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions ou la synthèse de biodiesel. Ces catalyseurs présentent une bonne activité, sélectivité et peuvent être recyclés plusieurs fois sans perte significative de performance.^{27, 28}

V. Le palladium et ses applications

Le palladium, Pd, est un élément chimique de numéro atomique 46. C'est un métal rare, blanc argenté et brillant, découvert en 1803 par le chimiste anglais William Hyde Wollaston. Le Pd a été nommé d'après l'astéroïde Pallas découvert en 1802. Le Pd, avec le platine (Pt), rhodium (Rh), ruthénium (Ru), iridium (Ir) et osmium (Os), forment un groupe de métaux appelés métaux du groupe du platine (PGM). Ces éléments ont globalement des propriétés chimiques similaires, mais le Pd est le moins dense et a la température de fusion la plus basse parmi eux.^{29, 30, 31}

Le Pd est principalement extrait de gisements dans quelques pays. En 2020, la production minière totale de Pd a atteint 210 000 kg ; les principaux producteurs sont illustrés dans la figure 3A.³² Le recyclage du Pd constitue une source supplémentaire d'approvisionnement. En 2020, 96 000 kg de Pd ont été recyclés, principalement à partir de catalyseurs automobiles, de bijoux et de déchets électroniques (Key trends in the Palladium, 2022).

La production de Pd est limitée et ne peut suivre la demande croissante. Par conséquent, le prix du Pd a fortement augmenté ces dernières années (figure 3B).³²

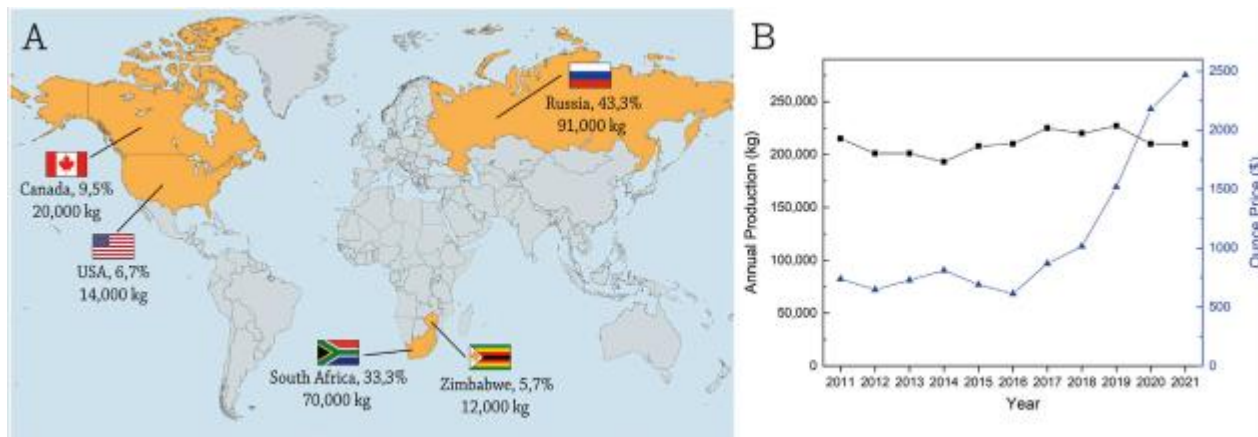


FIGURE 3. Production minière et prix du Pd. (A) principaux producteurs de Pd, les pays montrés ayant produit 98,5 % du Pd mondial en 2020. (B) la production minière annuelle de Pd.³²

La plus grande application du Pd aujourd'hui est dans les catalyseurs automobiles. Les métaux nobles sont utilisés dans les catalyseurs pour réduire le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et l'oxyde nitreux dans les émissions automobiles en les convertissant en dioxyde de carbone et en azote. 90 % de ces polluants sont éliminés grâce aux autocatalyseurs.³³ En 1993, l'industrie des catalyseurs automobiles a commencé à produire des catalyseurs à base de Pd comme alternative aux catalyseurs traditionnels Pt-Rh. Auparavant, le Pd n'était pas envisagé pour les catalyseurs automobiles pour deux raisons : il est moins stable que le Pt et plus sensible à la contamination par les impuretés des émissions automobiles. Cependant, grâce à des améliorations techniques et économiques, le Pd est de plus en plus utilisé à la place du Pt.³³

En 2020, 302 tonnes de Pd ont été consommées industriellement, dont 82% dans l'industrie automobile, suivie par 7% en électronique, 5% en catalyse chimique, 3% en alliages dentaires, 2% en bijouterie, et 1% dans d'autres industries (résumé en figure 4A).¹²² Le prix actuel du Pd reste trop élevé pour plusieurs applications commerciales à grande échelle ; les nanomatériaux à base de Pd, et en particulier les nanoparticules, ont donc le potentiel d'offrir des solutions plus efficaces et économiques pour répondre aux exigences actuelles et futures.¹⁸

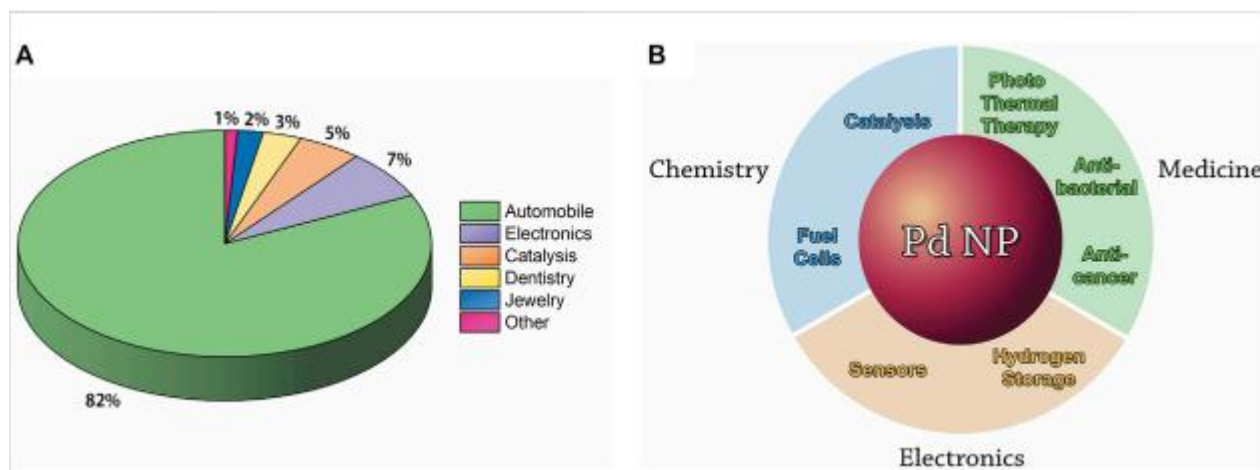


FIGURE 4. Applications du Pd dans différentes industries (A) consommation industrielle de Pd en vrac par secteur en 2020. (B) principales applications des PdNPs en chimie, médecine et électronique.¹²²

V.1. Méthodes de synthèse des PdNPs

V.1.1. Méthodes Physiques

À l'échelle industrielle, les PdNPs sont actuellement synthétisées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques courantes sont la déposition physique en phase vapeur, le sputtering magnétron et l'ablation laser. Dans la plupart des cas, ces méthodes nécessitent des équipements coûteux et des procédés énergivores, incluant le maintien de hautes températures et/ou pressions.^{34, 35}

V.1.1.1. Déposition physique en phase vapeur

Cette technique comprend différentes méthodes permettant la conversion d'un matériau d'une phase condensée (solide ou liquide) en phase vapeur puis de nouveau en phase condensée, le tout sous vide.^{36, 37} Dans la technique d'évaporation thermique, le matériau est chauffé jusqu'à son point d'évaporation par chauffage résistif (production de chaleur par passage d'un courant électrique dans un conducteur). Les particules évaporées se déplacent directement vers la cible (substrat) où elles se condensent pour former un film mince de nanoparticules (Figure 5A).^{38, 123}

Une autre technique est la déposition par arc, où la surface d'une cathode est frappée par un arc électrique à haute intensité et basse tension qui vaporise le matériau de la cathode. La vapeur se déplace vers le substrat où elle se condense en nanoparticules (Figure 5B). Dans ces techniques, la taille des particules et l'épaisseur du film peuvent être contrôlées en variant les paramètres de

déposition.³⁸

V.1.1.2. Sputtering magnétron

Le sputtering est un procédé physique où des atomes ou molécules sont éjectés d'un matériau vers un substrat par bombardement de particules à haute énergie. Avant les années 1970, cette méthode utilisait de forts champs électriques (sputtering diode). Une variante améliorée, le sputtering magnétron, utilise un champ magnétique puissant additionnel.¹³³ Un champ électrique élevé est appliqué dans une chambre à vide contenant un gaz inerte (argon), la cathode est reliée à la source métallique et l'anode au substrat.³⁹

Les collisions des électrons libérés par la cathode avec les molécules de gaz forment des atomes d'argon ionisés positivement, attirés vers la cathode, provoquant des collisions à haute énergie et l'éjection d'atomes métalliques. Ces atomes sont accélérés vers l'anode et forment des nanoparticules sur le substrat. Le champ magnétique confine les électrons autour de la source.³⁹ (Figure 5C). La pression d'argon influence la taille des particules inversement : plus la pression est élevée, plus les particules sont petites.⁴⁰ L'effet d'un mélange de gaz inertes (Ar et He) a aussi été étudié par Alexeeva et Fateev en 2016.¹³⁴

V.1.1.3. Ablation laser

Cette technique consiste à irradier un matériau avec un faisceau laser, ce qui entraîne le détachement de petites particules. Le flux laser, la longueur d'onde et la durée d'irradiation permettent de contrôler précisément la taille des particules.⁴¹ Une variante courante, l'ablation laser pulsée en milieu liquide, immerge la source dans un solvant. Le matériau atomisé interagit avec le solvant et le nucléase pour former des nanoparticules.⁴² (Figure 5).

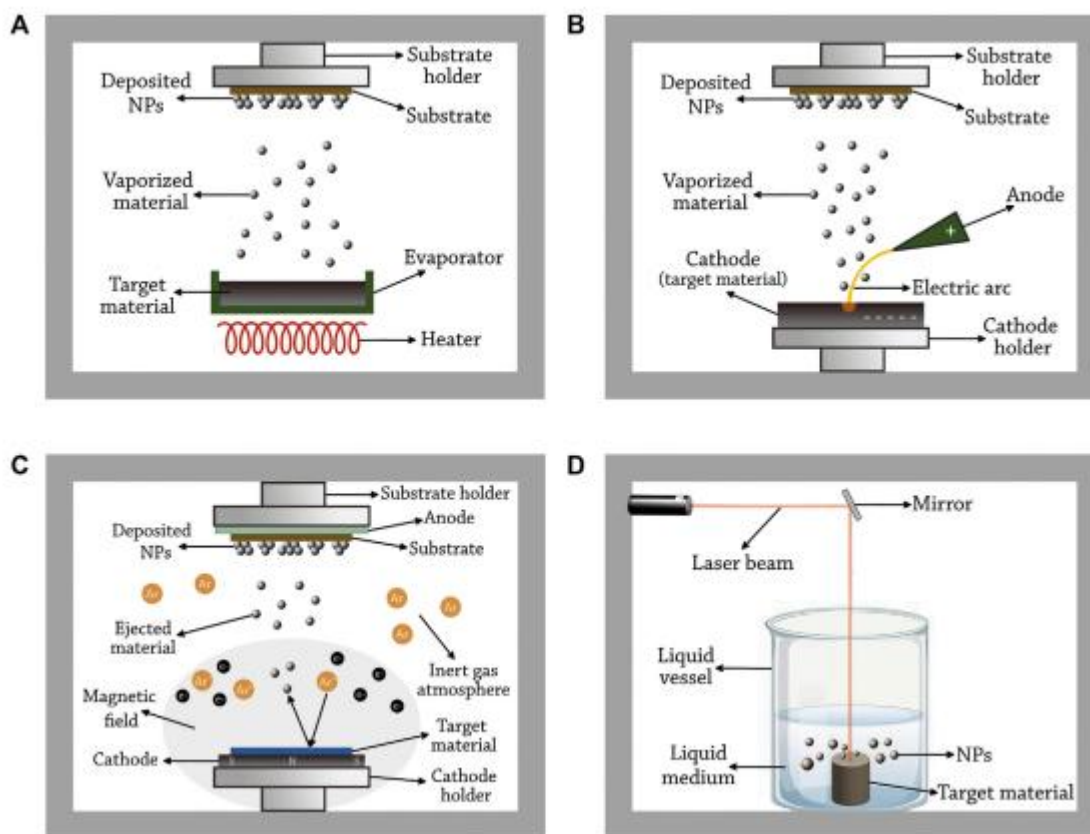


FIGURE 5. Principes des méthodes physiques courantes utilisées pour la synthèse des nanoparticules de palladium (PdNPs). (A) dépôt par évaporation thermique, (B) dépôt par arc électrique, (C) pulvérisation magnétron, et (D) ablation laser pulsée en milieu liquide.¹²³

V.1.2. Méthodes Chimiques

Ces méthodes reposent sur la réduction chimique des ions métalliques en atomes métalliques à l'état zéro, qui nucléent pour former des nanoparticules. Elles incluent la déposition électrochimique, la préparation sonochimique, la nucléation en fluide supercritique et les méthodes chimiques humides comme le sol-gel ou la réduction par alcools ou autres réducteurs. Ces méthodes impliquent souvent des solvants dangereux, des agents réducteurs ou stabilisants nocifs, ou produisent des sous-produits toxiques.^{43, 44}

V.1.2.1. Déposition électrochimique

Les cations métalliques sont réduits et déposés sur l'électrode d'une cellule électrolytique par un courant électrique direct. La cellule est remplie d'une solution saline du métal à déposer, où les cations métalliques positifs sont attirés vers la cathode et réduits à l'état zéro.^{45, 46} L'anode doit être résistante à l'oxydation électrochimique (Figure 6A).

Pour contrôler la taille des PdNPs, un agent stabilisant chimique est ajouté, tel que le poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP), qui favorise la formation des PdNPs, inhibe la déposition sur la cathode et stabilise les NPs formées. La taille des NPs peut être contrôlée en ajustant le courant appliqué et la concentration de l'agent stabilisant.^{45, 46}

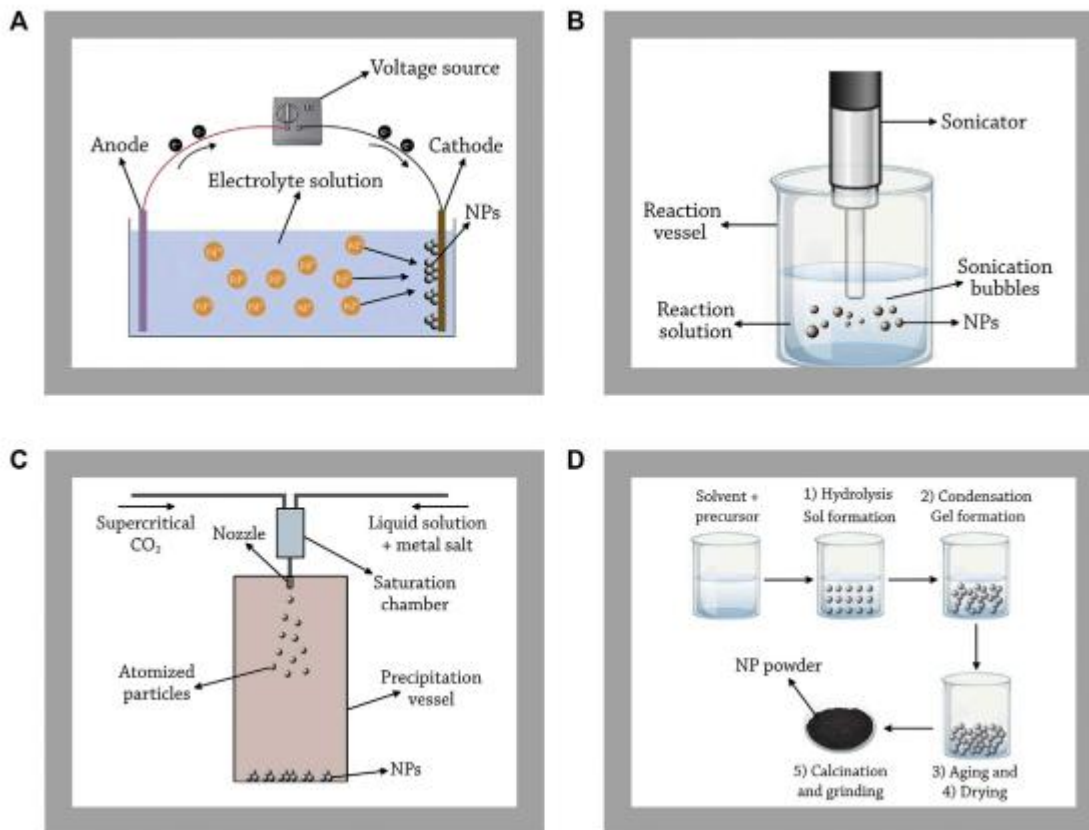


FIGURE 6. Principes des méthodes chimiques courantes utilisées pour la synthèse des nanoparticules de palladium (PdNPs). (A) dépôt électrochimique, (B) préparation sonochimique, (C) nucléation en fluide supercritique, et (D) méthode sol-gel.¹²³

V.1.2.2. Préparation sonochimique

Basée sur l'application d'ultrasons puissants (20 kHz–10 MHz) sur une solution contenant les ions métalliques pour générer des NPs.⁴⁷ Ce procédé repose sur la cavitation acoustique, la formation, la croissance et l'effondrement implosif de bulles, produisant des conditions extrêmes (températures > 5000 K, pressions > 1000 bar) favorisant des réactions chimiques intenses.⁴⁸ Des agents réducteurs et stabilisants peuvent être ajoutés pour contrôler la taille et la forme des PdNPs.⁴⁹ (Figure 6B).

V.1.2.3. Nucléation en fluide supercritique

Cette méthode consiste à saturer un fluide supercritique avec un substrat solide, puis à

dépressuriser la solution à travers une buse dans une chambre basse pression, provoquant la nucléation et la formation de NPs.⁵⁰ La variante la plus utilisée est l'expansion rapide de solution supercritique (RESS), utilisant généralement du dioxyde de carbone supercritique.⁵¹ (Figure 6C).

V.1.3. Méthodes Biologiques

Les méthodes physiques et chimiques utilisées pour la synthèse des nanoparticules de Pd présentent plusieurs inconvénients. Les méthodes physiques nécessitent des équipements énergivores, incluant le maintien de hautes températures ou pressions. Les méthodes chimiques peuvent impliquer des solvants nocifs, des agents réducteurs ou stabilisants dangereux tels que le borohydrure de sodium ou l'hydrazine, ou encore produire des polluants et sous-produits toxiques. De plus, la synthèse chimique des PdNPs peut entraîner l'adsorption de surfactants chimiques ou de molécules toxiques à la surface des nanoparticules, ce qui compromet leur utilisation dans les applications biomédicales et pharmaceutiques.^{25, 34, 35, 52}

Récemment, la synthèse biogénique des nanoparticules a suscité l'intérêt de la communauté scientifique car elle pourrait, en principe, offrir des procédés simples, rapides, économiques et potentiellement plus respectueux de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules. Ces procédés reposent sur l'utilisation de biomolécules ou métabolites naturellement présents chez différents organismes, qui jouent le rôle d'agents réducteurs et stabilisants. De plus, il a été démontré que ces procédés biogéniques permettent un contrôle très précis des propriétés des nanoparticules, telles que leur taille et leur forme.^{25, 34, 35, 52}

V.1.3.1. Mécanisme de la synthèse biogénique des nanoparticules de Pd

La synthèse biogénique des nanoparticules peut être réalisée par des procédés impliquant des plantes, des bactéries, des algues ou des champignons. Pour la synthèse des PdNPs, un précurseur de Pd (solution de sel de Pd) est mélangé soit avec un extrait de plante, soit avec une biomasse bactérienne, algale ou fongique, généralement à température ambiante. Le processus de synthèse démarre immédiatement, peut aller jusqu'à 24h, ce qui est indiqué par un changement de couleur du milieu réactionnel (la couleur passe typiquement au brun foncé ou noir).⁵²

Le mécanisme exact de la synthèse biogénique des PdNPs n'est pas encore complètement élucidé et nécessite davantage de recherches. Cependant, trois étapes principales ont été proposées. Tout d'abord, les ions Pd²⁺ doivent être réduits en Pd à l'état zéro (Pd⁰) en acquérant des électrons provenant d'une biomolécule ou d'un métabolite donneur. Ensuite, les ions réduits nucléent,

commencent à croître et s'agglomèrent pour former des nanoparticules de Pd thermodynamiquement stables.

Enfin, les nanoparticules synthétisées sont recouvertes (capsulées) par une variété de groupes fonctionnels tels que des aldéhydes, cétones, alcools, amines ou acides carboxyliques, ce qui contribue à leur stabilisation. Les nanoparticules obtenues peuvent présenter différentes tailles ou formes selon les conditions de la réaction.^{25, 34, 35, 52} La figure 7 illustre graphiquement ces trois étapes majeures de la synthèse biogénique des PdNPs.

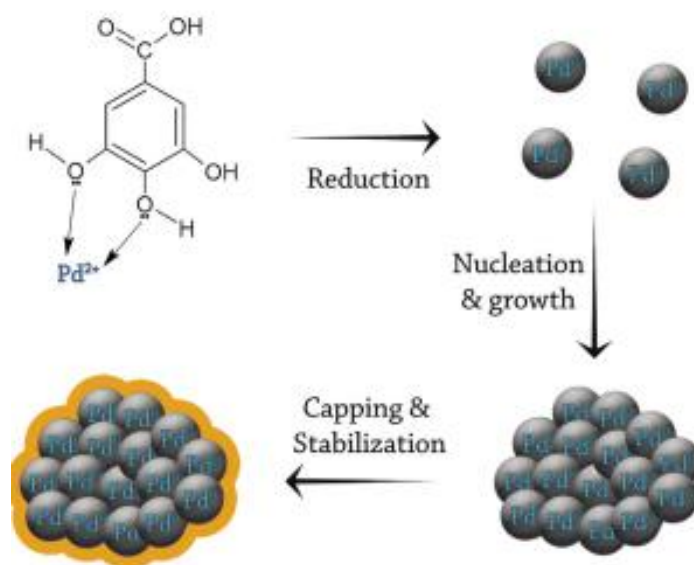


FIGURE 7. Etapes de la synthèse biogénique des PdNPs¹²⁴

V.1.3.2. Synthèse de nanoparticules de Pd par les extraits de plantes

Les plantes disposent de mécanismes naturels qui leur permettent de détoxifier les ions métalliques présents dans le sol. Ces capacités peuvent être mises à profit pour dépolluer les eaux souterraines et lutter contre la salinisation des sols.¹³⁵ Le terme « phytoremédiation » désigne l'ensemble des stratégies utilisant les plantes pour extraire, éliminer ou diminuer la concentration des polluants dans le sol.⁵³ Selon l'espèce végétale et le type de contaminant, différents mécanismes entrent en jeu, comme la phytoaccumulation, la phytofiltration, la phytostabilisation ou la phytodégradation.¹³⁶ Ces mécanismes sont à la base du développement des méthodes de synthèse de nanoparticules (NPs) assurées par les plantes.

La synthèse de nanoparticules (NPs) par les plantes s'appuie sur les composés bioactifs contenus dans les extraits végétaux, tels que les polyphénols, alcaloïdes, terpénoïdes et flavonoïdes. Ces

molécules sont considérées comme les agents responsables de la réduction des ions métalliques en nanoparticules métalliques.³⁵

Différents extraits issus de parties variées des plantes — feuilles, graines, fruits ou racines — ont été efficacement utilisés pour la synthèse biologique de nanoparticules de palladium (Pd) présentant diverses tailles et formes. La taille et la morphologie de ces nanoparticules biosynthétisées dépendent de plusieurs paramètres, notamment la concentration du précurseur de Pd, la quantité d'extrait végétal, ainsi que la durée, la température et le pH du processus réactionnel.^{25, 34, 35, 52}

➤ Exemples de biosynthèse des PdNPs par les extraits de plantes.

L'extrait foliaire d'*Anacardium occidentale* a permis la synthèse de nanoparticules sphériques de palladium (Pd) dont la taille varie de 2,5 à 4,5 nm. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a révélé que les polyols solubles jouent un rôle dans la réduction des ions Pd, tandis que les ions carboxylates, chargés négativement et liés à des molécules protéiques, contribuent à la stabilisation des nanoparticules de Pd.⁵⁴

Plusieurs autres extraits végétaux ont également été employés avec succès pour produire de petites nanoparticules sphériques de Pd avec une distribution de taille étroite. Un extrait de fruit de *Gardenia jasminoides* Ellis a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques de Pd de 3 à 5 nm. Dans ce cas, l'analyse FTIR a révélé que les antioxydants présents dans l'extrait aqueux brut du fruit (comme le geniposide, l'acide chlorogénique, les crocines et la crocétine) étaient impliqués dans la production des nanoparticules de Pd, et que les propriétés des nanoparticules dépendaient de la température.

Selon Jia *et al.* la synthèse réalisée à différentes températures comprises entre 40 et 90°C a conduit à la formation de nanoparticules de palladium (Pd) dont la taille, la forme et la dispersion évoluaient de manière régulière et contrôlée.¹²⁴ Parmi d'autres exemples, on peut citer l'extrait de tubercule de *Gloriosa superba*¹³⁷, l'extrait foliaire de *Parthenium hysterophorus*⁵⁵ et l'extrait de graines de *Piper nigrum*¹³⁸, qui ont tous permis de produire de petites nanoparticules sphériques avec des distributions de taille étroites, respectivement comprises entre 5 et 8 nm, 2 et 6 nm, et 2 et 7 nm.

D'autres extraits végétaux peuvent générer des nanoparticules sphériques de palladium (Pd) de taille plus importante ou des populations présentant une large distribution de tailles. Par exemple, l'extrait de peau de fruit d'*Annona squamosa* L.⁵⁶ a été utilisé pour produire de telles

nanoparticules et l'extrait d'écorce de *Citrullus lanatus*¹³⁹ mesuraient respectivement 80 nm et 96 nm. Pour *Annona squamosa* L., la molécule responsable de la réduction n'a pas été précisément identifiée, mais des groupes fonctionnels aldéhyde et hydroxyle semblent jouer un rôle dans la stabilisation des nanoparticules synthétisées. Quant à *Citrullus lanatus*, la réduction et la stabilisation des nanoparticules dépendent principalement de molécules polyhydroxylées.

Les extraits foliaires de *Pelargonium graveolens* et de *Prunus × yedoensis*⁵⁷ ont généré des nanoparticules de palladium (Pd) présentant des tailles comprises respectivement entre 50 et 140 nm, et entre 50 et 150 nm. La raison pour laquelle certains extraits végétaux produisent des nanoparticules de Pd avec une distribution de taille étroite tandis que d'autres donnent une distribution plus large reste inconnue. Toutefois, il est plausible que cette large variation soit due à la présence simultanée de plusieurs biomolécules agissant comme agents réducteurs et stabilisants, chacune favorisant la formation de nanoparticules de tailles différentes.

La forme des nanoparticules biosynthétisées par les plantes ne se limite pas aux particules sphériques. Divers extraits végétaux ont permis d'obtenir des nanoparticules de palladium (Pd) aux morphologies variées. Par exemple, l'extrait d'écorce de *Bauhinia variegata* a produit des nanoparticules cylindriques de 1 à 9 nm¹⁴⁰, l'extrait foliaire de *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb a donné des nanoparticules en forme de bâtonnets d'environ 22 nm⁵⁸, tandis que l'extrait foliaire de *Rubus glaucus* Benth. a généré des nanoparticules décaédriques de 55 à 60 nm.⁵⁹ Enfin, l'extrait de fruit de *Terminalia chebula* a conduit à des nanoparticules cubiques mesurant entre 80 et 100 nm.⁶⁰ Ces différentes formes sont attribuées aux biomolécules présentes dans les extraits, qui agissent comme agents réducteurs et stabilisants, ainsi qu'aux conditions spécifiques de synthèse.

Dans certains cas, les agents réducteurs spécifiques responsables de la transformation des ions Pd²⁺ en Pd⁰ dans les extraits végétaux ont été identifiés ou étudiés en détail. Par exemple, dans l'extrait foliaire de *Sapium sebiferum*, le composé phénolique 6-O-galloyl-D-glucose est proposé comme agent réducteur, fournissant un électron par molécule via l'un de ses groupes hydroxyles. Ce mécanisme conduit à la formation de nanoparticules sphériques de palladium d'environ 5 nm.⁶¹ De même, dans l'extrait foliaire de *Phoenix dactylifera*, la catéchine agit comme agent réducteur en donnant également un électron par molécule à partir d'un groupe hydroxyle, produisant des nanoparticules sphériques de Pd variant de 2 à 25 nm.⁶² Enfin, pour l'extrait foliaire de *Glycine max*, l'acide aminé tyrosine a été suggéré comme principal agent réducteur des ions Pd²⁺, donnant lieu à des nanoparticules sphériques de palladium d'environ 15 nm.⁶³

Dans l'extrait foliaire de *Delonix regia*, plusieurs composés phénoliques, notamment l'acide gallique, l'acide protocatéchique, l'acide 3-hydroxybenzoïque et la catéchine, ont été identifiés comme donneurs d'électrons pour la réduction des ions Pd^{2+} . Contrairement aux autres composés mentionnés, l'acide gallique fournit deux électrons par molécule grâce à deux de ses groupes hydroxyles, ce qui permet à une seule molécule de réduire complètement un ion Pd^{2+} . Grâce à ces mécanismes, l'extrait foliaire de *Delonix regia* génère des nanoparticules de palladium d'une taille comprise entre 2 et 4 nm.⁶⁴

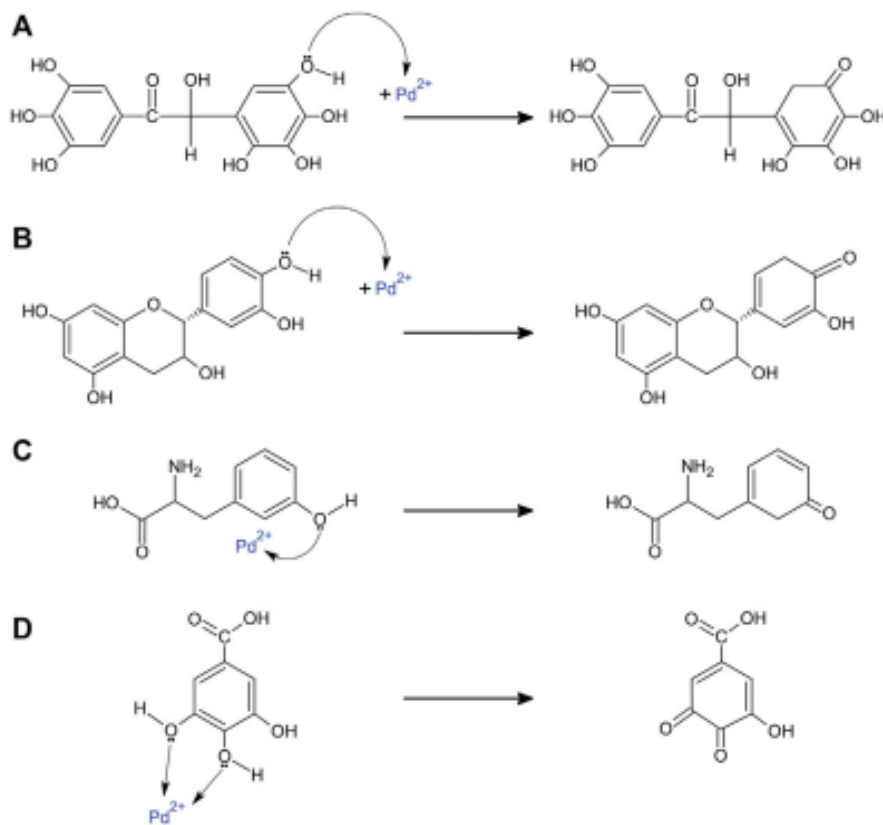


FIGURE 8. Mécanismes d'oxydo-réduction entre composés phénoliques et palladium¹²⁵

VI. Généralités sur les Colorants

VI.1. Introduction

La pollution environnementale est l'un des problèmes majeurs et les plus urgents du monde moderne. Les industries sont les principaux responsables de cette pollution, la filière textile étant particulièrement polluante en raison des grandes quantités d'eau utilisées pour le traitement des tissus. Dans ce secteur, les eaux usées produites présentent des compositions variées, parmi lesquelles les eaux colorées issues de la teinture des tissus

posent un problème majeur, car même une faible trace de colorant reste très visible⁶⁴.

D'autres industries, comme les papeteries, les fabriques de colorants, les distilleries et les tanneries, génèrent également des eaux usées fortement colorées. Cependant c'est dans l'industrie textile que les plus grandes quantités d'eaux usées aqueuses et de rejets de colorants sont déversées, caractérisées par une couleur intense et persistante ainsi qu'une forte demande biologique en oxygène (DBO), deux facteurs inacceptables tant sur le plan esthétique qu'environnemental.⁶⁵

VI.2. Définition

Les colorants sont des composés chimiques, majoritairement organiques, utilisés pour conférer une couleur durable à divers matériaux comme les textiles, le papier ou le cuir, résistant au lavage, à la chaleur et à la lumière. Contrairement aux pigments, qui sont des particules insolubles dispersées, les colorants se dissolvent généralement dans un solvant et s'attachent chimiquement au support, garantissant ainsi une fixation plus efficace. La couleur des colorants provient de leur capacité à absorber la lumière visible (entre 400 et 700 nm), grâce à des groupes chimiques appelés chromophores (ex. groupes azo, nitro, quinonoïdes) qui absorbent certaines longueurs d'onde, tandis que des groupes auxochromes modifient l'intensité et la nuance de la couleur.^{72, 73, 84}

Les colorants synthétiques, largement utilisés dans les industries textiles, alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, représentent une source majeure de pollution des eaux. Leur rejet dans les milieux aquatiques engendre une coloration persistante, une toxicité élevée, et une diminution de la pénétration de la lumière, affectant ainsi la photosynthèse aquatique et la biodiversité.^{66, 67, 68, 70, 71}

Les progrès se sont accélérés avec l'avènement de la chimie organique structurale ; des milliers de colorants ont été synthétisés en quelques décennies.

VI.3. Classification :

VI.3.1. Classification chimique⁷⁴

Elle repose sur la nature des groupements chromophores (groupes responsables de la couleur) et

auxochromes (groupes modifiant la teinte et la solubilité) présents dans la molécule. Les principales familles sont⁷² :

- Colorants azoïques : caractérisés par un ou plusieurs groupes azo (-N=N-) reliant des noyaux aromatiques. Ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de colorants.
- Colorants anthraquinoniques : dérivés de l'anthraquinone, avec un noyau quinonique et des groupes hydroxyles ou amino. Très utilisés pour les fibres synthétiques.
- Colorants indigoïdes : dérivés de l'indigo, utilisés notamment pour le denim.
- Colorants triphénylméthanes : basés sur une structure triphénylméthane, utilisés dans les textiles et la papeterie.
- Colorants phtalocyanines : complexes métalliques avec un atome central (Cu, Ni, Co, etc.), utilisés pour leurs couleurs intenses et stables.
- Colorants nitrés et nitrosés : anciens colorants simples, peu nombreux aujourd'hui.
- Les colorantes xanthines : ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée.

VI.3.2. Classification tinctoriale (selon le mode d'application et la solubilité)⁷⁴

Elle renseigne sur la façon dont le colorant se fixe sur les fibres. Nous avons entre autres :

- Colorants acides (anionique) : solubles dans l'eau, utilisés pour les fibres protéiques et polyamides.
- Colorants basiques (cationiques) : utilisés pour les fibres acryliques, colorants solubles dans l'eau.
- Colorants directs : appliqués directement sur les fibres cellulosiques sans mordant.
- Colorants réactifs : forment des liaisons covalentes avec les fibres, assurant une excellente fixation, surtout sur coton.
- Colorants azoïques insolubles
- Colorants de cuve : insolubles dans l'eau, appliqués sous forme réduite soluble, puis réoxydés pour fixer la couleur (ex. indigo).
- Colorants au soufre : utilisés pour les fibres cellulosiques, peu coûteux.
- Colorants dispersés : pour fibres synthétiques hydrophobes comme le polyester.
- Colorants métallifères : complexes métalliques liés aux colorants.

VI.3.3. Classification officielle : Colour Index (CI)

Le **Colour Index** est la classification la plus utilisée mondialement, publiée par la *Society of*

Dyers and Colourists et l'*American Association of Textile Chemists and Colorists*. Elle classe les colorants selon :

- Leur constitution chimique (environ 30 sous-groupes)
- Leur usage/application (environ 19 sous-groupes)

Chaque colorant y est identifié par un numéro CI unique, facilitant la reconnaissance et la standardisation.

VI.4. Traitement des colorants par catalyse hétérogène^{75, 76, 77}

La catalyse hétérogène est une technique prometteuse pour la dégradation des polluants organiques, dont les colorants, car elle offre plusieurs avantages :

- **Réutilisation facile du catalyseur** (étant solide et séparé du milieu réactionnel)
- **Conditions opératoires modérées** (température, pression)
- **Efficacité élevée** dans la dégradation et minéralisation des polluants
- **Réduction des sous-produits toxiques** par rapport à d'autres méthodes chimiques

Parmi les colorants, le bleu de méthylène (BM) est un composé modèle souvent utilisé pour étudier l'efficacité des procédés de dépollution aqueuse. Alors, pour le présent mémoire, c'est le colorant avec lequel nous avons travaillé.

VII. Bleu de Méthylène : Notions générales

Le bleu de méthylène (chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénouthiazine ou chlorure de tétraméthylthionine) est une molécule organique, un colorant synthétique largement utilisé pour teindre le papier ainsi que les fibres naturelles comme la laine, la soie et le coton.⁷⁹ Par ailleurs, les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques consomment également d'importantes quantités de ce colorant dans leurs procédés de fabrication. Bien que le bleu de méthylène (BM) possède des propriétés médicinales avérées, ces effets bénéfiques ne se manifestent que lorsqu'il est utilisé de manière sûre et conformément aux prescriptions cliniques, contrairement à une ingestion accidentelle via de l'eau contaminée.⁸⁰

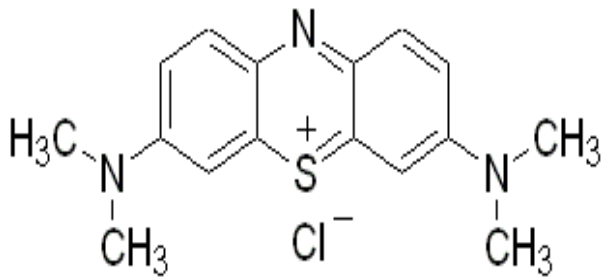


FIGURE 9. Structure et aspect du Bleu de Méthylène¹²⁶

VII.1. Toxicité et Impact Environnemental

Bien que le bleu de méthylène soit largement utilisé dans de nombreux secteurs, une mauvaise gestion de ce composé, sans respect de l'environnement, peut représenter un risque sérieux pour la santé humaine et pour l'écosystème.^{81, 82}

Ces effets toxiques ont été confirmés lors d'études d'exposition menées sur des poissons-anges et des rats. Les industries manufacturières telles que le textile, la peinture, la pharmacie ou la cosmétique, qui utilisent des colorants comme le bleu de méthylène dans leurs procédés, peuvent rejeter d'importantes quantités de ce produit dans l'environnement sous forme de déchets.⁸³

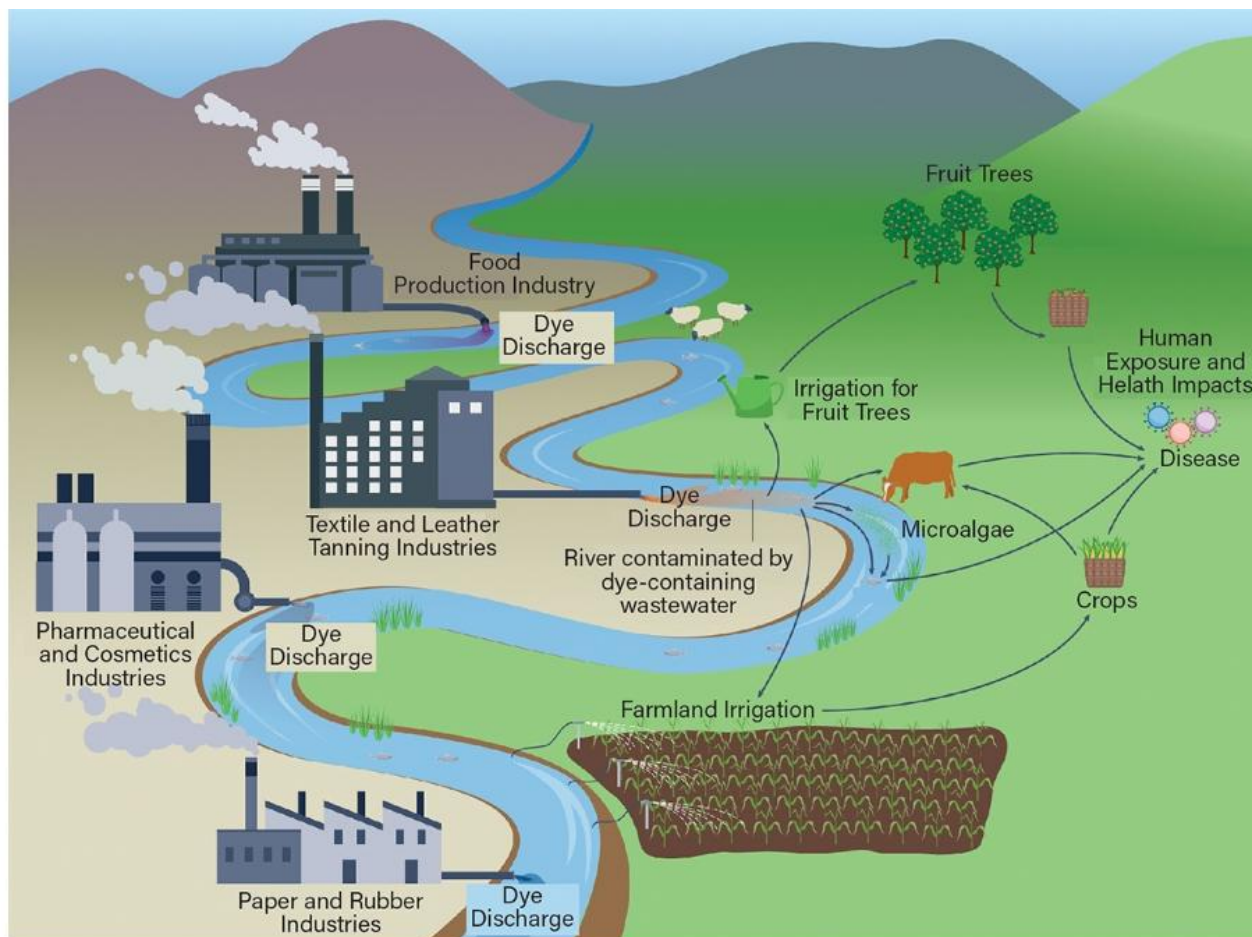


FIGURE 10. Les voies de transfert des colorants de l'eau, du sol et des aliments vers les humains.¹²⁷

VII.2. Traitement de l'eau contaminée au BM

Le bleu de méthylène présente une forte affinité pour l'eau à température ambiante⁸⁵ et est généralement reconnu comme difficile à biodégrader et à éliminer des eaux usées par des méthodes conventionnelles simples.^{86, 87} Son élimination des effluents est essentielle pour prévenir les effets toxiques qu'il peut avoir sur la santé humaine et l'environnement.⁸⁸ Alors que son usage médical peut être contrôlé par la maîtrise des doses administrées, les stratégies d'élimination se concentrent principalement sur les eaux usées industrielles.⁸⁹

De nombreuses technologies ont été développées pour retirer le bleu de méthylène des effluents avant leur rejet dans l'environnement. Selon Dutta et *al.* ces méthodes de traitement peuvent être classées en trois grandes catégories : physiques, chimiques et biologiques. Ces approches conventionnelles ont fait l'objet de nombreuses recherches approfondies par les scientifiques et les spécialistes de l'environnement.⁸⁹

VII.2.1. Méthodes Physiques

Plusieurs méthodes physiques sont disponibles pour le traitement des colorants présents dans les effluents industriels.⁸⁹ Parmi les plus couramment utilisées et efficaces figurent les procédés de filtration (membranes, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration), l'osmose inverse, l'échange d'ions, l'irradiation, l'électrolyse, la coagulation-floculation ainsi que les techniques d'adsorption.⁹⁰

VII.2.1.1 Technique d'adsorption

La technique d'adsorption, utilisant des adsorbants solides, est largement employée et efficace pour éliminer des colorants comme le bleu de méthylène des eaux usées. De nombreux adsorbants ont été étudiés et appliqués avec succès pour réduire la concentration de colorants en solution aqueuse. Bien que le charbon actif commercial granulaire ou en poudre soit efficace, son coût élevé ainsi que les difficultés liées à sa régénération ou son élimination posent problème.⁹¹

Cela a conduit à la recherche de nombreux adsorbants à faible coût, tels que le biochar de peau de grenade⁹², les déchets de peau de haricot⁹³, la membrane de chitosan-lignine etc. Ces matériaux, souvent d'origine cellulosique ou hémicellulosique, interagissent avec le bleu de méthylène par des mécanismes variés, notamment des liaisons hydrogènes, des interactions π - π et des interactions électrostatiques.⁹⁴

Des recherches ont également mis en évidence un vif intérêt pour la conception d'adsorbants à la fois économiques et performants, fabriqués à partir de matériaux abondants dans l'environnement. Parmi ces matériaux, une attention particulière est portée aux minéraux aluminosilicates, tels que l'argile, ainsi qu'aux composés riches en silice. Parmi les adsorbants les plus couramment utilisés figurent le charbon actif, les minéraux aluminosilicates, les pelures de fruits comme celles d'orange et de banane, les enveloppes de céréales telles que le blé, le dioxyde de silicium, les structures métalliques organiques, ainsi qu'une grande variété d'autres substances.^{95, 96}

VII.2.1.2 Technique des membranes

La technique des membranes est reconnue comme une méthode écologique et durable⁹⁷, efficace pour éliminer des colorants tels que le bleu de méthylène des eaux usées. Bien que cette technique soit souvent considérée comme l'une des meilleures pour le traitement des colorants, son coût élevé limite son utilisation généralisée.⁹⁸ C'est pourquoi les chercheurs poursuivent leurs

investigations afin de développer des membranes plus fiables, performantes et fabriquées à partir de matériaux renouvelables.

Les recherches se sont également orientées vers le développement de nanomatériaux hybrides combinant les propriétés des substances inorganiques et carbonées, dans le but d'obtenir des matériaux peu coûteux, pratiques et tout aussi efficaces.⁹⁹ L'association des capacités d'adsorption et des membranes facilite la prévention de la pénétration des contaminants en combinant simultanément des processus physiques et chimiques. Cette approche permet d'éliminer efficacement de grandes quantités de colorants grâce à cette technique de séparation.¹⁰⁰

VII.2.2. Méthodes d'élimination Chimique

VII.2.2.1 Méthodes non-Photochimiques

Nous avons l'ozonation et le système Fenton.

VII.2.2.1.1 Ozonation

L'ozone, très réactif, est utilisé pour le traitement des eaux contaminées par des colorants. Il présente l'avantage d'améliorer à la fois la couleur et le goût de l'eau. Cependant, sa faible stabilité et sa faible solubilité limitent son usage.^{101, 102} Pour optimiser l'efficacité de l'ozone dans la décontamination du bleu de méthylène, il est souvent associé à d'autres matériaux, tels que le dioxyde de titane ou le charbon actif. Il a été constaté que l'efficacité de l'élimination du bleu de méthylène s'améliore significativement lorsque ces matériaux sont utilisés conjointement avec l'ozone.¹⁰³

VII.2.2.1.2 Système Fenton

Dans le système de Fenton, on utilise la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer divalent pour générer des radicaux hydroxyles très réactifs ainsi que du fer trivalent, contrairement au procédé d'ozonation qui utilise l'ozone. L'ion fer divalent est régénéré grâce à la réaction entre le peroxyde d'hydrogène en excès et l'ion fer trivalent produit lors de la réaction. Dans la réaction type Fenton, la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de radicaux hydroxyles, comme illustré par les équations (1), (2) et (3).¹⁰⁴



FIGURE 11. Réactions type Fenton¹⁰⁴

Cette méthode permet une élimination de plus de 98 % du bleu de méthylène en moins d'une heure dans un milieu acide.¹⁰⁴

VII.2.2.2. Méthodes Photochimiques

VII.2.2.2.1. Processus d'oxydation avancée assisté par la lumière UV

La lumière ultraviolette (UV) joue un rôle clé dans la dégradation des colorants comme le bleu de méthylène en générant des radicaux très réactifs, notamment des radicaux hydroxyles et sulfates. Ces radicaux attaquent les molécules du colorant, les transformant en composés non toxiques ou moins toxiques, ce qui améliore la qualité de l'eau traitée.¹⁰⁵ Toutefois, l'efficacité de la simple irradiation UV reste limitée, surtout dans les milieux acides ou naturels, où la décoloration du bleu de méthylène est moins performante.¹⁰⁶

Pour surmonter ces contraintes, la lumière UV est fréquemment utilisée en combinaison avec d'autres agents oxydants, comme le peroxyde d'hydrogène. Ce couplage permet d'atteindre une décoloration supérieure à 90 % en environ une heure. Cependant, la vitesse et l'efficacité de ce processus dépendent fortement de la concentration initiale du bleu de méthylène ainsi que de la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée.¹⁰⁷

En effet, une concentration trop élevée de peroxyde d'hydrogène peut nuire à l'efficacité du traitement en captant les radicaux libres nécessaires à la dégradation du colorant.¹⁰⁸ Ainsi, cette technique de photocatalyse assistée par UV et peroxyde d'hydrogène représente une méthode prometteuse, économique et écologique pour le traitement des eaux usées chargées en colorants, en particulier dans les secteurs industriels où la pollution par les colorants est importante.

VII.2.2.2.2 Processus d'oxydation avancée assisté par catalyseur

La catalyse hétérogène permet sa dégradation par :

- *Réactions d'oxydation* (par exemple via des radicaux hydroxyles - OH générés dans le système)
- *Réactions de réduction* (notamment en présence de nanoparticules métalliques comme le palladium qui peuvent catalyser la réduction du BM en composés incolores)

Le mécanisme de dégradation photocatalytique des polluants organiques est largement documenté dans la littérature.^{109, 110, 111}

La lumière UV est absorbée par le photocatalyseur lorsqu'elle possède une énergie photonique égale ou supérieure à la bande interdite du matériau. Cette absorption génère des paires électron-trou qui migrent vers la surface du photocatalyseur pour participer à des réactions d'oxydo-réduction. Cependant, une grande partie de ces paires se recombinent, libérant de l'énergie sous forme de lumière et de chaleur.¹¹²

Les électrons non recombinaisonnés sont excités dans la bande de conduction, tandis que les trous dans la bande de valence attaquent directement le bleu de méthylène ou réagissent avec l'eau pour produire des radicaux hydroxyles, puissants oxydants du colorant.¹¹³

Parallèlement, les électrons excités réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux anions superoxydes, qui contribuent également à la dégradation du bleu de méthylène en dioxyde de carbone, eau et autres substances moins toxiques ou non toxiques. L'efficacité de ce processus photocatalytique dépend principalement de l'intensité lumineuse et du type de photocatalyseur utilisé.¹¹³

Ces réactions entraînent la rupture des liaisons chimiques dans la molécule de BM, conduisant à la formation de produits intermédiaires puis à la minéralisation complète en CO₂, H₂O et sels inorganiques.

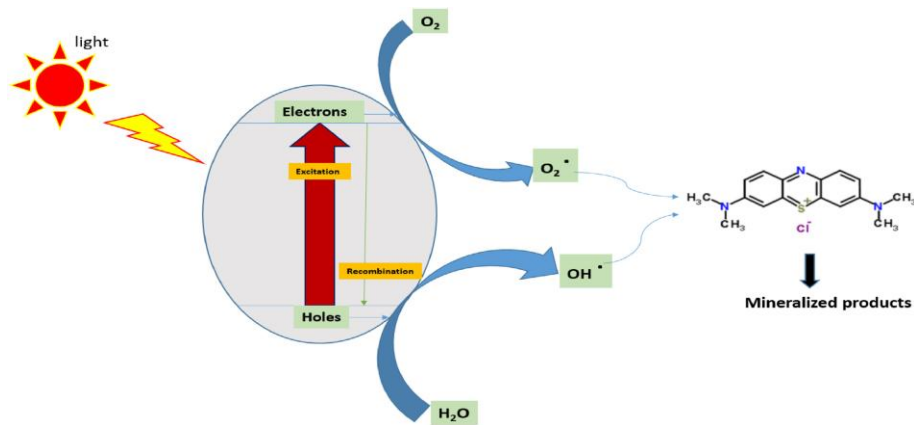


FIGURE 12. Mécanisme de la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène¹¹³

➤ Rôle des nanocomposites SBA-15 / Palladium

Les nanocomposites SBA-15 / Pd combinent les propriétés uniques du matériau mésoporeux SBA-15 (grande surface spécifique, porosité bien définie) et les capacités catalytiques des nanoparticules de palladium :

- **SBA-15** agit comme support stable, empêchant l'agglomération des nanoparticules et facilitant le transfert de masse des molécules de bleu méthylène vers les sites actifs.
- **Les nanoparticules de Pd** catalysent efficacement les réactions de réduction ou d'oxydation du BM. Cette synergie améliore la cinétique de dégradation et la réutilisabilité du catalyseur.

VII.2.2.2.3 Processus électrochimique d'oxydation avancés

Dans les procédés électrochimiques avancés d'oxydation, les radicaux hydroxyles sont générés par électrolyse et sont responsables de la dégradation du bleu de méthylène dans l'eau. La formation de ces radicaux peut se faire de manière directe ou indirecte. Dans le cas direct, l'eau est oxydée au niveau de l'anode de la cellule électrolytique sans ajout de réactifs externes. En revanche, la génération indirecte implique l'introduction in situ de fer divalent et/ou de peroxyde d'hydrogène. Ces réactifs interagissent entre eux et avec la cathode, produisant ainsi des radicaux hydroxyles qui dégradent le bleu de méthylène.¹¹⁴

L'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs facteurs, notamment la densité du courant électrique appliqué, la vitesse de migration des polluants vers les électrodes, ainsi que la nature des électrodes utilisées.¹¹⁵



CHAPITRE II
1. MÉTHODOLOGIE

Introduction

Dans cette partie expérimentale, nous essayons d'adopter une méthode simple, rapide, facile et respectueuse de l'homme et l'environnement, qui conduit à la formation des nanoparticules de palladium (biosynthèse). Notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'extrait d'une plante comme agent stabilisant et réducteur à la fois. Ce chapitre regroupe également l'ensemble des descriptions des matériels, méthodes, et techniques d'analyses utilisés pour la synthèse et la caractérisation des nanoparticules.

I. Description botanique de *Lawsonia Inermis* (Henné)¹¹⁶

Famille : Lythracées

Genre : *Lawsonia*

Type : Arbuste épineux, vivace

Origine : Régions tropicales et subtropicales du Moyen-Orient, Afrique, Asie du Sud et Australasie



FIGURE 13. *Lawsonia Inermis* (henné)

I.1. Morphologie¹¹⁶

- **Taille :** Peut atteindre environ 2 à 5 mètres de hauteur selon les conditions de culture.
- **Port :** Étendu, ramifié, buissonnant.
- **Écorce :** Grisâtre et ridée.

- **Feuilles** : Persistentes, simples, opposées, elliptiques, glabres, mesurant entre 2 et 3 cm de long. Le pétiole et les nervures du revers sont rougeâtres. Les feuilles sont aromatiques avec une odeur caractéristique, parfois rappelant la rose ou, pour d'autres, une odeur plus forte proche de la sueur.
- **Fleurs** : Nectarifères, axillaires, quadrifides, de couleur blanche, blanc rosé ou rouge violacé, regroupées en panicules terminales.
- **Fruits** : Capsules globuleuses à 4 loges surmontées d'une courte pointe, contenant de nombreuses graines anguleuses.

I.2. Conditions de culture¹¹⁶

- **Climat** : Privilégie les zones chaudes et ensoleillées, peu rustique (tolère des gelées légères jusqu'à -5°C sur de courtes périodes).
- **Sol** : Préfère un sol léger, bien drainé.
- **Exposition** : Plein soleil ou serre chaude sous climat tempéré.
- **Multipliation** : Par semis (à environ 22°C), bouturage, marcottage de tige, ou prélèvement de rejets.
- **Croissance** : Moyennement rapide.
- **Entretien** : Nécessite chaleur et lumière, période de repos hivernal (mi-novembre à mi-février).

II. Usages traditionnels et propriétés^{117, 118}

- **Colorant naturel** : Les feuilles séchées et réduites en poudre sont utilisées depuis plus de 5 000 ans comme colorant naturel, notamment pour la coloration des cheveux et le tatouage corporel. La molécule active responsable de la coloration est la **lawsone**.
- **Propriétés médicinales** : Antimycotiques, antiseptiques, astringentes. Employé traditionnellement pour soigner diarrhées, brûlures, migraines, entorses, foulures, calculs rénaux, transpiration excessive, douleurs rhumatismales.
- **Autres usages** : Parfum, cosmétique, traitement des affections cutanées.

III. Protocol expérimental

III.1. Préparation de l'extrait de plante

Cela a été fait par la méthode de décoction. Environ de 1 g de feuilles de plante a été lavé de la poussière et les particules visibles avec l'eau du robinet, mis dans un Erlenmeyer de 250 ml contenant 100 ml d'eau distillée. L'ensemble est porté à ébullition sous 80°C pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est filtré avec du papier filtre et l'extrait aqueux est conservé au congélateur.

❖ Préparation de solution PdCl₂

Pour la solution, nous avons dissous 0.017g de PdCl₂ dans 100 ml d'eau distillée avec une agitation magnétique entre 30min et 24h, pour une concentration connue.

III.2. Biosynthèse des nanoparticules de palladium

Des volumes variables d'extrait de feuilles de plante (1 à 9 ml) ont été ajoutés à des volumes variables de solution aqueuse de PdCl₂ (1 à 9), dont le volume final du mélange est de 10 ml sous une température ambiante. Le mélange de PdCl₂ et l'extrait de feuilles à zéro minute était jaune clair, mais après quelques heures, la couleur vire au brun, ce qui indique la formation de nanoparticules de palladium.

Pour la synthèse des nanoparticules de palladium, on s'est basé sur le rapport 1/9 (extrait/ PdCl₂) pour une meilleure formation de PdNPs.

III.2.1. Paramètres influençant la formation des nanoparticules de palladium

III.2.1.1. Effet du temps sur la formation des PdNPs

Pour étudier l'effet du temps de la réaction sur la formation des PdNPs, la réaction de synthèse est suivie par UV-vis en fonction du temps. Lorsqu'un sel de palladium (PdCl₂) est ajouté à l'extrait de plante, la couleur passe du jaune pâle au brun jaunâtre et finalement au brun foncé. Le changement de couleur de la solution est dû à la présence de nanoparticules de palladium formées à la suite de la réduction du sel de palladium.

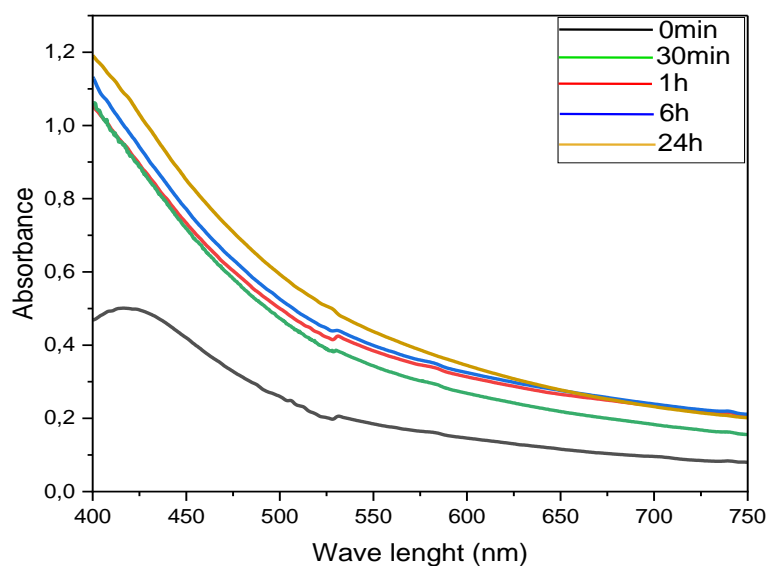


FIGURE 14. Influence du temps sur la formation des PdNPs

- Les Spectres UV-vis des PdNPs obtenus montrent que le temps joue un rôle important dans la formation des NPs. En effet plus le temps de l'agitation augmente, plus la formation des NPs est favorisée. Elle s'exprime sur la figure 14 par l'augmentation de l'absorbance à mesure que le temps d'agitation est augmenté.

III.2.1.2. Effet du pH sur la formation des PdNPs

Pour étudier l'effet du pH sur la synthèse de PdNPs, une gamme de pH entre 2 et 10 a été réalisée par addition de NaOH ou HCl au mélange réactionnel.

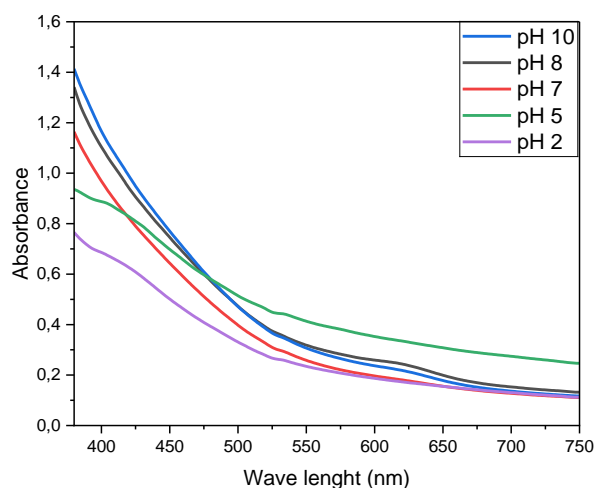


FIGURE 15. Influence du pH sur la formation des PdNPs.

Le changement de pH affecte la formation, la forme et la taille des particules, car le pH a la capacité de modifier la charge des biomolécules, ce qui peut affecter leur capsulage. La figure 15 montre l'évolution de la bande maximale en fonction du pH de la solution. On remarque que l'intensité d'absorption est plus importante avec l'augmentation du pH. Ceci indique que le pH basique favorise la formation des PdNPs. En outre, on peut dire que le pH augmente la vitesse de réaction de réduction.

Le décalage de la longueur d'onde maximale indique que la taille des particules augmente avec l'augmentation du pH de la solution. L'absorption maximum est décalée vers la région de plus grande longueur d'onde. De plus, il a été observé que lorsque le pH est acide, c'est-à-dire pH=2 et pH=5, la formation de nanoparticules n'est pas importante. À pH élevé, la biodisponibilité des groupes fonctionnels dans l'extrait de plante favorise la synthèse des nanoparticules. En effet la formation des PdNPs est fortement accélérée en milieu basique.

III.2.1.3. Effet de la concentration de PdCl₂

Pour étudier l'effet de la variation de la concentration de PdCl₂ sur la formation des PdNPs, différentes concentrations ont été ajoutées à l'extrait.

Tableau 1. Effet de la concentration de PdCl₂ sur la formation de PdNPs.

synthèses	Volume de l'extrait (ml)	Volume de l'extrait (ml)	Concentration du [PdCl ₂] [mol /l]
1	1	9	10 ⁻³
2	1	9	2.10 ⁻³
3	1	9	5.10 ⁻³
4	1	9	8.10 ⁻³

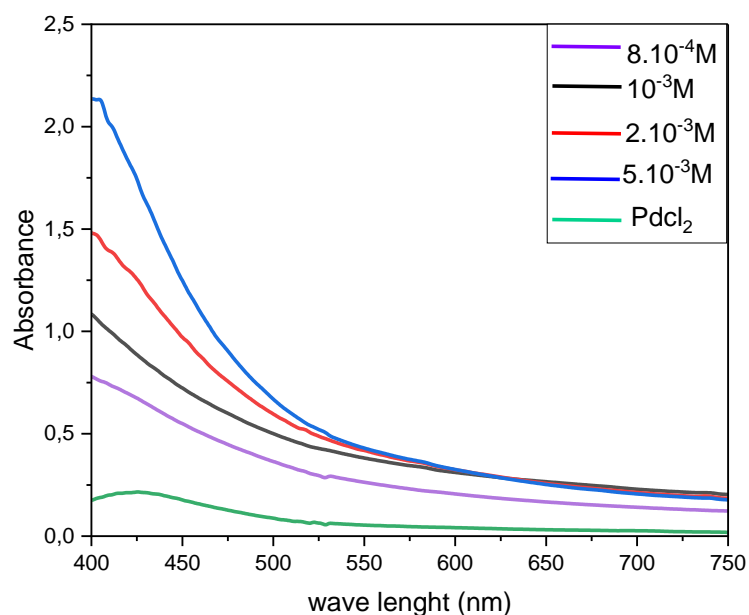


FIGURE 16. Influence de la concentration de PdCl₂ dans la formation des NPs

Le pouvoir de la formation de NPs de palladium est accordé par la concentration de la solution de PdCl₂. D'après la figure 16, à 8.10⁻³ la formation de nanoparticules est insuffisante, dû à un excès de palladium dans l'échantillon. Au-delà de 10⁻³, on a une trop grande présence de Pd, produisant l'effet de l'encrage, c'est-à-dire que les molécules bioactives sont gênées lors de la formation des NPs.

Les spectres UV-Vis pour les PdNPs synthétisés avec diverses concentrations montrent que la meilleure concentration est donc de 10⁻³ car la formation des nanoparticules est plus favorisée.

III.2.1.4. Effet de la température sur la formation des PdNPs

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la formation des PdNPs, un échantillon composé d'extrait de plante et de solution de palladium est exposé à quatre différentes températures: 40° C, 50° C, 60°C et 80° C.

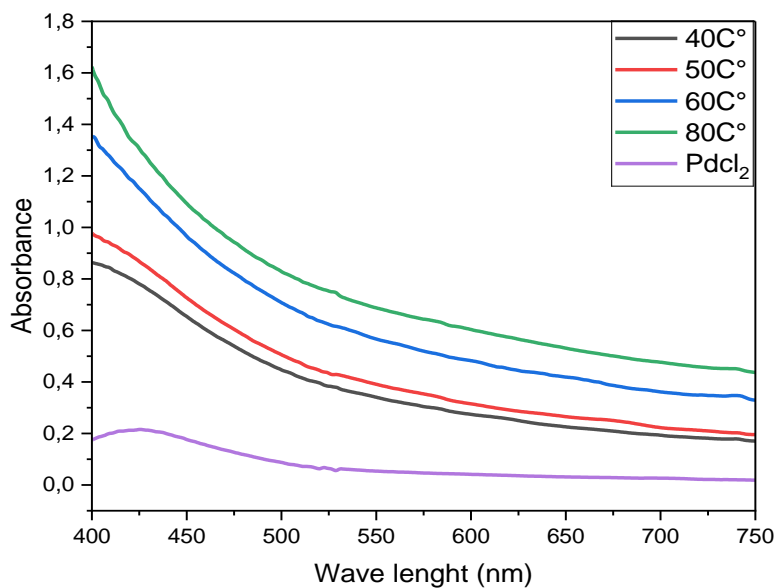


FIGURE 17. Influence de la température sur la formation des PdNPs.

Avec une augmentation de température, la réduction du sel de palladium est améliorée, comme indiqué sur la figure 17 par l'augmentation de l'absorbance au fur et à mesure que la température est élevée. A haute température, l'énergie cinétique des molécules augmente et les ions de palladium se consomment plus rapidement, laissant ainsi une moindre possibilité de croissance granulométrique. Ainsi, de plus petites particules (de distribution de taille uniforme) sont formées à une température plus élevée.

III.3. Stabilisation des nanoparticules

La réduction des ions Pd^{2+} est due au pouvoir réducteur des groupements OH dans l'extrait. Le composé polyphénol formé est adsorbé à la surface des nanoparticules de palladium pour les stabiliser. Donc les groupements polyphénol jouent le double rôle de réducteur et d'agent stabilisant. Il a été démontré, par des études spectroscopiques, que celui-ci est greffé à la particule en deux points, laissant une charge pour la stabilisation. De plus, étant utilisé en très grand excès, ce ne sont pas tous les ions phénolates qui réagissent lors de la réduction du palladium. Les ions phénolates restant servent ainsi pour la stabilisation électrostatique des particules.

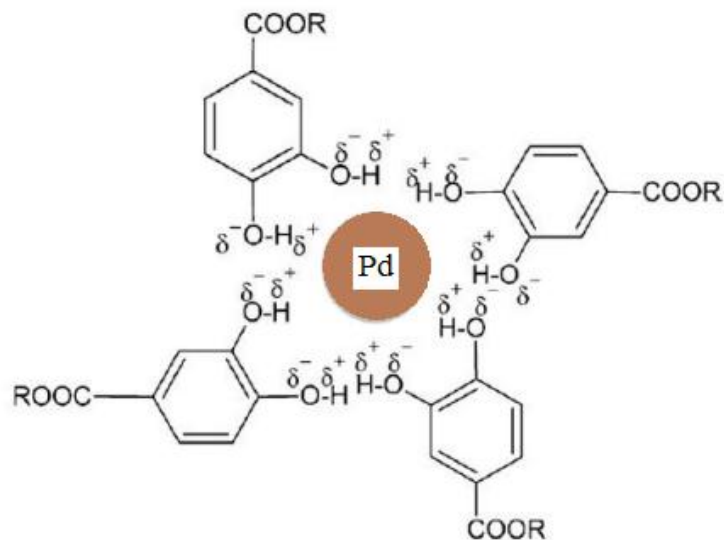


FIGURE 18. Mécanisme de stabilisation des PdNPs¹²⁸

IV. Synthèse des nanocomposites SBA-15/Pd, Caractérisation et Applications

Dans une deuxième étape de notre travail, on s'est proposé de supporter les nanoparticules de palladium sur la SBA-15. Cette dernière permet une meilleure dispersion des nanoparticules de palladium et par suite une nette amélioration de leurs propriétés. Alors dans ce qui suit, nous présentons la synthèse des nanocomposites et l'étude de la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) choisi comme polluant, à partir de ces derniers. Notre objectif est d'analyser l'influence de différents paramètres, notamment la concentration de colorant, la masse du produit SBA-15/Pd et l'intensité de la source lumineuse sur l'efficacité des nanocomposites dans la réaction de photodégradation du BM.

IV.1. Synthèse des nanocomposites SBA-15/Pd

Elle est réalisée en dispersant les nanoparticules de palladium dans la matrice de la SBA-15.

0.017g de Pd est mélangé à 90ml d'eau distillée et 200mg de SBA-15 est également introduit, sous une température de 70-80°C en plus de l'agitation, pendant 15min. Au bout de ces 15 minutes, 10ml d'extrait de plante est ajouté, la température est retirée après un certain temps, avec l'agitation maintenue pendant 24h. La solution est ensuite passée à la centrifugeuse à 5000tr/10min, étape après laquelle il y a filtration et séchage afin de récupérer le produit. L'image ci-dessous illustre le processus :



FIGURE 19. Synthèse des nanocomposites SBA-15/Pd

IV.2. Caractérisation des nanocomposites SBA-15/Pd

Après avoir synthétisé le SBA-15/Pd, une caractérisation est effectuée afin de confirmer que le matériau obtenu est celui désiré. La méthode de caractérisation utilisée est l'analyse FTIR.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau utilisé. Elle permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre large dont les données sont collectées simultanément, représentant les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Chaque bande correspondant à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes.

Elle est illustrée dans la figure 20 ci-dessous:

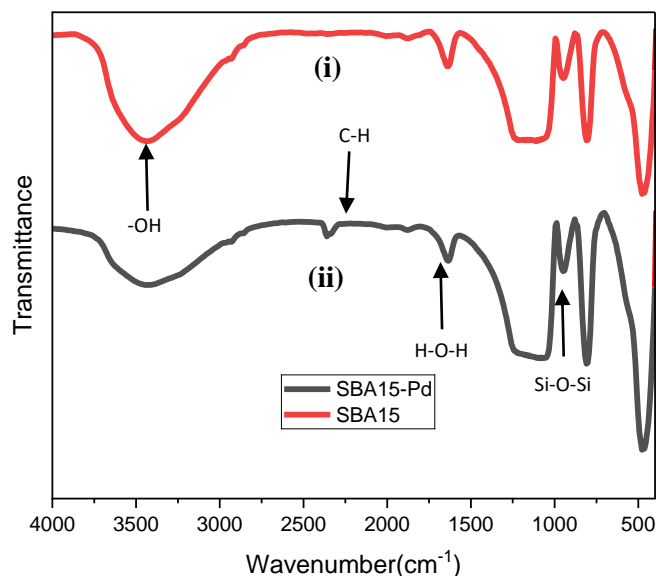


FIGURE 20. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier de la SBA-15 (i) et de la SBA-15/Pd (ii)

Dans cette analyse FTIR, plusieurs bandes représentant différents groupes fonctionnels sont observées :

- ❖ Vers 3300 – 3450: Nous avons une bande de –OH qui proviennent des silanols (Si-OH) recouvrant la SBA-15
- ❖ Vers 2400-2450: liaison C-H
- ❖ Aux environs de 1600-1640: H-O-H l'eau absorbée par le matériau
- ❖ A 1400-1460: C-H
- ❖ Vers 1000-1100: Si-O-Si issu du squelette de la silice.

La FTIR nous permet de constater la similarité entre la courbe de la SBA-15 et celle de la SBA-15/Pd, prouvant que la structure globale est vraiment gardée.

L'élargissement de la bande vers 3300-3450 témoigne de la présence des composés polyphénoliques (réducteurs) de la plante.

IV.3. Applications des nanocomposites SBA-15/Pd (dégradation du bleu méthylène)

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la

réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, de la transpiration et des sueurs froides abondantes. La dégradation de ce type de colorant s'avère donc être d'un grand intérêt.

La Figure suivante illustre les deux formes du bleu de méthylène : la forme oxydée bleue et la forme réduite incolore.

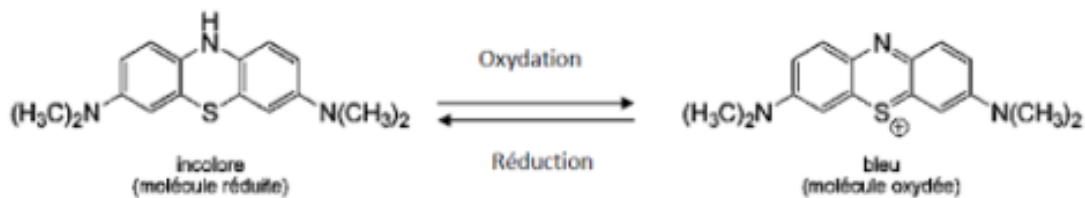


FIGURE 21. Structure chimique, et les formes réduite et oxydée du bleu de méthylène¹²⁹

✚ Détermination de la longueur d'onde (λ_{\max})

Pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) du bleu méthylène (BM) une solution diluée de concentration 40 mg/L du colorant a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les longueurs d'onde ont été balayées automatiquement dans la plage de 200 à 800 nm. Dans la figure 21, le spectre d'absorption du bleu de méthylène (BM) révèle des pics à 664 nm et à 292 nm. Pour toutes les expériences de dégradation, la longueur d'onde maximale d'absorption choisie est de 664 nm.

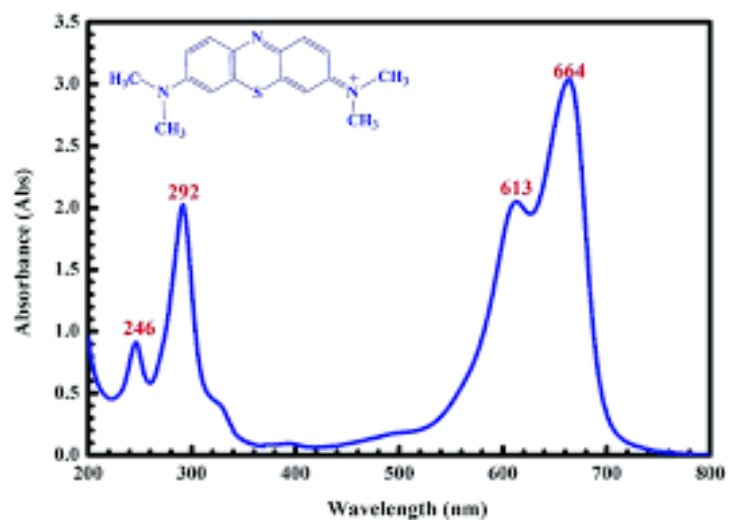


FIGURE 22. Spectre UV- visible du colorant bleu de méthylène étudié, de concentration connue.¹³⁰

2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. Dégradation du colorant Bleu de Méthylène

Tests de dégradation

L'étude de l'adsorption du colorant BM par le composite nous permet de déterminer l'influence du temps de contact sur sa capacité de dégradation.

Les expériences sont menées dans des erlenmeyers identiques, utilisant un dispositif avec un agitateur magnétique dans des conditions ambiantes. Nous avons examiné l'effet de différents paramètres sur la capacité d'adsorption, tels que la concentration initiale du colorant BM dans la solution, la masse du nanocomposite et l'intensité de la source lumineuse.

I.1 Influence de la concentration du BM sur la dégradation

Nous avons pris cinq (5) différentes concentrations de solution de BM afin de déterminer celle à laquelle la dégradation est la plus efficace. Les concentrations sont les suivantes: 10^{-5} ; 2.10^{-5} ; 3.10^{-5} ; 4.10^{-5} et 5.10^{-5} .

Après avoir effectué la baseline, un échantillon, avec une masse m de produit introduit, est exposé à une source lumineuse pendant 15mn avant d'être passé au spectrophotomètre UV-visible afin d'avoir sa bande d'absorbance. Cette opération est répétée pendant 165min jusqu'à la dégradation complète de l'échantillon.

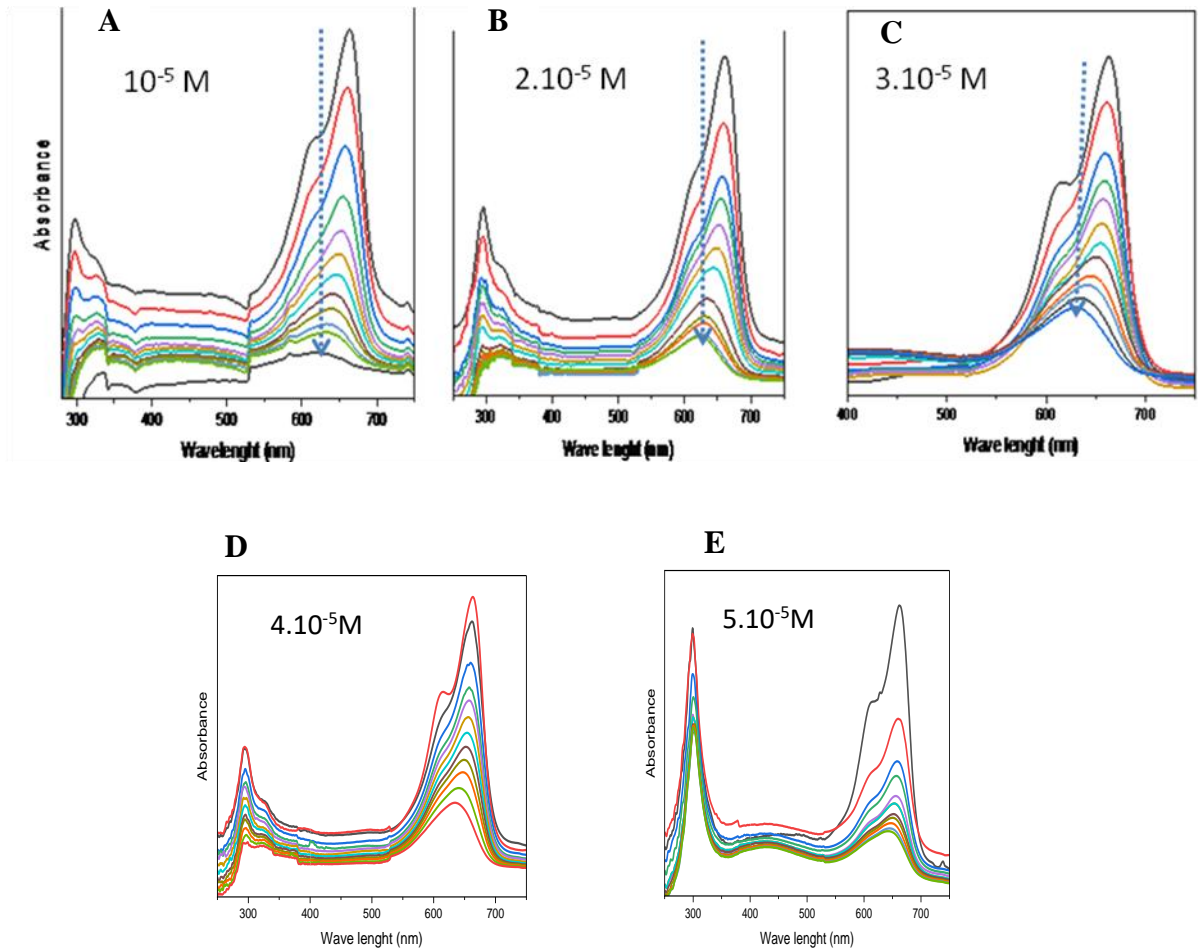


FIGURE 23. Evolution spectrale du processus de décoloration du BM en fonction de sa concentration

- Pour une concentration de 10^{-5} , la dégradation de l'échantillon est très avancée et peut atteindre jusqu'à **98,5%**. Sur la *figure 23.A*, la dite dégradation se traduit par la diminution de la bande d'absorption, toutes les 15min après le passage de l'échantillon sous la source lumineuse. Cette concentration est donc très propice à la dégradation.
- Avec une concentration à 2.10^{-5} la dégradation est encore assez importante mais moins par rapport au précédent. Elle est de **91,7%** et sa bande d'absorption sur la *figure 23.B* est par conséquent légèrement moins importante qu'à 98,5%.

- Avec une concentration augmentée à 3.10^{-5} , la capacité de l'échantillon à se dégrader est encore diminuée à **84,8%**. La différence est de plus en plus visible, notamment sur la *figure 23.C*.

- A une concentration de 4.10^{-5} , on a une diminution plus poussée de la dégradation de l'échantillon qui est à présent de **81.4%**, donc plus de 10% en moins qu'au début de l'expérience de la différence de concentration, le changement étant observable sur la *figure 23.D*.

- Pour la dernière concentration, la dégradation est très loin d'être idéale car elle est de **78,2%** et la *figure 23.E* est bien représentative de la dégradation beaucoup moins importante.

Nous avons remarqué que pour les cinq différentes concentrations en BM, le taux de décoloration du BM évolue au cours du temps (165min), et différemment en fonction de la concentration. On constate alors que plus la concentration augmente, moins la dégradation est importante.

I.2 Influence de la masse du composite sur la dégradation

Nous avons placé trois échantillons de solution du BM avec différentes masses de SBA-15/Pd (1, 2 et 3 mg) sous une source lumineuse toutes les 15min suivi par le passage au spectrophotomètre. Cette opération est répétée pendant 165min.

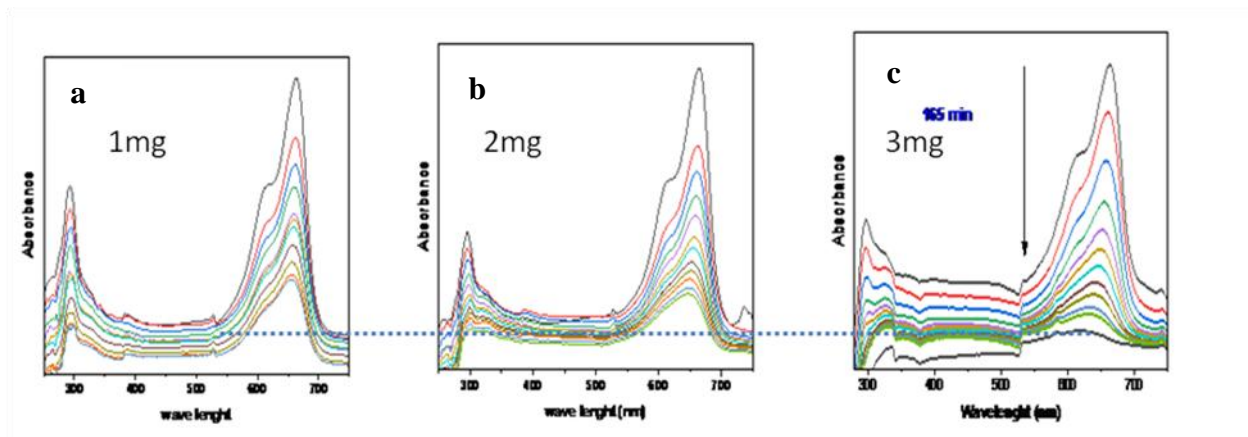


FIGURE 24. Evolution spectrale du processus de décoloration du BM en fonction de la masse du composite

On note que le taux de dégradation augmente en fonction de la masse du composite:

- Pour **1mg** de produit, la dégradation est présente mais pas très importante. Elle se manifeste sur la *figure 24.a* par une réduction insuffisante de la bande d'absorbance tout au long du temps imparti.
- A **2mg** de SBA15/Pd, sur la *figure 24.b* nous observons toujours une dégradation, elle est même plus importante que la précédente. Cette différence d'efficacité s'explique par l'augmentation de la quantité de produit.
- Pour une masse de produit de **3mg**, on observe une dégradation presque totale. Elle est exprimée par la différence drastique entre la première et la dernière bande d'absorption sur la *figure 24.c*. Cela est dû à une plus grande présence des nanocomposites dans cet échantillon par rapport aux précédents, et donc une activité de dégradation plus importante.

On retient de ces trois expériences que le taux de dégradation dépend de la quantité de produit introduit. Plus la masse de produit est importante, plus la dégradation l'est également.

I.3 Influence de l'intensité de la source lumineuse sur la dégradation

Nous avons exposé trois échantillons de bleu méthylène avec du nanocomposite SBA-15/Pd à une source lumineuse, chaque échantillon à une différente intensité: 75w, 100w et 200w.

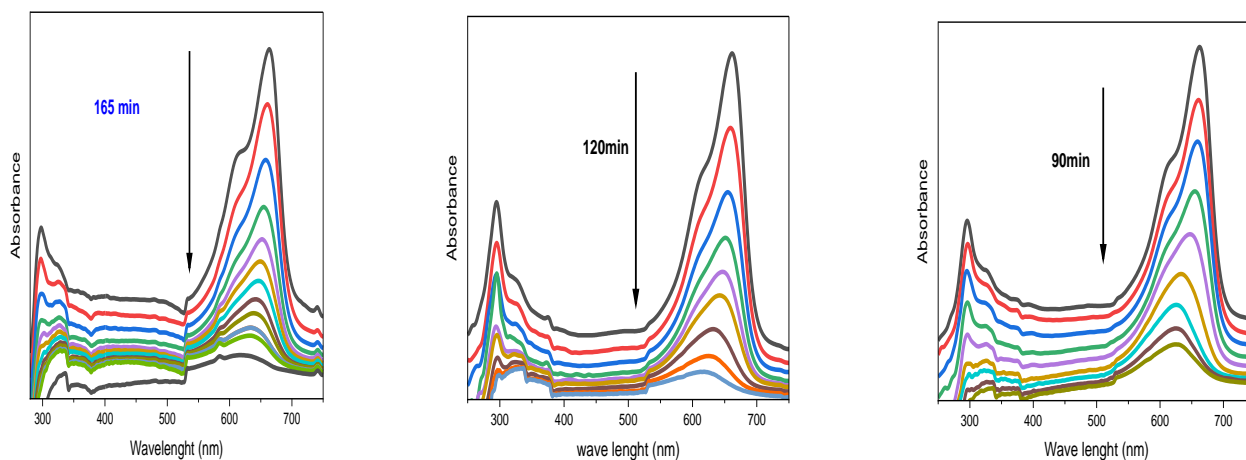


FIGURE 25. Evolution spectrale du processus de décoloration du BM en fonction de l'intensité de la source lumineuse

- Pour une intensité de **75W**, la dégradation est observée sur un temps de 165min (02h45min) sur la *figure 25.i*. Elle se manifeste par une diminution, remarquable au fil du temps, de la bande d'absorption
- Pour une intensité de **100W**, la dégradation est considérée sur 120min, soit 2 heures. Au niveau de la *figure 25.ii*, on constate une différence au niveau de la dégradation par rapport au temps. Le BM de cet échantillon se dégrade un peu plus rapidement.
- Enfin, pour une intensité de lampe de **200W**, une dégradation sur un temps de 90min (01h30min) est observée. La dégradation sur la *figure 25.iii* est très claire et la différence de dégradation par rapport au temps, vis-à-vis des échantillons précédents, est flagrante. Le même taux de dégradation observé en 90min est peu différent de celui en 165min.

Ces tests nous confirment donc que l'intensité de la source lumineuse a bel et bien une incidence sur la dégradation du BM. Plus elle est importante, plus la dégradation est rapide.

I.4 Comparaisons

Nous avons effectué une comparaison au niveau du taux de dégradation du bleu méthylène. Trois tests ont été faits respectivement sur trois (3) échantillons : le premier contenait simplement une solution de BM, le second contenant une solution de BM à laquelle est ajouté de la SBA-15, et enfin le dernier est une solution de BM avec le produit synthétisé (SBA-15/Pd).

Les trois échantillons sont exposés à une source de lumière, et passés au spectrophotomètre. L'opération est répétée pendant 165min (02h45min).

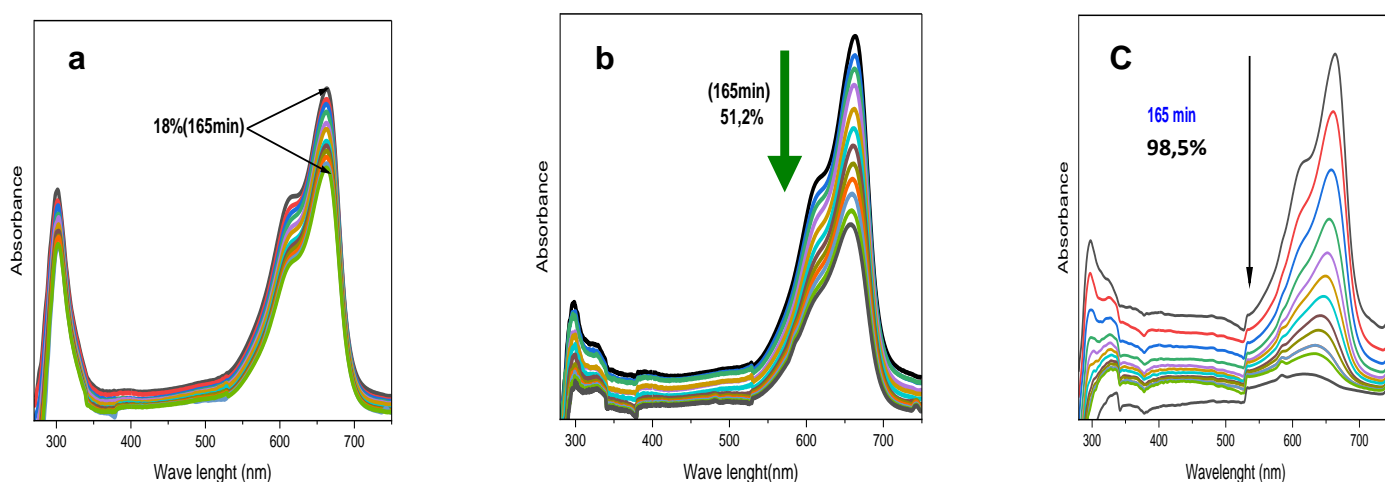


FIGURE 26. Comparaison du taux de dégradation du BM: (a) Bleu de Méthylène ; (b) BM + SBA-15 ; (c) BM + SBA-15/Pd

Grâce à ces tests, nous constatons une différence considérable entre les trois dégradations :

- Sur la *figure 26.a*, le premier échantillon présente une faible dégradation de 18% au bout de 165min.
- Pour le second échantillon, sur *la figure 26.b*, on constate une forte diminution de la bande d'absorption du BM (**51.2%**) par rapport au précédent échantillon. Cette

diminution est due d'une part à l'adsorption du bleu de méthylène par la SBA-15, et d'autre part à sa dégradation sous l'effet de la source lumineuse

- La *figure 26.c* qui représente donc le dernier échantillon, nous permet de remarquer que la présence des nanoparticules de palladium augmente de façon significative le taux de dégradation qui est à présent de **98.5%**.

Ces tests nous ont permis de faire une comparaison nécessaire. Ils appuient la différence flagrante entre une simple photodégradation et celle aidée du nanocomposite SBA-15/Pd synthétisé, montrant l'efficacité de ce dernier.

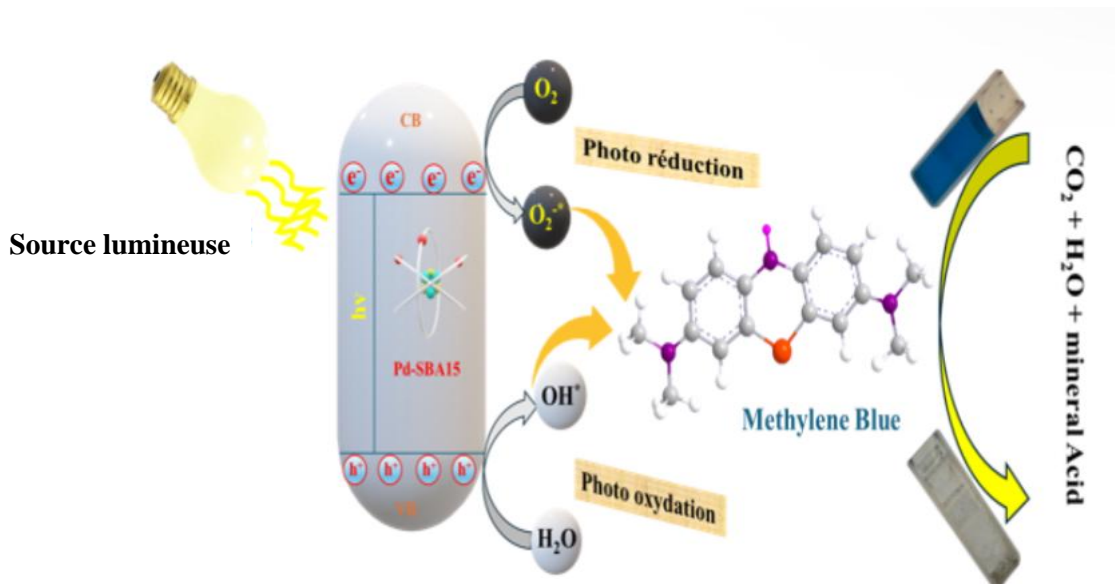


FIGURE 27. Mécanisme de dégradation du BM à l'aide du SBA-15/Pd

La *figure 27* représente le mécanisme qui mène à la dégradation de la molécule du bleu de méthylène par la SBA-15/Pd.

La source lumineuse, qui est le déclencheur principal du processus de dégradation, envoie des photons qui sont absorbés par le matériau SBA-15/Pd.

Ce dernier est ainsi activé et il interagit avec les molécules d'eau et d'oxygène du milieu, entraînant la formation d'Espèces Réactives de l'Oxygène (ERO) O₂^{*} et OH^{*} qui attaquent la

molécule de bleu de méthylène pour procéder à la dégradation du polluant en molécules non toxiques. La SBA-15/Pd joue ici un rôle de photocatalyseur.

Conclusion Générale

La synthèse verte des nanoparticules de palladium (Pd NPs) supportées sur des matériaux mésoporeux tels que SBA-15 représente une avancée significative dans le domaine des nanomatériaux fonctionnels, alliant efficacité catalytique et respect de l'environnement. SBA-15, une silice mésoporeuse à structure hexagonale bien ordonnée, offre un support idéal grâce à sa surface spécifique élevée, sa stabilité thermique et mécanique, ainsi que ses pores réguliers permettant un confinement optimal des nanoparticules. Ce confinement limite l'agrégation des PdNPs, assurant ainsi une dispersion homogène et une meilleure accessibilité des sites actifs, ce qui est essentiel pour les applications catalytiques.

La voie verte pour la synthèse des PdNPs utilisée s'appuie sur l'utilisation de biomolécules naturelles issues d'extraits végétaux, qui jouent le rôle d'agents réducteurs et stabilisants. Cette approche présente plusieurs avantages majeurs par rapport aux méthodes chimiques classiques : elle évite l'emploi de produits toxiques et polluants, réduit la consommation d'énergie et permet d'obtenir des nanoparticules aux morphologies et tailles contrôlées, souvent comprises entre 1 et 100 nm.

L'intégration des PdNPs biosynthétisées sur SBA-15 combine ainsi les propriétés d'un support mésoporeux performant avec les avantages écologiques de la synthèse verte. La fonctionnalisation de SBA-15 par incorporation directe des PdNPs permet d'obtenir des nanocatalyseurs robustes, recyclables et à haute activité. Ces matériaux hybrides ont démontré une efficacité remarquable dans la dégradation catalytique des colorants organiques, polluants majeurs des eaux usées industrielles. La dégradation des colorants par catalyse hétérogène utilisant SBA-15/Pd repose sur la capacité des nanoparticules à activer les processus photocatalytiques, conduisant à la rupture des liaisons chromophores et à la minéralisation des molécules colorées.

La structure poreuse de SBA-15 facilite le transfert des réactifs vers les sites actifs et l'élimination des produits, optimisant ainsi la cinétique de réaction. Par ailleurs, la taille et la forme des PdNPs, contrôlées par la méthode de synthèse verte, influencent directement la performance catalytique, avec des particules plus petites offrant une surface active plus grande.

En conclusion, la synthèse verte des nanoparticules de palladium supportées sur SBA-15 constitue une stratégie prometteuse pour la conception de nanocatalyseurs efficaces et écologiques. Ces nanomatériaux hybrides répondent aux exigences actuelles de durabilité et d'efficacité dans le traitement des polluants environnementaux, notamment la dégradation des colorants dans les eaux usées.

Leur simplicité de préparation, leur faible impact environnemental et leur performance catalytique élevée ouvrent la voie à des applications industrielles à grande échelle dans le domaine de la dépollution et de la catalyse verte.

Les perspectives futures incluent l'optimisation des conditions de synthèse pour un contrôle précis des propriétés physico-chimiques, l'étude approfondie des mécanismes catalytiques et l'élargissement des applications à d'autres types de polluants et réactions chimiques.

الملخص:

والمزودة بجسيمات نانوية من SBA-15 هذا البحث يستكشف التخليق الحيوي لمركبات نانوية هجينة مكونة من السليكا المسامية ، مع التركيز على الطرق البيئية التي تستخدم مستخلصات نباتية. يتم دمج التخليق الأخضر لجسيمات البلاتينيوم (Pd) للحصول على مادة مركبة تتميز بتوزيع متجانس للجسيمات النانوية وبنية مسامية منظمة. SBA-15 النانوية داخل مصفوفة تسلط الدراسة الضوء على دور الجزيئات الحيوية الموجودة في المستخلصات النباتية كعوامل مختزلة، حيث تقوم هذه الجزيئات بتميز هذا المركب الهجين بنشاط تحفيزي. SBA-15 يتحول أيونات البلاتينيوم إلى جسيمات نانوية موزعة جيدًا داخل مسام ممتاز واستقرار عالي. كما أنه فعال بشكل خاص في تحلل الأصباغ العضوية في مياه الصرف، مما يوفر حلاً مستدامًا لمعالجة قدرة SBA-15/Pd توزيع الجسيمات النانوية وإعادة استخدامها. تظهر هذه المركبات النانوية SBA-15 التلوث. تدعم مصفوفة تحفيزية عالية، خاصة في تطبيقات تحلل الملوثات العضوية، مما يوفر حلاً فعالاً ومستدامًا في مجال التحفيز الأخضر، ويعد بتطبيقات صناعية وبيئية على نطاق واسع

، البلاتينيوم، التخليق الأخضر، التحفيز الأخضر، التحلل SBA-15، الكلمات المفتاحية: التخليق الحيوي، المركبات النانوية،

Résumé

Ce mémoire explore la biosynthèse de nanocomposites hybrides composés de silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisée par des nanoparticules de palladium (Pd), en mettant l'accent sur des méthodes écologiques utilisant des extraits végétaux. La synthèse verte de nanoparticules de Pd est intégrée à la matrice SBA-15 pour obtenir un matériau composite présentant une dispersion homogène des nanoparticules et une structure poreuse ordonnée. L'étude met en lumière le rôle des biomolécules contenues dans les extraits végétaux comme agents réducteurs. Ces dernières réduisent les ions Pd en nanoparticules bien dispersées dans les pores de SBA-15. Ce matériau hybride présente une excellente activité catalytique et stabilité. Il est particulièrement efficace pour la dégradation des colorants organiques dans les eaux usées, offrant une solution durable pour la dépollution. Le support SBA-15 favorise la dispersion et la réutilisation des nanoparticules de Pd. Ces nanocomposites SBA-15/Pd présentent un fort potentiel catalytique, notamment pour des applications en dégradation de polluants organiques, offrant ainsi une solution durable et efficace dans le domaine de la catalyse verte, promettant des applications industrielles et environnementales à grande échelle.

Mots clés : Biosynthèse, Nanocomposites, SBA-15, Palladium, Synthèse verte, Catalyse verte, Dégradation.

Abstract

This thesis explores the biosynthesis of hybrid nanocomposites composed of mesoporous silica SBA-15 functionalized with palladium (Pd) nanoparticles, focusing on eco-friendly methods using plant extracts. The green synthesis of Pd nanoparticles is integrated into the SBA-15 matrix to obtain a composite material exhibiting homogeneous dispersion of nanoparticles and an ordered porous structure. The study highlights the role of biomolecules present in the plant extracts as reducing agents. These biomolecules reduce Pd ions into well-dispersed nanoparticles within the pores of SBA-15. This hybrid material demonstrates excellent catalytic activity and stability. It is particularly effective for the degradation of organic dyes in wastewater, offering a sustainable solution for pollution remediation. The SBA-15 support promotes the dispersion and reuse of Pd nanoparticles. These SBA-15/Pd nanocomposites show strong catalytic potential, especially for applications in the degradation of organic pollutants, thus providing a sustainable and efficient solution in the field of green catalysis, with promising large-scale industrial and environmental applications.

Keywords: Biosynthesis, Nanocomposites, SBA-15, Palladium, Green synthesis, Green catalysis, Degradation.

Références

1. P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Nanocomposite science and technology, Wiley, 2003
2. « Ordered Mesoporous Materials », *Microporous and Mesoporous Materials* 27, n° 2-3 (1 février 1999): 131-49,
3. Poyraz, A., Kuo, CH., Biswas, S. et al. A general approach to crystalline and monomodal pore size mesoporous materials.
4. Eftekhari, Ali; Zhaoyang, Fan (2017). "Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion". *Materials Chemistry Frontiers*. 1 (6): 1001–1027.
5. Beck JS, Vartuli JC. 1996. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1(1):76-87.
6. Structural Characterization Methods. (2013). *Ordered Mesoporous Materials*, 117–151.
7. Applications of Mesoporous Molecular Sieves. (2013). *Ordered Mesoporous Materials*, 465–511.
8. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; M.E, L.; C.T, K.; Schmitt, K. D; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; J.L, S. J. *Am. Chem. Soc* 1992, 114, 10834..
9. Key Laboratory for Special Functional Aggregate Materials of Education Ministry, School of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100 P. R. China
10. Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka,* Galen D. Stucky
11. Li, N., Li, Y., Lu, S., Zhang, X., Chen, J., Niu, D., ... Shi, J. (2015). Post-synthesis pore expansion of mesoporous silica SBA-15 in the organic template removal via solvothermal treatment. *Science Bulletin*, 60(11),
12. Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., & Deng, F. (2006). Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3), 22–30.
13. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998;120:6024–6036.
14. Stevens W.J.J., Lebeau K., Mertens M., van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F. Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110:9183–9187.

15. Zhang F., Yan Y., Yang H., Meng Y., Yu C., Tu B., Zhao D. Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15. *J. Phys. Chem.* 2005;109:8723–8732.
16. Rahmat N., Zuhairi A.A., Rahman Mohamed A. A review: Mesoporous Santa Barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production. *Am. J. Appl. Sci.* 2010;7:1579–1586.
17. Kleitz, F., et al., « Mesoporous Silica Fibers: Internal Structure and Formation », *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44-45, 671–677.
18. Chen, A., & Ostrom, C. (2015). Palladium-based nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 115(21), 11999–12044. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00324
19. Abderafik Nemamcha et al., Préparation, caractérisation et réactivité des catalyseurs supportés, 2006.
20. Anju, A., Gupta, K., and Chundawat, T. S. (2020). In vitro antimicrobial and antioxidant activity of biogenically synthesized palladium and platinum nanoparticles using *Botryococcus braunii*. *Türk. J. Pharm. Sci.* 17 (3), 299–306. doi:10.4274/tjps.galenos.2019.94103
21. Favier, T., Roland, V., Guidal, V., Bellière-Baca, D., Edouard, E., *Catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation sur support structuré*, Université de Strasbourg, 2020.
22. Heck, R. F.; Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl halides, *Journal of Organic Chemistry*, 1972, 37 (14), 2320–2322.
23. Miyaura, Norio; Yamada, Kinji; Suzuki, Akira (1979). "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides". *Tetrahedron Letters*. 20 (36): 3437–3440.
24. Miyaura, Norio; Suzuki, Akira (1995). "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds". *Chemical Reviews*. 95 (7): 2457–2483.
25. Manjare, S.B., Pendhari, P.D., Badade, S.M. et al. Palladium Nanoparticles: Plant Aided Biosynthesis, Characterization, Applications. *Chemistry Africa* 4, 715–730 (2021).
26. Mohammadi Ziarani, G., Rohani, S., Ziarati, A., & Badiei, A. (2018). Applications of SBA-15 supported Pd metal catalysts as nanoreactors in C–C coupling reactions. *RSC Advances*, 8(71), 41048–41100
27. Mehdi Kalhor, Akbar Dadras (2021) Pd Doped on TCH@SBA-15 Nanocomposites: Fabrication and Application as a New Organometallic Catalyst in the Three-Component Synthesis of N-Benzo-imidazo- or -thiazole-1,3-thiazolidinones, 9:723207. doi: 10.3389/fchem.2021.723207
28. Bhuyan, D., Selvaraj, K., & Saikia, L. (2017). Pd@SBA-15 nanocomposite catalyst: Synthesis and efficient solvent-free semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 241 (2017) 266e273

29. W.P. Griffith, « Rhodium and Palladium - Events Surrounding Its Discovery », *Platinum Metals Review*, vol. 4, no 47, 2003, p. 175-183
30. W.H. Wollaston, « On a New Metal, Found in Crude Platina », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 94, 1804, p. 419-430
31. Gautier Depambour, « Wollaston vs Chenevix : le palladium est-il un élèment chimique ? », *Science&Vie*, no 1261, octobre 2022, p.65.
32. Geological Survey, U. S. (2020). *Mineral commodity summaries 2020*. Editor D. Bernhardt, and J. F. Reilly (Reston,USA: Miner Commod Summ Sch. doi:10.3133/mcs2020.ISBN978-1-4113-4362-7
33. Zereini, Frank, et Fritz Alt (éd.), *Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006, ISBN 978-3-540-29219-7.
34. Qazi, F., Hussain, Z., & Tahir, M. N. (2016). Advances in biogenic synthesis of palladium nanoparticles. *RSC Advances*, 6, 60277–60291. DOI: 10.1039/C6RA11695G.
35. Vishnukumar P., Vivekanandhan S., Muthuramkumar S., « Well-dispersed Palladium Nanoparticles Catalysts Prepared by Wood Nanomaterial and Their Catalytic Activity in Suzuki Coupling Reactions », *Plant Biotechnology Reports*, 2017. DOI : 10.26599/PBM.2017.9260025.
36. Faraji, M., Yamini, Y., & Rezaee, M. (2018). Synthesis methods and applications of palladium nanoparticles: A review. *Frontiers in Nanotechnology*, 6, Article 1062608. DOI: 10.3389/fnano.2022.1062608.
37. Prabakaran, S., & Rajan, M. (2021). Biosynthesis of nanoparticles and their roles in numerous areas. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 94, 1–47. DOI: 10.1016/bs.coac.2021.02.001.
38. Mehl, B., Klinkova, A., & Kamat, P. V. (2015). Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 115(19), 11969–12027. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00324.
39. Pal, K., et al. (2012). Palladium (0) Nanoparticles: A Novel and Reusable Catalyst for the Synthesis of Pyran Derivatives via Knoevenagel Condensation and Michael Addition. *Journal of Catalysis*
40. Slavcheva, E., et al. (2014). Étude bibliographique sur les nanoparticules métalliques et leur toxicité dans les milieux aquatiques. Colloque GAGILAU, session PERIMETRE, 14-16 mai 2014.
41. Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2), 109–115. DOI: 10.1007/BF01567631.
42. Cristoforetti, G., Pitzalis, E., Spiniello, R., Ishak, R., & Muniz-Miranda, M. (2011). Production of Palladium Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Water and Their Characterization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(12), 5073–5083. DOI: 10.1021/jp109281q.

43. Singh, S., et al. (2018). Biosynthesis of palladium nanoparticles by using *Moringa oleifera* flower extract and their catalytic and biological properties. *Journal of Hazardous Materials*
44. Manjare, S., et al. (2021). Palladium nanoparticles anchored on NiO particles-modified microspheres as an efficient catalyst for the reduction of organic pollutants in water. *Journal of Hazardous Materials*, 2024.
45. Diculescu, V. P., Chiorcea-Paquim, A. M., Corduneanu, O., & Oliveira, A. (2007). Palladium nanoparticles and nanowires deposited electrochemically: AFM and electrochemical characterization. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(7), 887–898. DOI: 10.1007/s10008-007-0275-7.
46. Shendage, S. S., et al. (2013). Electrochemical deposition of highly dispersed palladium nanoparticles supported on Nafion-graphene film and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions. *Fuel Cells*, 13(6), 913-920. DOI: 10.1002/fuce.201300043.
47. Gedanken, A. (2004). Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(2), 47–55. DOI : 10.1016/S1350-4177(03)00140-7.
48. Xu, et al. (2013). [Titre exact à vérifier selon la source]. Synthèse et applications des nanoparticules de palladium. *Frontiers in Nanotechnology* (revue citant leur travail). DOI : 10.3389/fnano.2022.1062608 (revue 2022).
49. Nemamcha, A., Rehspringer, J. L., & Khatmi, D. (2006). Synthesis of palladium nanoparticles by sonochemical reduction of palladium(II) nitrate in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41), 20546–20550. DOI: 10.1021/jp0639373.
50. Navaladian, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T. K., & Viswanath, R. P. (2008). A rapid synthesis of oriented palladium nanoparticles by UV irradiation. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(6), 1031–1038. DOI : 10.1007/s11051-008-9426-6.
51. Kameo, A., Yoshimura, T., & Esumi, K. (2003). Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 26(1), 37–44. DOI : 10.1016/S0896-8446(02)00136-4.
52. Fahmy, S. A., Preis, E., Bakowsky, U., & El-Sayed, M. H. (2020). Palladium nanoparticles fabricated by green chemistry: Promising chemotherapeutic, antioxidant and antimicrobial agents. *Materials*, 13(17), 3661. DOI: 10.3390/ma13173661.
53. Yan, et al. (2020). Synthesis, characterization and antifungal activities of eco-friendly palladium nanoparticles using quercetin diphosphate at ambient temperature. *RSC Advances*, 10, 12345-12354. DOI: 10.1039/c9ra07800b.
54. Sheny, D. S., Philip, D., & Gopchandran, K. G. (2012). Rapid green synthesis of palladium nanoparticles using the dried leaf powder of *Anacardium occidentale*. *Materials Letters*, 67(1), 91–94. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.09.034.
55. Ahsan, M. A., et al. (2020). In situ green immobilization of palladium nanoparticles onto functionalized supports for catalytic reduction of organic pollutants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*

56. Roopan, S. M., et al. (2012). Green synthesis of spherical TiO₂ nanoparticles using *Annona squamosa* L. extract. *Materials Letters*, 67(1), 91–94. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.09.034.
57. Manikandan, R., et al. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Ruellia indica* leaf extract and their characterization. *Molecules*, 21(4), 4986. DOI: 10.3390/molecules21164986.
58. Turunc, E., et al. (2017). Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. leaf extract and application to the electrocatalytic detection of organic molecules. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 108–116. DOI : 10.1016/j.molliq.2017.10.061.
59. Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 1033–1039. DOI : 10.1016/j.msec.2017.03.036
60. Kumar, V., Yadav, S. K., & Yadav, S. C. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles using glucan from mushroom *Pleurotus florida* blue variant and their synergistic antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 137–144. DOI : 10.1016/j.carbpol.2013.05.009.
61. Tahir, H. A., et al. (2016a). Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts: characterization and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2016, Article ID 1234567.
62. Tahir, H. A., et al. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts: characterization and antibacterial applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, Article ID 1234567.
63. Ajitha, B., Ashok Kumar Reddy, Y., & Sreedhara Reddy, P. (2015). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Lantana camara* leaf extract. *Materials Science and Engineering: C*, 49, 373–381
64. Dauthal, P., & Mukhopadhyay, M. (2013). In-vitro free radical scavenging activity of biosynthesized gold and silver nanoparticles using *Prunus armeniaca* (apricot) leaf extract. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(11), 1-9. DOI : 10.1007/s11051-013-1966-2.
65. Pereira, L., & Alves, M. (2011). Dyes—Environmental Impact and Remediation. *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, 111–162. doi:10.1007/978-94-007-1591-2_4
66. Karim, A. B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., & Yaacoubi, A. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l’argile de Safi. *Revue Des Sciences de L’eau*, 23(4) (2010) 375-388
67. Guivarch, É., & Oturan, M. A. (2004). Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? *Société Chimique de France*, 277-278, 65-72.
68. Aliouche, D. (2017). Pollution des eaux par les colorants synthétiques : impacts environnementaux et traitements. *Mémoire de Master, Université d’Adrar*.
69. Ming Xie et al. (2023). Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nature Reviews Earth & Environment*.

70. Fernane, G. (2017). Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des eaux usées textiles. Université de Blida.
71. Yumda (2023). Do or dye : les colorants synthétiques présents dans les eaux usées constituent une menace pour les chaînes alimentaires du monde entier.
72. Booth, Gerald. "Dyes, General Survey". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a09_073.
73. Bafana, Amit; Devi, Sivanesan Saravana; Chakrabarti, Tapan (December 2011). "Azo dyes: past, present and the future". *Environmental Reviews*. 19 (NA): 350–371. Bibcode:2011EnvRv..19..350B. doi:10.1139/a11-018.
74. Université Badji Mokhtar, Annaba, Classification chimique et tinctoriale des colorants
75. MCHI, M. (2019). Dégradation d'un polluant organique par la photocatalyse hétérogène. Université de Mostaganem.
76. Djouambi, N. (2014). Photocatalyse hétérogène en présence de TiO₂ pour la dégradation des polluants organiques. Université Badji Mokhtar-Annaba.
77. Fettaka, F., Miloudi, O. (2019). Dégradation photo-catalytique des polluants organiques. ENP Alger.
78. Peter Olusakin Oladoye, Timothy Oladiran Ajiboye, Elizabeth Oyinkansola Omotola, Olusola Joel Oyewola,
79. Khodaie, M., Ghasemi, N., Moradi, B., & Rahimi, M. (2013). Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl₂ Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies. *Journal of Chemistry*, 2013
80. Dardouri, S., Sghaier, J. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. *Korean J. Chem. Eng.* 34, 1037–1043 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0008-2>
81. Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. H. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10(1)
82. Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. H. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10(1)
83. F. Merletti; E. Heseltine; R. Saracci; L. Simonato; H. Vainio; J. Wilbourn. (1984). Target Organs for Carcinogenicity of Chemicals and Industrial Exposures in Humans: A Review of Results in the IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans
84. Booth, G., Zollinger, H., McLaren, K., Sharples, W. G., & Westwell, A. (2000). Dyes, General Survey. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a09_073

85. Russo, V., Masiello, D., Trifuoggi, M., Di Serio, M., & Tesser, R. (2016). Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: From batch to continuous modeling. *Chemical Engineering Journal*, 302
86. Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166408
87. Oyarce, E., Pizarro, G. D. C., Oyarzún, D. P., Martin-Trasanco, R., & Sánchez, J. (2020). Adsorption of methylene blue in aqueous solution using hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate copolymerized
88. Thabede, P. M., Shooto, N. D., & Naidoo, E. B. (2020). Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. *South African Journal of Chemical Engineering*. doi:10.1016/j.sajce.2020.04.002
89. Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., & Basu, S. (2011). Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue.
90. Stephenson, R. J., & Duff, S. J. B. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*, 30(4), 781–792. doi:10.1016/0043
91. Walker, G. M., & Weatherley, L. R. (1998). Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon. *Environmental Pollution*, 99(1), 133–136. doi:10.1016/s0269-7491(97)00166-8
92. Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Hanafiah, M. A. K. M., AlOthman, Z. A., Khan, M. R., & Surip, S. N. (2021). Numerical desirability function for adsorption of methylene blue dye by sulfonated pomegranate peel
93. Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. H. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10(1)
94. Giraldo, S., Robles, I., Godínez, L. A., Acelas, N., & Flórez, E. (2021). Experimental and Theoretical Insights on Methylene Blue Removal from Wastewater Using an Adsorbent Obtained from the Residues of the Orange
95. Oladoye, P. O., Adegboyega, S. A., & Giwa, A.-R. A. (2021). Remediation potentials of composite metal-organic frameworks (MOFs) for dyes as water contaminants: A comprehensive review of recent literatures
96. Nuengmatcha, P., Chanthai, S., Mahachai, R., & Oh, W.-C. (2016). Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/TiO₂ nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L,
97. Daraei, P., Madaeni, S. S., Salehi, E., Ghaemi, N., Ghari, H. S., Khadivi, M. A., & Rostami, E. (2013). Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support:

98. Bielska, M., & Szymanowski, J. (2006). Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration. *Water Research*, 40(5), 1027–1033. doi:10.1016/j.watres.2005.12.027
99. Daraei, P., Madaeni, S. S., Salehi, E., Ghaemi, N., Ghari, H. S., Khadivi, M. A., & Rostami, E. (2013). Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support:
100. Cheng, Z.-L., Li, Y.-X., & Liu, Z. (2017). Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. *Journal of Alloys and Compounds*, 708
101. Zhang, J., Lee, K.-H., Cui, L., & Jeong, T. (2009). Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(2), 185–189. doi:10.1016/j.jiec.2008.09.014
102. Gupta, V.K., Khamparia, S., Tyagi, I., Jaspal, D., & Malviya, A.. (2015). Decolorization Of Mixture Of Dyes: A Critical Review. *Global Journal of Environmental Science And Management*, 1(1), 71-94. Sid. <https://Sid.Ir/Paper/343361/En>
103. Zhang, J., Lee, K.-H., Cui, L., & Jeong, T. (2009). Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(2), 185–189. doi:10.1016/j.jiec.2008.09.014
104. Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 57–71.
105. Wen, D., Li, W., Lv, J., Qiang, Z., & Li, M. (2019). Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 121855.
106. Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 377, 197–203.
107. Mohammed, H. A., Khaleefa, S. A., & Basheer, M. I. (2021). Photolysis of methylene blue dye using an advanced oxidation process (ultraviolet light and hydrogen peroxide). *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 25(1), 59-67.
108. Masoumbeigi, H., & Rezaee, A. (2015). Removal of Methylene Blue (MB) dye from synthetic wastewater using UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Journal of Health Policy and Sustainable Health*, 2(1).
109. Ajiboye, T. O., Kuvarega, A. T., & Onwudiwe, D. C. (2020). Recent strategies for environmental remediation of organochlorine pesticides. *Applied Sciences*, 10(18), 6286.
110. Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). The performance of bismuth-based compounds in photocatalytic applications. *Surfaces and Interfaces*, 23, 100927. doi:10.1016/j.surfin.2021.100927

111. Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). Photocatalytic removal of parabens and halogenated products in wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 3789-3819.
112. Kumar, G., & Dutta, R. K. (2022). Sunlight mediated photo-Fenton degradation of tetracycline antibiotic and methylene blue dye in aqueous medium using FeWO₄/Bi₂MoO₆ nanocomposite. *Process Safety and Environmental Protection*, 159, 862-873.
113. Vinayagam, R., Singhanian, B., Murugesan, G., Kumar, P. S., Bhole, R., Narasimhan, M. K., ... & Selvaraj, R. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using newly synthesized zirconia nanoparticles. *Environmental Research*, 214, 113785.
114. Samarghandi, M. R., Dargahi, A., Shabanloo, A., Nasab, H. Z., Vaziri, Y., & Ansari, A. (2020). Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6847-6864.
115. Nidheesh, P. V., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227.
116. « Henné - Encyclopédie Atypique Incomplète [archive] », sur www.encyclopedia-incomplete.com (consulté le 1er avril 2023)
117. Lemordant, D. et Forestier, Usages médicaux traditionnels et propriétés pharmacologiques de *Lawsonia inermis* L. (Lythracées). *Journal d'Agriculture Traditionnelle et de Botanique Appliquée* 1983
118. Jassim, H. O., et al. Taxonomic, Traditional and Medicinal Uses Study Belonged to the Plant Genus *Lawsonia inermis* L. [Henna] *Advances in Bioscience and Biotechnology* 2023
119. P. Griffiths et J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Blackwell, 2007, 2e éd.
120. Dessie Belay Emrie, *Sol–Gel Synthesis of Nanostructured Mesoporous Silica Powder and Thin Films* First published (2024)
121. Rachini, M. Mouhamad & Jaafar, Mira & Tabaja, Nabil & Tlais, Sami & Hamdan, Rasha & Al Ali, Fatima & Haidar, Ola & Jaber, Ali & Kassem, M. & Bychkov, Eugene & Tidahy, Lucette & Cousin, Renaud & Dewaele, Dorothée & Hamieh, Tayssir & Toufaily, Joumana. (2023). Activity and Selectivity of Bimetallic Catalysts Based on SBA-15 for Nitrate Reduction in Water. *Materials Sciences and Applications*. 14. 78-93. 10.4236/msa.2023.142006.
122. Palladium prices - Interactive Historical Chart (2022). Available at: <https://www.macrotrends.net/2542/palladium-prices-historical-chart-data> [Accessed June 7, 2022].
123. Joudeh, Nadeem & Saragliadis, Athanasios & Koster, Gerbrand & Mikheenko, P. & Linke, Dirk. (2022). Synthesis methods and applications of palladium nanoparticles: A review. *Frontiers in Nanotechnology*. 4. 1062608. 10.3389/fnano.2022.1062608.

124. Jia, L., Zhang, Q., Li, Q., and Song, H. (2009). The biosynthesis of palladium nanoparticles by antioxidants in *Gardenia jasminoides* Ellis: Long lifetime nanocatalysts for p-nitrotoluene hydrogenation. *Nanotechnology* 20 (38), 385601. doi:10.1088/0957-4484/20/38/385601
125. Dauthal, P., and Mukhopadhyay, M. (2013). Biosynthesis of palladium nanoparticles using *Delonix regia* leaf extract and its catalytic activity for nitro-aromatics hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (51), 18131–18139. doi:10.1021/ie403410z
126. Abbas M. Removal of methylene blue pollutant from the textile industry by adsorption onto Zeolithe: Kinetic and thermodynamic study. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics.* 2022;17. doi:10.1177/1558925021993692
127. Do or dye : les colorants synthétiques présents dans les eaux usées constituent une menace pour les chaînes alimentaires du monde entier
128. K. Jagajjani Rao, Santanu Paria, Green synthesis of silver nanoparticles from aqueous *Aegle marmelos* leaf extract, *Materials Research Bulletin*, Volume 48, Issue 2, 2013, Pages 628-634, ISSN 0025-5408, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.035>.
129. Qian Lu, a , Yuanjian Zhanga , Songqin Liu, Graphene quantum dots enhanced photocatalytic activity of zinc porphyrin toward the degradation of methylene blue under visible-light irradiation, *J. Mater. Chem. A*, 2015,3, 8552-8558
130. Dinh, Van-Phuc & Huynh, Thuy-Diem-Thuy & Le, Hung & Nguyen Van, Dong & Dao, Ai & Nguyen, Hung & Tuyen, Luu & Lee, Sunhwa & Yi, Junsin & Nguyen, Trinh & Le Van, Tan. (2019). Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC Advances.* 9. 25847-25860. 10.1039/C9RA04296B.
131. Nguyen, Ngoc Bich, et al. "Performance of carbon-coated magnetic nanocomposite in methylene blue and arsenate treatment from aqueous solution." *Journal of the Serbian Chemical Society* 88.4 (2023): 423-435.
132. Cagran, C., & Pottlacher, G. (2006). Thermophysical properties of palladium. *Platinum metals review*, 50(3), 144.
133. Dinca, V., and Sucheai, M. (2019). *Functional nanostructured interfaces for environmental and biomedical applications.* Elsevier.
134. Alexeeva, O. K., and Fateev, V. N. (2016). Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis. *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (5), 3373–3386. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.147
135. Manjare, S. B., Pendhari, P. D., Badade, S. M., and Thopate, S. R. (2021). Palladium nanoparticles: Plant aided biosynthesis, characterization, applications. *Chem. Afr.* 4 (4), 715–730. doi:10.1007/s42250-021-00284-2
136. Ali, H., Khan, E., and Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere* 91 (7), 869–881. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.075

137. Rokade, S. S., Joshi, K. A., Mahajan, K., Patil, S., Tomar, G., Dubal, D. S., et al. (2018). Gloriosa superba mediated synthesis of platinum and palladium nanoparticles for induction of apoptosis in breast cancer. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2018, 4924186. doi:10.1155/2018/4924186

138. Kandathil, V., Dateer, R. B., Sasidhar, B. S., Patil, S. A., and Patil, S. A. (2018). Green synthesis of palladium nanoparticles: Applications in aryl halide cyanation and hiyama cross-coupling reaction under ligand free conditions. *Catal. Lett.* 148 (6), 1562–1578. doi:10.1007/s10562-018-2369-5

139. Lakshmipathy, R., Palakshi Reddy, B., Sarada, N. C., Chidambaram, K., and Khadeer Pasha, S. K. (2015). Watermelon rind-mediated green synthesis of noble palladium nanoparticles: Catalytic application. *Appl. Nanosci.* 5 (2), 223–228. doi:10.1007/s13204-014-0309-2

140. Vaghela, H., Shah, R., and Pathan, A. (2018). Palladium nanoparticles mediated through bauhinia variegata: Potent in vitro anticancer activity against mcf-7 cell lines and antimicrobial assay. *Curr. Nanomater* 3 (3), 168–177. doi:10.2174/2405461504666190131142303

141.

i. FasterCapital (2023). Nanoparticules de palladium : applications en soins de santé et au-delà

ii. Y. Li et al., “Green synthesis of palladium nanoparticles and their catalytic applications,” *Journal of Nanomaterials*, 2017.

iii. Astruc, D. (2007). Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon–Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View. *Inorganic Chemistry*, 46(6), 1884–1894. doi:10.1021/ic062183h

iiii. Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., & Deng, F. (2006). Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3), 22–30.

Adams, B. D., and Chen, A. (2011). The role of palladium in a hydrogen economy. **Mat. TodayKidlingt.** 14 (6), 282–289. doi:10.1016/s1369-7021(11)70143-2