

الجمهورية الديمقراطية الجزائرية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université-Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de Génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des procédés  
Domaine : Technologie  
Filière : Génie mécanique  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux  
Thème :

**Synthèse verte des nano-composites Sépiolite/  
Palladium. Application à la dégradation du Bleu de  
méthylène**

**Présenté Par :**

- 1) Driza Merouane.
- 2) Brahim Aya.

**Devant le jury composé de :**

RAMDANI Nassima	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent ) Présidente
BELDJILALI Mohamed	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent ) Examineur
BOUSSALAM Smail	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent ) Encadrant

*Année Universitaire : 2024/2025*

# Remerciements

- Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Monsieur le professeur Boussalem smail**,

Notre encadrant, pour son accompagnement constant, ses conseils éclairés et son soutien académique tout au long de la réalisation de ce travail. Sa disponibilité et sa bienveillance ont été d'une grande importance dans l'aboutissement de ce projet.

- Nos remerciements les plus sincères vont également à **Monsieur Amine Benouali**,

Doctorant, dont l'implication, l'écoute et l'aide précieuse ont largement contribué à la réussite de ce mémoire. Présent dans les moments les plus difficiles, il a su nous orienter, nous encourager et nous soutenir avec un professionnalisme et un dévouement remarquables. Qu'il trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance.

- Nous adressons aussi nos vifs remerciements à **Madame Amel belkadi**,

Doctorante, pour son appui et sa contribution significative dans le cadre de nos recherches et du développement de ce travail. Son engagement et sa collaboration ont eu un impact positif indéniable.

- Enfin, à toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont soutenus, motivés ou encouragés durant ce parcours, nous exprimons notre profonde reconnaissance.

# DÉDICACE

➤ À moi,

Âme vaillante, ayant marché entre doutes et espoirs,

Veillé, persévéré, et transformé l'épreuve en victoire.

Que ce travail soit le reflet d'un combat silencieux et d'un rêve accompli.

➤ À ma mère « **Fatima** »,

Douce lumière de mes jours sombres,

Toi dont l'amour est un refuge, et la prière, une force.

Ce diplôme est le fruit de ton dévouement, une fleur née de ta tendresse.

➤ À mon père « **Slimane** »,

Toi qui m'as appris que la volonté ouvre toutes les voies.

➤ A mon frère « **Mohamed** »,

Meilleur guide de mes pas.

➤ À mon équipe de travail « **Marquet hadja Rahmouna** »,

Merci pour votre compréhension durant mes moments de pression et de confusion.

Votre soutien et vos encouragements m'ont été d'un grand secours.

➤ Une pensée particulière à Monsieur « **Chenafi Nouredine** »,

Pour sa bienveillance et sa confiance.

« **Aya** »

# DÉDICACE

J'offre ce travail à :

- A La personne la plus proche de mon âme et cœur, Ma Chère mère "Yamina" laquelle a sacrifié sa vie pour me soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et ambitions.
- A mon cher frère "Zakaria" et ma chère sœur "Dounia"
- A toute la promotion en master 2 génie des procédés et des matériaux

**« Merouane »**

# Sommaire

REMERCEMENTS

DÉDICACE

DÉDICACE

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE ..... 2

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

Introduction ..... 5

I.1. Définition des nano-composites : ..... 6

I.2. Propriétés des Nano-composites : ..... 6

a. Caractéristiques mécaniques : ..... 6

b. Caractéristiques thermiques : ..... 7

c. Caractéristiques électriques : ..... 7

d. Caractéristiques de barrière : ..... 7

e. Caractéristiques optiques : ..... 7

I.3. Types de Nano-composites : ..... 7

I.3.1. La nature de la matrice : ..... 7

I.3.2. La nature des renforts ..... 8

II.4. Application des nano-composites : ..... 8

a. Énergie : ..... 9

b. Biomédecine : ..... 9

c. Électronique : ..... 10

d. Environnemental : ..... 10

I.5. Les méthodes de synthèses de nano-composites ..... 11

a. Méthodes physique : ..... 11

b. Méthodes chimiques ..... 11

## ***Sommaire***

---

---

c. Méthodes biologique .....	11
I.6. Les nanoparticules de palladium .....	<b>12</b>
I.6.1. Définition .....	12
I.6.2. Les propriétés des Pd NPs .....	12
I.7. La sépiolite.....	<b>13</b>
I.7.1. Définition .....	13
I.7.2. Propriétés principales de la sépiolite .....	14
I.7.3. Avantages de l'utilisation de la sépiolite comme support :.....	14
I.7.4. avantages de Palladium/sépiolite.....	15
I.8. Les colorants .....	<b>16</b>
I.8.1. Bleu de Méthylène : .....	<b>16</b>
I.8.2. Propriétés physico-chimique: .....	17
I.8.3. Mécanismes de dégradation du bleu de méthylène : .....	<b>17</b>
I.8.4. Impact environnemental du bleu de méthylène en Algérie .....	<b>20</b>
I.9. Lawsonia inermis.....	<b>20</b>
I.9.1. Définition .....	20
I.9.2. Constituants chimiques : .....	21
I.9.3. Caractéristiques botaniques : .....	22

## ***Chapitre II : Matériels et méthodes***

Introduction .....	<b>24</b>
II.1. Matériels et méthodes .....	<b>24</b>
II.2. Extraction de la plante .....	24
II.3. La Synthèse verte des nano-composites Pd-sépiolite .....	25
II.4. Etude de la dégradation des colorants.....	<b>25</b>
II.5. Les différents Techniques de caractérisation des nano-composites.....	<b>26</b>
II.5.1. La spectroscopie UV-Visible : .....	26
II.5.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	27
II.5.3. Diffraction des rayons X (DRX) : .....	29
II.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	31
II.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) : .....	32
II.5.6. la spectroscopie des électrons photoélectriques(XPS) : .....	33
II.5.7. La microscopie électronique en transmission(MET) : .....	34

## ***Chapitre III : Résultats et discussion***

Introduction .....	<b>37</b>
III.1.Caractérisations des matériaux de départ utilisés .....	<b>37</b>
III.1.1.1 Caractérisation par FT-IR .....	37
III.2. Mécanisme de photocatalyse de bleu de méthylène par les nanoparticules de pd/sep :	39
III.3. Etude de la dégradation de BM.....	40
III.4. Test photocatalyse .....	40
III.5. Les effets affectant sur la dégradation de bleu de méthylène : .....	41
III.5.1. Effet de la masse :.....	41
III.5.2. Effet de concentration de bleu de méthylène :.....	42
III.5.3. Effet de l'intensité : .....	43
III.6. Etude comparative .....	<b>44</b>
Conclusion .....	45
CONCLUSION GENERALE .....	<b>47</b>
Référence : .....	<b>49</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>TABLEAU 1</b>	Les propriétés des Pd NPs	12
<b>TABLEAU2</b>	Les propriétés physico-chimiques	17
<b>TABLEAU 3</b>	Paramètres d'études	26
<b>TABLEAU 4</b>	les différents paramètres étudiés à savoir ; différentes masses de catalyseur, le temps de la réaction, et la concentration de BM.	44

### Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	les nano-composites	6
Figure 2	présenter le Palladium	12
Figure 3	La sépiolite	13
Figure 4	Les différents couleurs organiques	16
Figure 5	Mécanisme de processus photo-catalytique	19
Figure 6	Lawsonia inermis	23
Figure 7	Les synthèses vertes des nano-composites pd-sépiolite	25
Figure 8	Une spectroscopie UV-visible	27
Figure 9	Schéma de principe de spectroscopie UV-visibles	27
Figure 10	Un spectrophotomètre infrarouge	28
Figure 11	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à transformée de fourrier	29
Figure 12	Image de diffraction des rayons x	29
Figure 13	Un Schéma de principe de diffraction des rayons x	30
Figure 14	Images de la microscopie électronique à balayage	31
Figure 15	Un Schéma de la microscopie électronique à balayage	31
Figure 16	Image de l'analyse thermogravimétrique	32
Figure 17	Schéma de principe d'analyse thermogravimétrique	33
Figure 18	Images de la spectroscopie des électrons photoélectriques	33
Figure 19	Schéma de principe de la spectroscopie des électrons photoélectriques	34
Figure 20	Image de la microscopie électronique en transmission (MET)	34

## *Liste des figures*

---

---

<b>Figure 21</b>	Schéma de la microscopie électronique en transmission (MET)	35
<b>Figure 22</b>	Le spectre FTIR de la sépiolite et Palladium/sépiolite	38
<b>Figure 23</b>	Mécanisme de photo-catalyse de BM par les nanoparticules Pd/sep	39
<b>Figure 24</b>	La photo représenter la différence entre les tubes	40
<b>Figure 25</b>	Teste de photo dégradation de bleu méthylène par l'intensité de lampe UV(a), sépiolite(b) et nano-composites Pd-sep(c)	41
<b>Figure 26</b>	Représenter l'effet des différentes masses (a) (b) et (c)	42
<b>Figure 27</b>	Représenter l'effet des différentes concentrations	43
<b>Figure 28</b>	Représenter l'effet des différentes intensités de lampe	44



# **Introduction générale**

### **INTRODUCTION GENERALE :**

L'origine du terme « nano » est le mot grec « Nanos » qui signifie « nain » et qui caractérise l'échelle. Un nanomètre est une partie d'un milliard, donc un nanomètre mesure  $10^{-9}$  mètres environ la longueur de trois atomes côte à côte. Les nanomatériaux sont des matériaux dont un ou plusieurs composants ont au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm qu'ils comprennent les nanoparticules, les nano-fibres, les nanotubes, les matériaux composites et les surfaces nano-structurées. Le terme « nanotechnologie » a été défini pour la première fois par l'université de Norio Taniguchi, dans un article de 1974, décrit la « nanotechnologie » comme la transformation de la séparation, de la consolidation et du contrôle des particules nanométriques. La nanotechnologie est donc une technologie mise en œuvre à l'échelle nanométrique et présente dans des applications concrètes. Les propriétés physiques et... Les fonctionnalités uniques des nanoparticules peuvent être exploitées pour les applications suivantes qui ont rentables à la société. Les nanosciences sont un domaine scientifique moderne bien connu qui cela implique l'étude des propriétés de base d'un objet à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m). [1]

Le palladium (Pd) est un métal rare et précieux appartenant au groupe des éléments du platine. largement utilisées dans les secteurs de l'électronique, de l'ingénierie et de la biomédecine. les nanoparticules de palladium offrent la possibilité d'être des catalyseurs plus efficaces en raison de leur rapport surface/volume élevé et de leur énergie de surface élevée.[2]

La sépiolite est un silicate magnésien appartenant au groupe des phyllosilicate. Sa structure physico-chimique lui confère des propriétés particulières : porosité et aire spécifique très élevées, forte capacité d'absorption, faible capacité ionique et haute stabilité thermique.[3]

Nous avons opté pour le bleu de méthylène comme un colorant modèle dans la biosynthèse des nano-composite sépiolite-palladium, car il présente plusieurs atouts. Il permet d'évaluer l'efficacité catalytique du matériau (notamment pour sa réduction ou sa dégradation), il facilite l'étude des capacités d'adsorption de la sépiolite, et son suivi est simple grâce à la spectroscopie UV-Visible. De plus, il joue le rôle de polluant modèle, ce qui en fait un bon indicateur lors des tests de décontamination ou de biodégradation.[4]

## *Introduction générale*

---

L'objet de notre travail consiste à synthétiser et caractériser des nanoparticules Sépiolite-palladium par le procédé de chimie verte en utilisant l'extrait de la plante (*Lawsonia inermis*) suivi par des caractérisations par diffraction des rayons X, FT-IR et UV-visible....., puis étudier leur application dans le domaine de purification et le traitement des colorants organiques tels que le colorant de bleu de méthylène.

Ce travail est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre : On va donner la description et généralité de nanoparticules ou recherche bibliographique touchant les principales propriétés de nanoparticules.
- Le deuxième chapitre : On va présenter la plante entièrement consacrée à différentes techniques de caractérisations structurales et physiques de nos échantillons. Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X (DRX), et l'ultraviolet UV-VIS.....
- Le dernier chapitre: est réservé sur la discussion des résultats.



**Chapitre I :**  
*Etude bibliographique*

**Introduction :**

Les nano-composites représentent une catégorie innovante de matériaux composites où l'une des phases a une taille nanométrique, généralement inférieure à 100 nanomètres. Ces matériaux combinent les caractéristiques propres à la matrice continue (polymère, métal ou céramique) avec les propriétés distinctives des renforts de dimension nanométrique, ce qui permet d'atteindre des performances supérieures aux composites traditionnels. [5]

À l'échelle du nanomètre, les matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques différentes de celles liées à l'échelle macroscopique. Notamment, l'augmentation notable de la surface spécifique des charges à l'échelle nanométrique favorise une interaction accrue entre le matériau matriciel et le renforcement. Cela pourrait significativement améliorer des caractéristiques telles que la rigidité, la résistance mécanique, la conductivité thermique, la stabilité thermique ainsi que les propriétés barrières. [6]

Par ailleurs, la capacité de modifier la surface des nanoparticules offre la possibilité d'affiner les interactions à l'interface, ce qui ouvre la voie à la création de matériaux ayant plusieurs fonctions.

La perspective de créer des matériaux qui offrent un équilibre optimal entre légèreté, résistance et fonctionnalité a suscité un vif intérêt scientifique et industriel pour les nano-composites. Ces substances ont des usages dans plusieurs secteurs clés, y compris l'aéronautique, l'automobile, l'emballage, l'électronique, l'énergie et la biomédecine.[7]

L'importance de la recherche sur leur conception, leur caractérisation et leur modélisation est accentuée par leur capacité à répondre aux exigences contemporaines en matière d'environnement, d'économie et de technologie.

**I.1. Définition des nano-composites :**

Un nano-composite est un matériau composite à plusieurs phases, dont l'une d'elles possède des dimensions inférieures à 100 nm. [8]

En termes pratiques, cela implique l'intégration de renforts nanométriques (tels que des nanoparticules, des nanotubes, des nanosheets, etc.) dans une matrice continue (qu'elle soit en polymère, en métal ou en céramique).[9]

Cette architecture spécifique confère au matériau des caractéristiques mécaniques, thermiques, électriques et de barrière largement supérieures à celles des composites classiques.[10]



**Figure 1** : les nano-composites.[11]

**I.2. Propriétés des Nano-composites :**

Les nano-composites possèdent des caractéristiques extraordinaires découlant de l'incorporation de phases à l'échelle nanométrique au sein d'une matrice.

**a. Caractéristiques mécaniques :**

L'incorporation de charges à l'échelle nanométrique améliore considérablement la résistance à la traction, la rigidité, l'impact et la ténacité.

**b. Caractéristiques thermiques :**

les nano-composites présentent une stabilité thermique supérieure, une plus grande résistance à la décomposition thermique et, dans certaines situations, des caractéristiques résistant au feu.[12]

**c. Caractéristiques électriques :**

L'incorporation de nanomatériaux conducteurs (comme les nanotubes de carbone ou le graphène) autorise une amélioration de la conductivité électrique de la matrice qui était au départ isolante.[13]

**d. Caractéristiques de barrière :**

L'augmentation de la résistance à l'infiltration des gaz et des liquides est associée à la grande tortuosité générée par les nanoparticules dispersées.[6]

**e. Caractéristiques optiques :**

il est possible que certains nano-composites soient transparents ou possèdent des attributs optiques particuliers, tels que le contrôle de l'absorption ou la réflexion de la lumière.[5]

**I.3. Types de Nano-composites :**

Les nano-composites peuvent être classés selon deux grands critères :

**I.3.1. La nature de la matrice :****a. Nano-composites polymères :**

Ce sont les plus analysés et exploités. La matrice est un polymère (qu'il soit thermoplastique ou thermodurcissable) qui est renforcé grâce à des nanoparticules.

- Exemples : Argile/polyamide, graphène/époxy.
- Bénéfices : Amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et barrières.[12]

**b. Nano-composites métalliques :**

Composites à base de nanomatériaux métalliques .Il s'agit de matrices métalliques (telles que l'Al, le Mg, le Cu) intégrant des renforts de taille nanométrique.

- Exemples : Aluminium renforcé par de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Cu/ SiC.

- Bénéfices : Amélioration de la robustesse mécanique, de la dureté et de la stabilité thermique.[14]

**c. Nano-composites céramiques :**

La matrice est une céramique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) renforcée par des phases de taille nanométrique.

- Exemples :  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{graphène}$ .
- Bénéfices : renforcement de la ténacité, de la résistance aux fissures et des caractéristiques thermiques.[15]

**I.3.2. La nature des renforts****a. Particules sphériques :**

Des nanoparticules isotropes de silice ( $\text{SiO}_2$ ), de titane ( $\text{TiO}_2$ ), de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et d'autres matériaux.

- Conséquence : Amélioration uniforme des caractéristiques mécaniques et thermiques .[5]

**b. Nanotubes et nanofibres :**

Nanotubes de carbone (CNTs), dotés d'une conductivité élevée et d'une résistance mécanique remarquable. Polymères ou céramiques sous forme de nanofibres.

- Effet : amélioration significative de la conductivité électrique et thermique, accompagnée d'un renforcement mécanique.[13]

**c. Nano-lamelles (nanosheets) :**

Des couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, comme les argiles (montmorillonite) ou les feuilles de graphène.

- Effet : L'amélioration significative des caractéristiques barrières et mécaniques est due à la grande surface spécifique.[6]

**II.4. Application des nano-composites :**

Les nano-composites se distinguent par des performances exceptionnelles dues à l'association de phases à l'échelle nanométrique. Ils sont indispensables dans divers secteurs stratégiques

tels que : la purification de l'eau, de l'air et des sols, le stockage et la transformation d'énergie, la médecine (libération contrôlée, imagerie médicale, capteurs), les matériaux de construction et les appareils électroniques flexibles. Ces utilisations sont appuyées par une vaste production scientifique et plusieurs thèses récentes. [16]

Ils doivent leur réussite à divers mécanismes (adsorption, photo catalyse, conduction ionique/électronique, interactions biochimiques, renforcement mécanique), qui sont constamment optimisés.[17]

#### **a. Énergie :**

Dans le secteur énergétique, les nano-composites améliorent les systèmes de conversion et de stockage. Ils sont incorporés dans les électrodes de batteries Li-ion, de super-condensateurs, ainsi que dans des systèmes de conversion (tels que les cellules photovoltaïques, les piles à combustible, etc.). L'emploi de nano-composites dans les batteries lithium-ion (comme les électrodes carbone/oxyde, polymère/oxyde ou à base de silicium) favorise une augmentation de la conductivité électrique, de la stabilité structurale et de la capacité de stockage, tout en optimisant l'efficacité de charge/décharge.[18]

Par ailleurs, dans les super-condensateurs, l'incorporation de nano-fillers conducteurs (tels que le graphène, les nanotubes ou les oxydes) dans des polymères ou des carbones actifs améliore la capacité et la longévité de l'appareil. Selon des chercheurs, les nano-composites diélectriques (composés de polymères et de nanoparticules diélectriques) sont par exemple utilisés dans des condensateurs de haute qualité pour la transmission électrique ou dans les véhicules électriques. [19]

#### **b. Biomédecine :**

En biomédecine, les nano-composites prennent de plus en plus d'importance grâce à leurs caractéristiques mécaniques et biologiques personnalisées. En particulier, les nanomatériaux à base de carbone (comme les nanotubes, le graphène et les points quantiques) sont étudiés pour leur potentiel dans la bio sensibilisation, l'administration ciblée de médicaments et l'ingénierie des tissus. [20]

L'intégration de bio-polymères tels que le chitosane, l'alginate ou la cellulose dans des hydrogels nano-composites améliore leur solidité mécanique et leur compatibilité biologique, tout en offrant la possibilité de contrôler la diffusion de substances actives. Ces hydrogels

nano-composites « intelligents » sont donc envisagés pour des applications en ingénierie tissulaire, en cicatrisation de plaies et en libération contrôlée de médicaments.[5]

**c. Électronique :**

Dans le domaine de l'électronique, on utilise les nano-composites pour concevoir des composants plus performants et adaptables. Par exemple, des hydrogels conducteurs nano-composites combinant un polymère hydraté et des nanoparticules (de carbone, métalliques ou 2D) ont été élaborés pour des capteurs flexibles à porter. Ces nano-composites conducteurs, dotés d'une élasticité améliorée et de caractéristiques mécaniques et électriques de premier ordre, sont parfaitement adaptés aux appareils électroniques « portables » tels que les claviers souples ou les biocapteurs flexibles. [21]

**d. Environnemental :**

Dans le domaine de l'environnement, les nano-composites sont principalement étudiés pour le traitement des eaux et des pollutions. On les emploie principalement pour décomposer ou adsorber les polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Par exemple, l'emploi de nano-composites dans des procédés photo-catalytiques a prouvé son efficacité pour la dégradation de divers micropolluants. Un examen récent met en évidence l'utilisation de nano-composites pour la décomposition de divers polluants organiques (comme les colorants, pesticides, antibiotiques, composés phénoliques, etc.) grâce à la photo-catalyse intégrée.[22]

De plus, les nano-composites contenant des particules métalliques ou du carbone possèdent des surfaces d'adsorption considérables, ce qui leur permet de capturer les métaux lourds et autres substances toxiques. Par exemple, Damiri et ses collaborateurs indiquent que des membranes nano-composites adsorbants (composées de charges carbonées et d'oxydes métalliques dans un polymère) éliminent efficacement les ions métalliques contaminants grâce à leur réactivité élevée et leur grande surface spécifique.[23]

La nanotechnologie propose des approches innovantes pour l'épuration de l'eau : les nano-composites personnalisés autorisent la focalisation sur l'adsorption ou la décomposition de polluants spécifiques. [24]

**I.5. Les méthodes de synthèses des nano-composites :****a. Méthodes physiques :**

Les techniques physiques de fabrication de nano-composites s'appuient sur une méthode « top-down » : on commence avec un matériau massif que l'on réduit jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique. Ces techniques requièrent souvent de considérables quantités d'énergie et de matériel (thermique, faisceaux d'ions ou de particules, haute pression...) pour fragmenter ou déposer la substance (par exemple ablation laser, broyage mécanique, dépôt en phase vapeur). Le procédé physique fait appel à des phénomènes mécaniques ou thermiques pour générer des nanoparticules à partir d'un matériau en vrac.[25]

**b. Méthodes chimiques :**

Les techniques chimiques adoptent une stratégie qualifiée de « bottom-up », qui consiste à construire des nanostructures à partir d'éléments plus petits tels que les atomes, les ions ou les molécules. Dans ces méthodes, on provoque une réaction de précurseurs chimiques en solution ou en phase gazeuse pour favoriser la croissance des nanoparticules. Cette méthode ascendante est caractérisée par des réactions comme la condensation (sol-gel), la précipitation, la synthèse hydrothermale et la polymérisation in situ, entre autres. Le principal atout réside dans la précision de gestion de la taille et de la composition des particules, ainsi qu'une application généralement plus délicate comparée aux méthodes physiques.[25]

**c. Méthodes biologiques :**

Les approches biologiques, communément désignées sous le terme de « synthèse verte », utilisent des êtres vivants (tels que les plantes, les champignons, les algues, les bactéries...) ou leurs dérivés pour la fabrication de nanoparticules. Au lieu d'opter pour des agents chimiques non contaminés, on se sert des métabolites biologiques de ces organismes qui transforment les ions métalliques en nanoparticules. Cette méthode écologique aide à réduire l'utilisation de substances nocives et la consommation d'énergie.

Par exemple, les extraits aqueux de feuilles peuvent servir d'agents réducteurs/stabilisants pour produire des nanoparticules dans un environnement plus sûr. En bref, la synthèse verte vise à « biomimétiser » le processus de production de nanomatériaux dans l'optique d'améliorer sa durabilité et sa viabilité écologique. [26]

## I.6. Les nanoparticules de palladium :

### I.6.1. Définition :

Les nanoparticules de palladium sont des particules métalliques d'une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm. Elles présentent un rapport surface/volume très élevé et des effets quantitatifs.[27]

Palladium est rare et appartient au groupe des métaux appelés platine et est généralement utilisé en catalyse. Il devient particulièrement recherché sous forme de nanoparticules en raison de ses caractéristiques de surface et de ses activités catalytiques accumulées. Habituellement utilisé en catalyse, le palladium ( $Z = 46$ ) est un métal rare appartenant au groupe des platines. Sous forme de nanoparticules, il est particulièrement recherché en raison de ses caractéristiques de surface et de ses activités catalytiques accumulées.[28]



Figure 2 : présenter le Palladium

### I.6.2. Les propriétés des Pd NPs :

Propriété	Description
<b>surface spécifique élevée</b>	d'obtenir des sites plus actifs pour les réactions catalytiques (hydrogénation, couplages CC , dégradation des polluants , etc.).[29]
<b>Stabilité chimique &amp; thermique</b>	Leur résistance à l'oxydation et aux hautes températures permet leur utilisation dans des environnements difficiles (photo-thermie, procédés $H_2$ , réacteurs).[30]
<b>Propriétés électroniques, plasmoniques et optiques</b>	Effets plasmoniques pour la détection ( capteurs optiques ), réponse spectroscopique contrôlable basée sur la forme et la taille (cubes, sphères, nano-bâtonnets, etc.) et comportements électroniques modifiables

	.[29]
<b>Haute activité catalytique</b>	Catalyseur de choix pour réactions organiques (Heck, hydrogénation), traitement des eaux, transformation de polluants.[30]
<b>Stockage &amp; détection de l'hydrogène</b>	à des applications dans les détecteurs de gaz et l'économie de l'hydrogène. (Absorption réversible de H <sub>2</sub> ). [25]
<b>Formabilité &amp; dispersion</b>	L'immobilisation sur des supports (oxydes, silice, carbone, etc.) et la synthèse sous diverses formes (nanobelts, nanofils, nanofleurs) sont utilisées pour éviter l'agglomération et faciliter la récupération et le recyclage des catalyseurs. [29]
<b>Activité biologiques</b>	sur les bactéries (y compris S. aureus et E. coli), propriétés anticancéreuses et propriétés photo-thermiques dans les nouvelles thérapies. [25]

**Tableau 1** : Les propriétés des Pd NPs.

## I.7. La sépiolite

### I.7.1. Définition :

Une fibre de phyllosilicate de magnésium hydraté qui a une structure de canal qui facilite l'adsorption moléculaire.

La formule chimique générale est  $Mg_8(Si_{12}O_{30})(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8 H_2O$ .

Elle se forme principalement dans des milieux sédimentaires évaporitiques riches en magnésium et à pH alcalin, comme les bassins lacustres salés.[31]



**Figure 3** : le Sépiolite. [32]

**I.7.2. Propriétés principales de la sépiolite :**

- **Structure cristalline** : fibreuse, avec des canaux parallèles aux chaînes silicatées.
- **Surface spécifique** : élevée (entre 200 et 300 m<sup>2</sup>/g, selon le traitement thermique).
- **Capacité d'adsorption** : est exceptionnelle pour l'eau, les huiles, les gaz et autres ions métalliques.
- **Propriétés rhéologiques** : forme des gels thixotropes en suspension aqueuse à faible concentration.
- **Résistance thermique** : reste stable jusqu'à environ 500–700 °C avant de sécher complètement.
- **Compatibilité chimique** : sensible aux environnements acides, mais assez stable en milieu alcalin. [33]

**I.7.3. Avantages de l'utilisation de la sépiolite comme support :**

La sépiolite une fibre d'argile de magnésium qui offre de nombreux avantages lorsqu'elle est utilisée comme matériau de support pour une variété d'applications (catalyse, adsorption, biotechnologie, etc.)

- **Grande surface particulière :**

Avec sa structure poreuse et ses larges canaux ( $3,7 \times 10,6 \text{ \AA}$ ), la sépiolite offre une grande surface spécifique (jusqu'à 300 m<sup>2</sup> /g), ce qui favorise l'adsorption des molécules et le dépôt d'agents actifs .[34]

- **Capacité d'adsorption élevée :**

La sépiolite adsorbe efficacement les cations métalliques, les huiles, les polluants organiques, etc. grâce à son réseau poreux et à ses caractéristiques de surface. Ceci explique son utilisation répandue dans le traitement et la décontamination des eaux .[35]

- **Facilité de modification chimique :**

structure permet des altérations de surface (fonctionnalisation par des acides, des agents organiques , etc.) pour modifier ses propriétés en fonction de l' usage prévu (hydrophile, hydrophobe, catalysé).[36]

- **propriétés mécaniques et thermiques remarquables :**

de sa bonne résistance mécanique et de sa stabilité thermique exceptionnelle, la sépiolite peut être utilisée dans des procédés nécessitant des températures élevées sous des cycles mécaniques répétés.[37]

- **Disponibilité et faible coût :**

un minéral naturel abondant dans des pays comme la Chine, l'Espagne et la Turquie, il est économiquement intéressant pour l'exploitation minière à grande échelle.[38]

#### **I.7.4. avantages de Palladium/sépiolite**

- **Dispersion élevée du palladium :**

La sépiolite, dotée d'une structure fibreuse et d'une surface spécifique étendue, favorise une dispersion efficace des nanoparticules de Pd, ce qui amplifie son activité catalytique.[39]

- **Support naturel, peu coûteux et écologique :**

La sépiolite, une argile naturelle largement disponible et économique, est un matériau durable qui s'aligne avec les principes de la chimie verte.[40]

- **Bonne stabilité thermique et mécanique :**

La sépiolite est robuste face à des conditions de réaction sévères (températures élevées, solvants corrosifs), garantissant la durabilité du catalyseur.[41]

- **Activité catalytique élevée pour les réactions d'hydrogénation et de couplage :**

Le catalyseur Pd/sépiolite est efficace dans les réactions de couplage de Suzuki, de Heck, d'hydrogénation des composés insaturés, entre autres.[39]

- **Facilité de récupération et de recyclage :**

Le catalyseur hétérogène Pd/sépiolite se prête à une séparation aisée du milieu réactionnel et peut être réutilisé maintes fois sans diminution notable de son efficacité.[42]

- **Propriétés texturales adaptées (mésoporosité) :**

La sépiolite a une structure poreuse (comportant des fibres ou des tunnels) qui facilite la diffusion des réactifs et assure la stabilisation des espèces actives.[43]

**I.8. Les colorantes :**

Depuis toujours, l'être humain a éprouvé le besoin de mettre de la couleur dans son quotidien. Déjà, à l'époque préhistorique, il décorait les parois des grottes, comme à Lascaux ou Altamira. Plus tard, on retrouve cette volonté dans les céramiques mésopotamiennes, les habits soigneusement colorés des tombes égyptiennes, ou encore dans les peintures corporelles des peuples dits primitifs .[44]

Pendant une période prolongée, les teintures étaient obtenues à partir de sources naturelles : végétaux, animaux, minéraux. L'acquisition était généralement très coûteuse et les méthodes d'application étaient parfois difficiles à reproduire et particulièrement laborieuses.

Depuis que Perkin a découvert la mauvéine en 1856 et Verguin a trouvé la fuchsine en 1858, un grand nombre de colorants ont été créés ; on recense actuellement plus de 10 000 colorants en production industrielle, ce qui rend indispensable l'existence d'un système de classification .[45]



**Figure 4 :** les différents couleurs organiques[46]

**I.8.1. Bleu de Méthylène :**

Le bleu de méthylène, également connu sous le nom de chlorure de méthylthioninium, est un colorant organique colorant qui appartient à la famille des thiazines et a pour formule  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . En raison de ses propriétés redox, colorimétriques et photosensibles, ce composé aromatique hétérocyclique est largement utilisé dans de nombreux domaines scientifiques.[47]

**I.8.2. Propriétés physico-chimiques:**

<b>Propriétés</b>	
<b>Dénomination :</b>	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)
<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
<b>Masse molaire (mg/l)</b>	319,85
<b>Famille Colorant basique</b>	Colorant basique
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	40
<b>Point de fusion (°C)</b>	180
<b>Pka</b>	3.8
<b>λ max (nm)</b>	665 ou 662
<b>Ph</b>	5.9

**Tableau2** : les propriétés physicochimiques [48]**I.8.3. Mécanismes de dégradation du bleu de méthylène :**

On sait bien que les colorants comme bleu de méthylène sont des polluants toxiques une complexité et d'une stabilité notables dans l'atmosphère sur une durée prolongée, et ils possèdent des propriétés antimicrobiennes. Par conséquent, ils ne se dégradent pas aisément et ne peuvent généralement pas être Retirés de l'eau par des procédés de traitement des eaux usées ou d'autres techniques

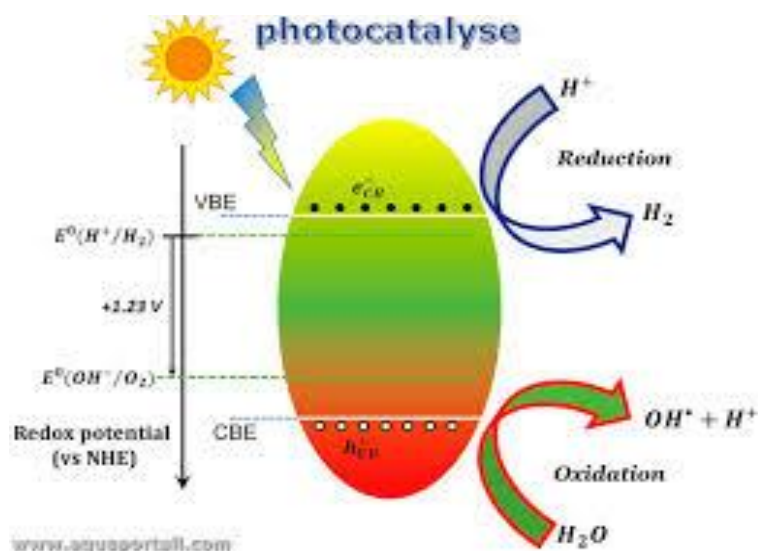
Traditionnelles (adsorption, coagulation-floculation, ultrafiltration...) qui présentent certains inconvénients. Cette situation a poussé les chercheurs à adopter des techniques contemporaines basées essentiellement sur l'UV et les catalyseurs comme : Les procédés de dégradation photocatalytiques et de type Fenton ont trouvé une application extensive dans l'élimination des polluants organiques [49]

**a. Méthodes Avancées d'Oxydation (MAO) :**

Une approche de traitement appropriée pour les colorants doit, avant tout, décomposer les molécules jusqu'à leur minéralisation totale afin d'éviter la création de sous-produits plus nocifs que les composés d'origine et plus spécifiquement prévenir l'émergence de produits cancérigènes. Au cours des dernières années, diverses techniques ont été élaborées avec un principe d'efficacité défini par le terme « Procédés d'oxydation avancée », introduit pour la première fois par Glaze en 1987. Les POA reposent sur la création in situ d'un oxydant radicalaire puissant, à savoir le radical hydroxyle. Il peut être généré par différentes méthodes et on peut le classer en quatre catégories principales [50]

- 1) Les méthodes d'oxydation chimique en phase uniforme : Il s'agit de procédés chimiques ou photochimiques qui emploient soit les ions Fe(II) (méthode Fenton,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ), soit le peroxyde d'hydrogène ( $O_3/H_2O_2$ ) pour activer le peroxyde d'hydrogène.
- 2) Les méthodes de photo-catalyse : Il existe deux catégories :
  - ✓ La photo-catalyse hétérogène : une lumière induit des réactions photochimiques sur la surface d'un photo-catalyseur semi-conducteur tel que le  $TiO_2$  ou le  $ZnO$ .
  - ✓ La photolyse homogène UV : cette méthode repose sur la décomposition UV du  $H_2O_2$  et/ou  $O_3$  en solution homogène pour produire des radicaux HO.
- 3) Les méthodes d'oxydation sono-chimique : elles reposent sur l'exposition au vide et à la sono-chimie (ultrason).
- 4) Les méthodes d'oxydation électrochimique : les radicaux sont produits dans l'environnement à partir de réactifs produits par électrochimie ou à partir du solvant à base d'eau.

Ces méthodes dépendent de divers facteurs pour leur efficacité, tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc.[51]



**Figure 5** : mécanisme de processus photo-catalytiques comprenant des réactions chimiques

### b. Mécanisme de dégradation photo-catalytique :

On peut reprendre le processus de dégradation photo-catalytique du BM en plusieurs phases essentielles :

En présence de lumière (UV ou visible, selon le photo-catalyseur), des électrons ( $e^-$ ) sont propulsés de la bande de valence vers la bande de conduction du photo-catalyseur, laissant derrière eux des trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence [52]. Les électrons et les trous créent entrent en interaction avec les molécules d'eau et l'oxygène dissous, entraînant la production d'espèces réactives comme les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) et les anions super-oxyde ( $\text{O}_2\bullet^-$ ). Ensuite ces entités réactives s'en prennent aux molécules de BM, engendrant la décomposition des liaisons chimiques, en particulier des cycles aromatiques. Cela conduit à la production de composés intermédiaires et, en fin de compte, à des produits minéralisés tels que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et les ions inorganiques. [53]

Des recherches ont démontré que l'efficacité de cette procédure est influencée par plusieurs éléments, y compris le type de photo-catalyseur employé, la force de la lumière, le pH du milieu réactionnel et la concentration initiale du colorant.

### c. Dégradation par voie réductive :

La réduction des colorants est une procédure physico-chimique qui s'appuie sur l'emploi de puissants agents réducteurs, comme le boro-hydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), en association avec

des catalyseurs métalliques (fréquemment présentés sous forme de nanoparticules), dans le but de convertir les molécules teintées en substances incolores ou légèrement teintées. Ce processus se base sur un transfert d'électrons qui facilite la dissociation des liaisons chromophores, en particulier les liaisons azoïques ( $-N=N-$ ), transformant de ce fait les colorants en amines aromatiques ou autres dérivés réduits.[54]

En général, le processus s'effectue en trois phases :

- ✓ Adsorption du réducteur et du colorant sur la surface du catalyseur.
- ✓ Le transfert d'électrons effectué par la nanoparticule facilite la réduction du colorant.
- ✓ Désorption des produits finaux, généralement moins toxiques et majoritairement biodégradables.

Cette méthode est favorisée pour sa rapidité, son efficacité à température ambiante et son utilisation dans des environnements aqueux, malgré le fait que les résidus pourraient nécessiter une seconde phase de traitement.[54]

#### **I.8.4. Impact environnemental du bleu de méthylène en Algérie**

L'industrie textile, en pleine expansion en Algérie, est une source majeure de pollution des eaux par les colorants synthétiques, notamment le bleu de méthylène. Ces colorants, une fois rejetés dans l'environnement, engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. Les rejets liquides ont généralement une couleur intense, un pH élevé, une quantité importante de particules en suspension et une forte demande chimique en oxygène, ce qui représente un problème de gestion environnementale majeur. [55]

### **I.9. Lawsonia inermis :**

#### **I.9.1. Définition:**

Est un arbuste glabre, très ramifié, pouvant atteindre entre 2 et 6 mètres de hauteur. Il peut parfois être épineux. Son écorce, brun grisâtre, reste tendre lorsqu'elle est jeune. Les jeunes branches, de section quadrangulaire, sont d'abord vertes puis prennent une teinte rougeâtre avec l'âge.

Ses feuilles, opposées et presque sans pétiole, sont de forme elliptique, entières, avec un sommet aigu ou obtus. Elles mesurent généralement entre 2 et 3 cm de long et 1 à 2 cm de large.

Les fleurs, petites, blanches et très odorantes, sont nombreuses. Elles mesurent environ 1 cm de diamètre et possèdent quatre pétales froissés dans le bouton floral. Les fruits sont de petites capsules brunes, globuleuses, de 4 à 8 mm de diamètre, qui s'ouvrent de manière irrégulière et renferment de nombreuses graines anguleuses à tégument épais, mesurant environ 3 mm de diamètre. [56]



**Figure 6:** lawsonia inermis

### **I.9.2. Constituants chimiques :**

#### **a. Feuille :**

Le 2-Hydroxy-1,4-naphtoquinone (HNQ ; Lawsone) est le principal colorant naturel contenu à 1,0-1,4 % dans les feuilles du henné. D'autres composés apparentés présents dans les feuilles sont : 1,4-dihydroxynaphtalène, 1,4-naphtoquinone, 1,2-dihydroxy-glucoyloxynaphtalène et 2-hydroxy-1,4-diglucoyloxynaphtalène.

- ✓ Flavonoïdes (lutéoline, apigénine et leurs glycosides).
- ✓ Coumarines (esculetine, fraxétine, scopétine).
- ✓ Stéroïdes ( $\beta$ -sitostérol).

Les feuilles de lawsonia inermis contiennent également des matières solubles telles que des tanins, de l'acide gallique, du glucose, du mannitol, des graisses, de la résine et du la mucilage.

#### **b. Écorce :**

L'écorce contient de la naphtoquinone, de l'isoplumbagine, des triterpénoïdes (Hennadiol), des aliphatique (3-méthylnonacosan-1-ol). [57]

**I.9.3. Caractéristiques botaniques :**

- ✓ Port : arbuste ramifié ou petit arbre pouvant atteindre une hauteur de 2 à 6 mètres.
- ✓ Tiges : elles sont ligneuses, dressées et fréquemment ramifiées dès leur point de base.
- ✓ Feuilles : situées de manière opposée, simples et entières, elles possèdent une forme elliptique à oblongue et sont brillantes sur leur face supérieure, avec des nervures disposées de manière pennée. Fleurs : minuscules, de couleur blanc à rosé, hautement odorantes et rassemblées en grappes terminales : elles possèdent quatre pétales.
- ✓ Fruits : capsules sphériques déhiscentes renfermant une multitude de graines en forme de pyramide.
- ✓ Cycle : plante durable qui fleurit en été.[58]



**Chapitre II :**  
*Matériels et méthodes*

## **Introduction :**

Pour la 1<sup>er</sup> partie est on a la préparation de l'extrait des feuilles de lawsonia inermis puis la formation de nano-composite (Pd-Sépiolite).

La 2<sup>ème</sup> partie représente la synthèse verte des nano-composites (Pd-sépiolite).

La 3<sup>ème</sup> partie regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation du produit synthétisé comme UV-visible, MEB, FTIR, ATG, XPS et DRX.

la 4<sup>ème</sup> partie représente l'application de la dépollution des colorantes industrielle (bleu méthylène) avec différents paramètres comme différences concentration de BM, différences masse de nano-composite Pd-Sépiolite et différences de température suivre par UV-Visible

## **II.1. Matériels et méthodes :**

Le matériel utilisé dans cette expérience comprend plusieurs produits chimiques et éléments naturels :

Les réactifs et composants naturels suivants sont utilisés pour l'expérience. Le principal catalyseur est le chlore PdCl<sub>2</sub> ou chlorure de palladium : à cet effet, un minéral argileux naturel, sépiolite à la formule chimique Mg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, est utilisé comme support. Le chlorure de sodium NaCl est utilisé lors de la préparation. Des feuilles de la plante lawsonia inermis récoltées dans le domaine d'Ain Temouchent le 20 Février. L'eau distillée est utilisée comme solvant pour maintenir la pureté du milieu opérationnel.

## **II.2. Extraction de la plante :**

pour l'extraction des composés bioactifs de la plante lawsonia inermis ,1g de poudre de feuilles sèches ont été ajouté à 100 ml d'eau distillée. Le mélange a été chauffé à une température de 60 °C pendant 30 minutes sous agitation constante de faciliter l'extraction. Après cette étape un filtre à papier a été utilisé pour filtrer la solution et éliminer les résidus solides.

L'extrait a été stocké pour une-utilisation subséquente dans la synthèse de nano-composites.

### II.3. La Synthèse verte des nano-composites Pd-sépiolite :

Synthèse écologique des nano-composites à base de Pd-sépiolite. Dans le cadre de l'élaboration de Pd-sépiolite en utilisant une méthode respectueuse de l'environnement, on dissout 0,017 g de chlorure de palladium ( $\text{PdCl}_2$ ) dans 90 ml d'eau distillée. On incorpore 3 mg de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) à cette préparation, après quoi le tout est porté à une température de 80 °C sur une plaque chauffante pendant une heure, tout en remuant continuellement. Puis, 0,2 g de sépiolite sont ajoutés à la solution. Après une période de 15 minutes d'agitation, on ajoute 10 ml d'un extrait végétal (préparé au préalable) en tant qu'agent réducteur et stabilisant naturel. On maintient ensuite le mélange en agitation à température ambiante pendant une journée entière.

La formation de nanoparticules de palladium fixées sur la sépiolite est confirmée par l'apparition d'une teinte brun foncé, attestant ainsi de la synthèse du nano-composite Pd-sépiolite. Le produit est ensuite extrait par centrifugation, puis séché à température ambiante pendant une journée. Le produit final se manifeste sous la forme d'une poudre de couleur brune.

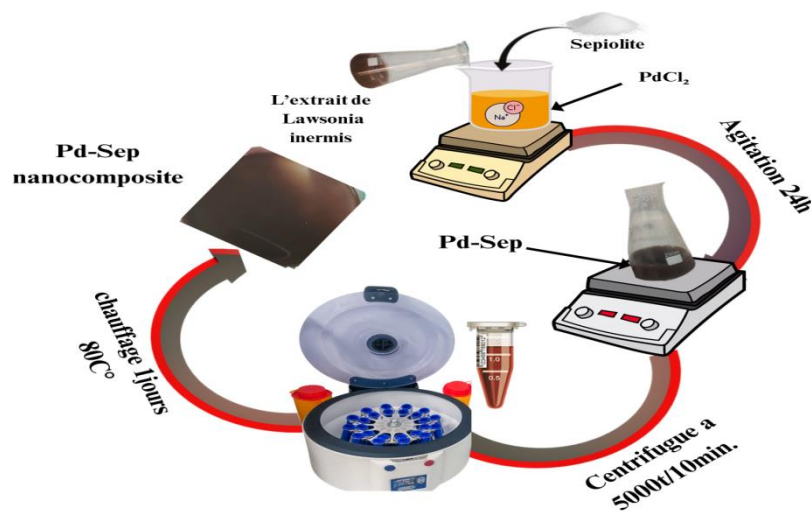


Figure7 : la synthèse verte des nano-composites Pd-sépiolite

### II.4. Etude de la dégradation des colorants :

- Paramètres d'études :

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité de dégradation: la concentration de la molécule adsorbée, la masse, et l'intensité.

<b>Paramètres</b>	<b>[BM]</b>	<b>La masse</b>	<b>l'intensité</b>
<b>BM</b>	<b><math>10^{-5}M</math>, <math>4 \times 10^{-5}M</math></b>	<b>1 mg</b>	<b>75 w</b>
	<b><math>2 \times 10^{-5} M</math>, <math>3 \times 10^{-5}M</math></b>	<b>2 mg</b>	<b>100 w</b>
	<b><math>5 \times 10^{-5}M</math></b>	<b>3 mg</b>	<b>200 w</b>

**Tableau 3 :** Paramètres d'études de la dégradation de MB.

## **II.5. Les différents Techniques de caractérisation des nano-composites**

### **II.5.1. La spectroscopie UV-Visible :**

#### **a. Définition :**

La spectroscopie, également appelée spectrophotométrie, est la technique qui permet de mesurer les radiations magnétiques émises, captées ou dispersées par des substances. Elle s'appuie sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans le spectre du proche UV au très proche IR, c'est-à-dire entre 190 et 1100 nm. Les spectres capturés indiquent la transmittance ou l'absorbance en relation avec la longueur d'onde du rayonnement, ou parfois avec le nombre d'onde. Elle est également capable de nous fournir des informations sur l'évaluation de la lacune optique et des dimensions des cristallites, ainsi que sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques. Un environnement uniforme que la lumière traverse absorbe une partie de celle-ci. Les diverses radiations composant le faisceau incident sont absorbées de manière différenciée en fonction de leurs énergies, l'énergie absorbée engendrant des perturbations. . Un environnement homogène exposé à la lumière en absorbe une partie ; selon leurs énergies, les diverses radiations présentes dans le faisceau incident sont absorbées de manière différente. L'énergie absorbée engendre des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Cette énergie est absorbée par un ou plusieurs électrons, les propulsant d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieur. Les radiations émises sont ainsi spécifiques au milieu. Dans l'analyse spectro-photométrique, on fait usage d'une lumière pratiquement monochromatique grâce à un monochromateur.

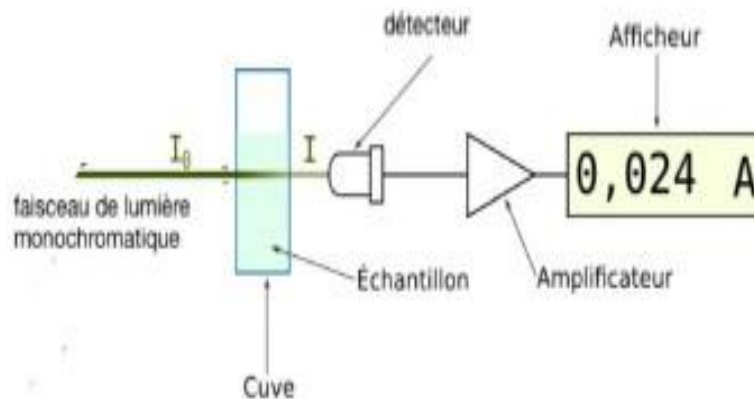


**Figure8** :Un Spectroscopie UV-visible[59]

**b. Principe :**

Le spectrophotomètre comprend trois éléments essentiels :

la source de rayonnement, le support d'échantillon et le support de référence. Cette technique de spectroscopie électronique vise à évaluer la diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux incident de valeur  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde, lorsqu'il pénètre un milieu homogène d'épaisseur 'd' qui contient un élément absorbant.[60]



**Figure9**: Schéma de principe de Spectroscopie UV-visible [59]

**II.5.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

**a. Définition :**

La spectroscopie infrarouge est une catégorie de spectroscopie qui se concentre sur la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle englobe un vaste éventail de techniques, la plus

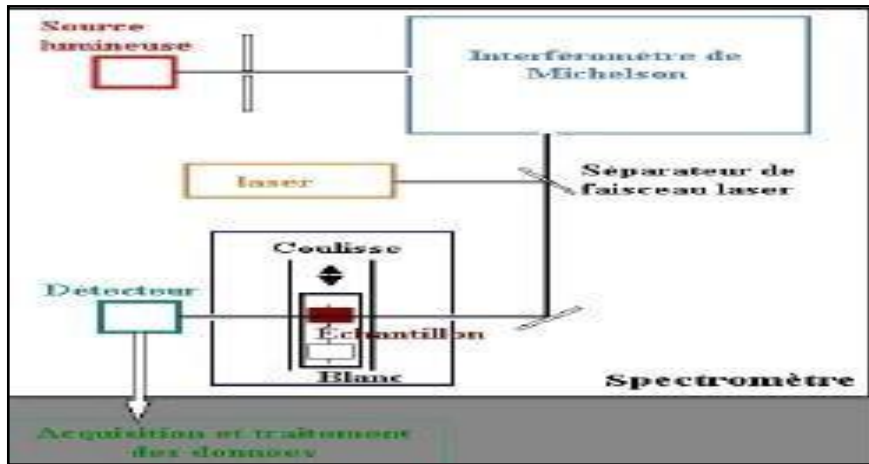
fréquentes étant une forme de spectroscopie d'absorption. À l'instar de toutes les méthodes spectroscopiques, celle-ci peut être utilisée pour identifier des composés ou pour établir la composition d'un échantillon. La spectroscopie infrarouge tire parti du principe que les molécules ont des fréquences spécifiques où elles tournent ou vibrent, correspondant à des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont fixées en fonction de la configuration des surfaces d'énergie potentielle, des masses atomiques et du couplage vibronique correspondant. Et pour qu'un mode vibratoire dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être lié à des changements du dipôle permanent. Les molécules à deux atomes possèdent uniquement une liaison, celle-ci pouvant être allongée. Les molécules plus complexes possèdent de nombreuses liaisons, et leurs vibrations peuvent être conjuguées, entraînant des absorptions dans l'infrarouge à des fréquences spécifiques pouvant être associées à des groupes chimiques.



**Figure10** : Un spectrophotomètre infrarouge [59]

#### **b. Principe :**

On obtient le spectre infrarouge d'un échantillon en dirigeant un faisceau de lumière infrarouge à travers celui-ci. L'analyse de la lumière transmise révèle la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde au fil du temps, ou en recourant à un appareil à transformée de Fourier pour mesurer toutes les ondes en même temps. Il est donc possible de générer des spectres en termes d'absorbance ou de transmittance, et de préciser les longueurs d'onde correspondant à l'absorption. L'examen de ces caractéristiques révèle des détails sur la structure moléculaire de l'échantillon. [61]



**Figure11** : Un schéma de principe d'un spectromètre à transformée de fourrier[59]

### II.5.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

#### a. Définition :

La méthode des rayons X est une procédure d'étude de la structuration de la matière à distance considérable. Cette approche non destructive permet de reconnaître les composés cristallins en les comparant avec des spectres de composés qui sont référencés dans une base de données. La diffraction d'un faisceau monochromatique sur diverses catégories de plans.



**Figure12**: Image de la diffraction des rayons X [62]

### b. Principe :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde varie de  $0,1\text{\AA}$  à  $10\text{\AA}$ . Les longueurs d'onde utilisées en radiocristallographie sont de l'ordre du  $1\text{\AA}$ , ce qui correspond à la magnitude des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Quand un faisceau de rayons X monochromatiques (ayant une longueur d'onde  $\lambda$ ) entre en interaction avec un matériau métallique, une portion du faisceau est dispersée par les atomes du cristal, ou autrement dit, réémettrice sous la forme d'un rayonnement X ayant la même longueur d'onde. Afin que l'intensité des rayons X réémis puisse être perceptible, il est nécessaire que les radiations dispersées par les divers atomes du cristal soient synchronisées et créent ainsi un faisceau diffracté.

L'intensité diffractée ne sera pas nulle que si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \dots\dots \text{avec :}$$

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$d$  : La distance inter-réticulaire.

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X.

$n$  : L'ordre de diffraction [60]



**Figure13:** Un schéma de principe de la diffraction des rayons X [62]

## II.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

### a. Définition :

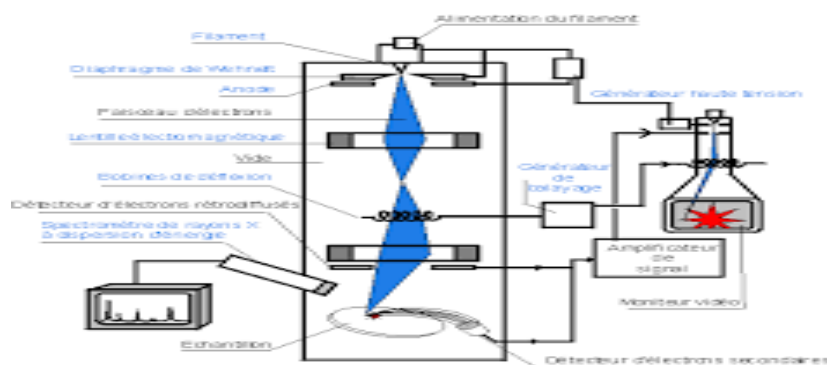
La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une méthode d'analyse de la topographie des surfaces. Elle fournit des renseignements concernant la constitution et la texture d'un échantillon, ainsi que sur les dimensions et la configuration des grains élémentaires ou agglomérats, selon le niveau de grossissement sélectionné.



**Figure14** : Image de la microscopie électronique à balayage. [60]

### b. Principe :

Elle repose sur la détection des électrons secondaires émanant de la surface suite à l'impact d'un faisceau d'électrons primaires monocinétique très fin, qui scrute la surface d'un échantillon où se produisent des interactions entre les électrons et la matière dans une zone nommée poire d'interaction. Ces interactions sont détectées par un capteur qui module la luminosité d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.[63]



**Figure15**: Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.[60]

## II.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

### a. Définition :

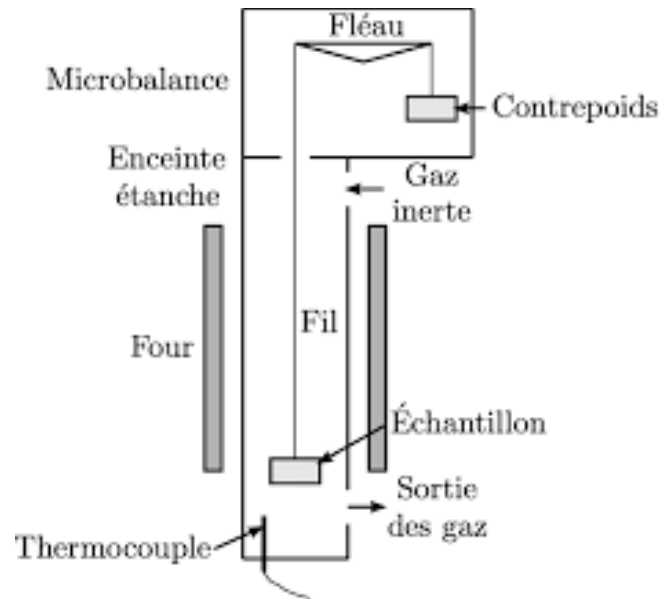
L'analyse thermogravimétrique (ATG) évalue la variation de la masse d'un échantillon en relation avec la température. Cette méthode est souvent employée pour déterminer la décomposition et la stabilité thermique des substances, ainsi que pour analyser la cinétique de dégradation à travers un processus physicochimique. [64]



**Figure16** : Image de l'analyse thermogravimétrique [65]

### b. Principe :

Il s'agit d'une méthode qui sert à faire varier, de manière contrôlée, la température d'un échantillon dans une atmosphère contrôlée (inertie, air, ...) et à suivre comment évolue la masse de ce dernier au cours des traitements thermiques. L'échantillon est placé sur une balance très précise, capable de détecter la moindre variation de poids .L'analyse permet de déterminer si une variation de poids s'est produite. Celle-ci est due à une réaction pouvant inclure une perte d'eau, une décomposition, une oxydation ou une réduction. Nous obtenons ainsi des informations sur la réaction d'un matériau à la chaleur, la température à laquelle les changements commencent à se produire et sa nature (par exemple, pour évaluer la quantité de matières volatiles ou de résidus qu'il contient). L'ATG est importante dans de nombreux domaines comme la chimie, la science des matériaux, la pharmacie, l'environnement, etc.[66]



**Figure17** : Schéma de principe d'analyse thermogravimétrique. [65]

## II.5.6. la spectroscopie des électrons photoélectriques(XPS) :

### a. Définition :

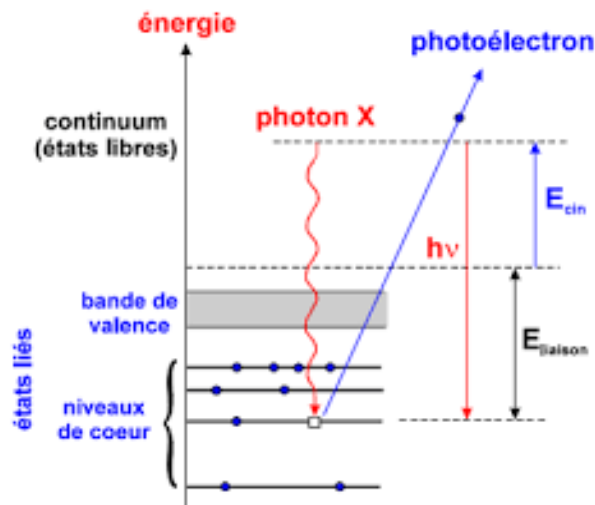
La spectroscopie des électrons photoélectriques (XPS) évalue l'énergie des électrons photo-émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. Cette technique autorise la reconnaissance et la mesure des composants chimiques (excepté H et He) présents à la surface d'un matériau, de même que l'analyse de leurs états chimiques (états de liaison et d'oxydation)[67].



**Figure18** : Image de la spectroscopie des électrons photo-électriques (XPS)[68]

### b. Le principe de XPS :

Est que les photons X sont absorbés et que la surface s'agite, ce qui provoque l'émission de photoélectrons par le matériau. Ces rayons X provoquent l'éjection d'électrons des couches internes des atomes, appelés photoélectrons, lorsqu'ils frappent la surface. À l'aide d'un détecteur, l'énergie cinétique des électrons libérés est ensuite enregistrée. Cette mesure permet de déterminer l'énergie de liaison électronique à partir de l'énergie incidente connue des photons. et Les énergies de liaison de chaque élément.[69]



**Figure19** :Schéma de principe de la spectroscopie des électrons photoélectriques (XPS) [68]

### II.5.7. La microscopie électronique en transmission(MET) :

#### a. Définition :

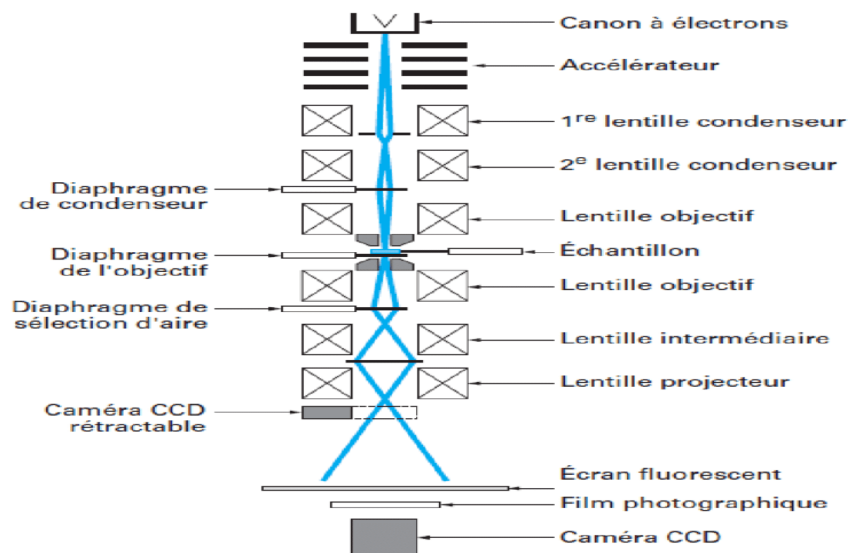
Le MET est un microscope électronique qui permet d'observer la morphologie, la structure cristalline et la composition chimique d'un échantillon en créant une image à partir d'électrons traversant un échantillon. Sa résolution peut atteindre environ 0,08 nm.[70]



**Figure20 :** Image de la microscopie électronique en transmission(MET). [71]

**b. Principe :**

L'idée repose sur l'interaction des électrons avec la matière, un faisceau d'électrons est focalisé et dirigé vers un petit échantillon. Les électrons transmis sont ensuite focalisés par des lentilles magnétiques pour former une image ou un diagramme de diffraction sur un détecteur (écran phosphorescent, caméra CCD). En modifiant les paramètres, on peut obtenir une image de la structure, ou une image de diffraction, contenant des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. Technique pouvant également être couplée à des techniques analytiques, la microscopie électronique en transmission (MET) peut être utilisée avec la spectrométrie de rayons X pour identifier la composition chimique. [72]



**Figure21:** Schéma de principe de la microscopie électronique en transmission(MET) [71]



**Chapitre III :**  
***Résultats et discussion***

**Introduction :**

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des différents résultats obtenus, à savoir la caractérisation des matériaux de départ ainsi que des nano-composites Sépiolite-Palladium synthétisés par voie verte à partir d'une plante. Il met en évidence l'efficacité de la méthode de synthèse adoptée, les propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques des matériaux élaborés, ainsi que leur comportement lors des tests de dégradation. Les résultats expérimentaux sont analysés de manière critique afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la formation et la dégradation des nano-composites, en lien avec les objectifs de durabilité et de respect de l'environnement.

**III.1. Caractérisations des matériaux de départ utilisés :****III.1.1.1 Caractérisation par FT-IR :**

La spectroscopie FT-IR est une technique importante dans l'étude des nano-composites sépiolite-palladium pour analyser la structure et les interactions au sein des nano-composites Sep-Pd, permettant ainsi d'optimiser leurs propriétés pour les applications catalytiques ou environnementales. [73]

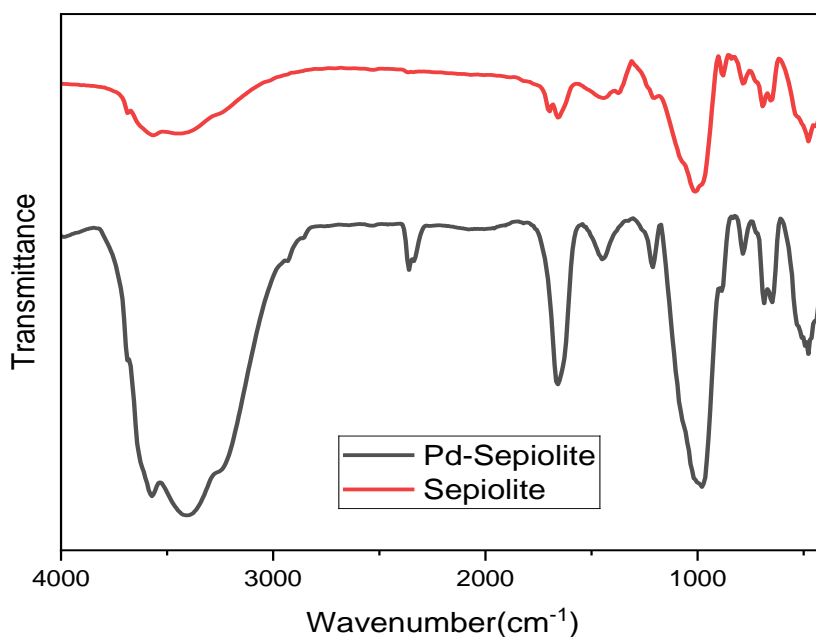
Le spectre FTIR de la sépiolite présente plusieurs bandes caractéristiques reflétant sa structure minéralogique. La bande 3760-3580  $\text{cm}^{-1}$  étroites attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (O-H) liés au magnésium dans la structure cristalline. La bande 3552 et 3430  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles liés à l'eau adsorbée, tandis qu'un pic autour de 1657  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation de la molécule d'eau (H-O-H). [74]

Les vibrations d'élongation des groupements silicatés (Si-O-Si et Si-O-Mg) apparaissent entre 1200 et 1015  $\text{cm}^{-1}$ , avec une bande forte aux environs de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . À plus faibles fréquences, une bande autour de 674  $\text{cm}^{-1}$  peut être liée aux vibrations de Mg-O ou Si-O, et une autre autour de 470  $\text{cm}^{-1}$  à des déformations du réseau silicaté. L'ensemble de ces bandes confirme la structure en feuillets de la sépiolite, sa teneur en eau, ainsi que la présence de silicates magnésiens caractéristiques de cette argile fibreuse.[75]

Les principales bandes caractéristiques de la sépiolite sont préservées dans le spectre FTIR Pd/sépiolite, indiquant que la structure cristalline du silicate est globalement préservée après l'incorporation de palladium. Après le dopage au palladium, des changements subtils peuvent

être observés, tels qu'un léger repositionnement ou affaiblissement des bandes associées aux groupes OH (entre  $3760$  et  $3580\text{ cm}^{-1}$  et  $3430\text{ cm}^{-1}$ ) traduisant une interaction possible du  $\text{Pd}^{2+}$  avec les hydroxyles structuraux ou l'eau adsorbée. On observe une bande importante entre  $3552$  et  $3450\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles liés à eau adsorbée, ainsi qu'une image vers  $1656\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation de la molécule d'eau (H–O–H)[76]. Bandes entre  $1200$  et  $950\text{ cm}^{-1}$ , dominées par un pic intense vers  $1015\text{ cm}^{-1}$ , sont indicatives des vibrations d'élongation des groupes à base de silice (Si–O–Si et Si–O–Mg). apparition de bandes faibles vers  $674$ – $470\text{ cm}^{-1}$  peut être liée aux liaisons Pd–O, suggérant la présence de palladium sous forme oxydée ou de complexes de surface.[77]

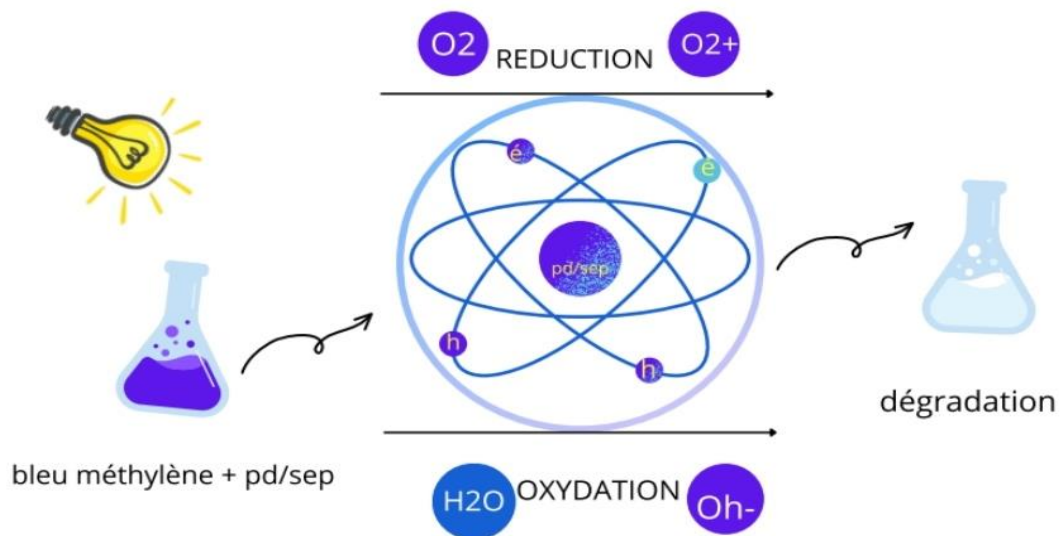
L'ensemble de ces observations suggère que le palladium se disperse à la surface de la sépiolite, en interagissant avec les sites hydroxyles et sans altérer profondément la structure du réseau silicaté.[78]



**Figure 22:** le spectre FTIR de la sépiolite et Palladium/sépiolite.

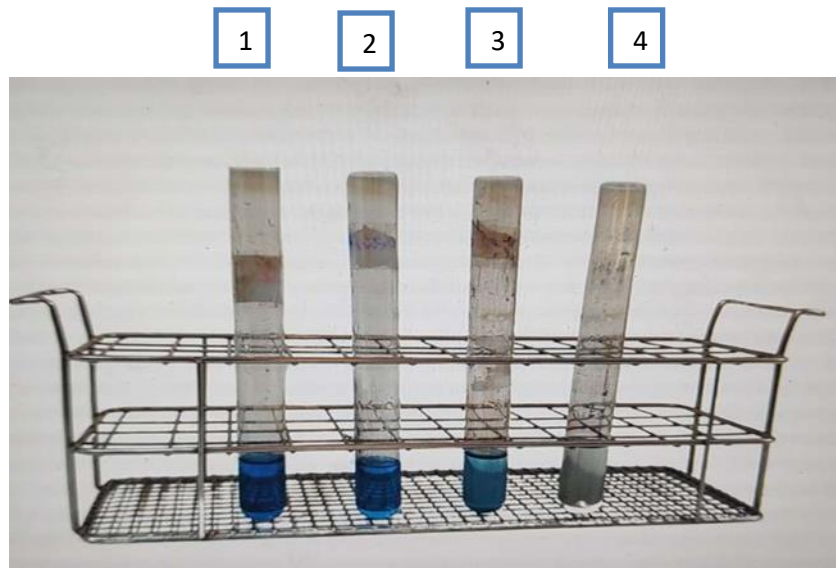
### III.2. Mécanisme de photo-catalyse de bleu méthylène par les nanoparticules de Pd/sep :

Lorsque le Pd/SEP est exposé à une source lumineuse, il peut produire des électrons ( $e^-$ ) et des trous ( $h^+$ ) si le système a une activité photo-catalytique  $\text{Pd/SEP} + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ . Le Pd fonctionne comme un site actif pour la séparation des charges, facilitant la transmission des électrons. La sépiolite à base de fibres d'argile magnésienne sert de support stabilisant, augmentant la surface spécifique et la dispersion des nanoparticules de Pd. [79] Ensuite, Les électrons se déplacent vers la surface où ils peuvent réduire l'oxygène dissout ( $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$ ). Les trous ( $h^+$ ) peuvent oxyder les molécules d'eau ou les ions  $\text{OH}^-$  présents ( $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+$  ou  $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \text{OH}$ ) [53], Alors que les radicaux super-oxyde ( $\text{O}_2^-$ ) et hydroxyles ( $\text{OH}$ ) sont des espèces réactives de l'oxygène (ROS) capables d'oxyder les molécules de bleu de méthylène [53]. et on peut dire que le Pd facilite le **piégeage des électrons** photo-générés, limitant la recombinaison  $e^-$  et  $h^+$  et il peut aussi catalyser certaines réactions de surface et activer l'oxygène moléculaire. [80]



**Figure 23:** Mécanisme de photo-catalyse de BM par les nanoparticules de Pd/sep.

### III.3. Etude de la dégradation de BM :



**Figure 24** : La photo représente la différence entre les tubes.

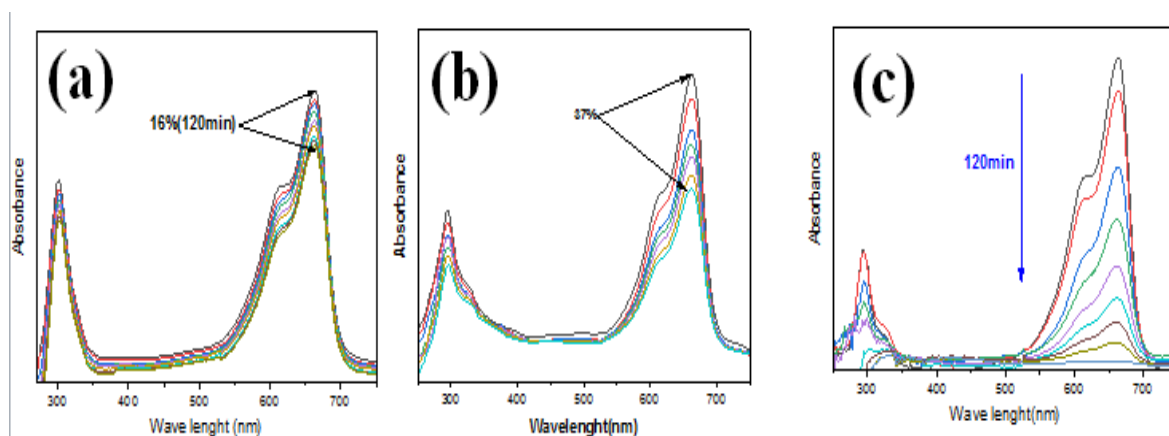
- Tube 1 : bleu méthylène.
- Tube 2 : bleu méthylène+ lampe.
- Tube 3 : bleu méthylène + sépiolite.
- Tube 4 : bleu méthylène+ lampe + Palladium/ sépiolite.

Le premier tube est contenu le BM seulement comme référence, deuxième tube, un test d'adsorption a été mené avec la lampe de 75w la réduction catalytique n'est dépassé pas 16%. Dans le troisième tube, un test d'adsorption a été mené avec la sépiolite La réduction catalytique est à l'ordre 37%. Quatrième tube, on a testé la nanoparticule Pd supporté sur la sépiolite en présence d'une lampe (photo-catalyse). La réduction catalytique est totale.

### III.4. Test de photo-catalyse :

La figure.25 (a) de bleu méthylène + intensité illustre la progression temporelle des spectres d'absorption UV-visible du bleu de méthylène pendant son processus de dégradation photo catalytique. Même si le diagramme représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et que la flèche dénote un changement temporel, les fluctuations notées sont associées à la puissance lumineuse produite par la lampe (75 W). La baisse de l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique du bleu de méthylène ( $\lambda_{\text{max}} \approx 664 \text{ nm}$ ) signale une réduction de la concentration du colorant. On attribue cette baisse à la photo-catalyse dégradative, un procédé dont l'efficacité dépend de l'intensité de la lampe. Une diminution de 16 % après 120 minutes

indique une performance plutôt faible pour une ampoule de 75 W Alors que le **figure.25 (b)** illustre la variation temporelle des spectres d'absorption UV-visible pour le bleu de méthylène en solution de  $[10^{-5}]$ , en présence de 3 mg de Pd-sépiolite. La diminution graduelle de l'absorbance au maximum caractéristique du bleu de méthylène ( $\lambda_{\text{max}} \approx 665 \text{ nm}$ ) suggère une diminution de la concentration du colorant, vraisemblablement provoquée par son adsorption sur la sépiolite. Cependant, la simple réduction de 37 % de l'absorbance indique une capacité d'adsorption restreinte à ce niveau de concentration de sépiolite. Et la 3eme **figure.25 (c)** illustre la progression dans le temps des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène en solution, exposé à une lumière de 75 W, en présence de 3 mg de Pd-sépiolite et  $[10^{-5}] \text{ BM}$ . La diminution graduelle de l'absorbance au maximum caractéristique du bleu de méthylène ( $\lambda_{\text{max}} \approx 665 \text{ nm}$ ) révèle une baisse de la concentration du colorant, laissant supposer sa dégradation.



**Figure 25 :** test de photo dégradation de bleu de méthylène par l'intensité de lampe UV (a), sépiolite (b) et nano-composites Pd-Sep (c)

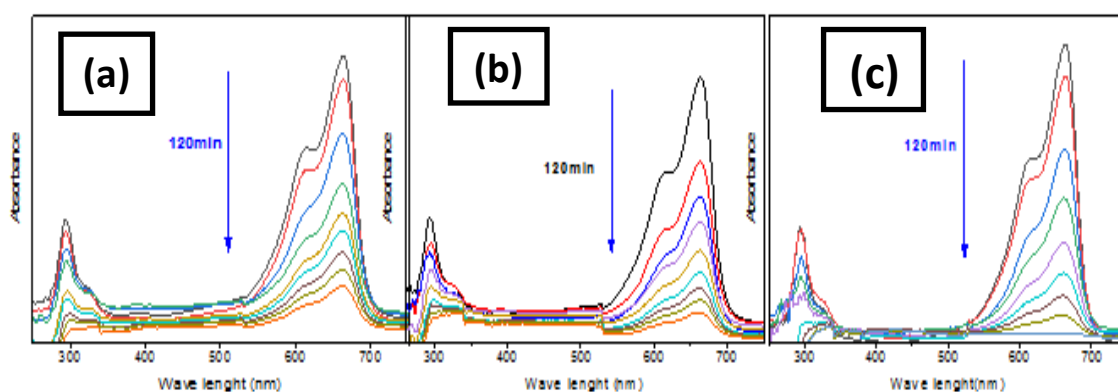
### III.5. Les effets affectant sur la dégradation de bleu méthylène :

#### III.5.1. Effet de la masse :

**Figure.26 (a)** montre une diminution progressive de 85% de l'absorbance à 664 nm sur une période de 120 minutes, indiquant une dégradation de la BM. Cependant, cette diminution de 1mg de Pd/sep n'est pas complète. Alors que le **Figure.26 (b)** montre la diminution de l'absorbance à 664 nm après 120 minutes semble plus importante 92% que celle illustrée au **Figure.26 (a)**. Ceci suggère que la masse 2mg de Pd/sep améliore l'efficacité de la dégradation de la BM. Et en remarque que le **Figure.26 (c)** montre la diminution la plus notable 99% de l'absorbance à 664 nm et sur la même période de 120 minutes. Cela signifie

qu'une masse de 3 mg de palladium-sépiolite conduit à la plus haute efficacité de dégradation du BM dans les conditions expérimentées.

Selon les données présentées, dans l'éventail des masses analysées (1 mg, 2 mg et 3 mg), le rehaussement de la masse du catalyseur palladium-sépiolite optimise l'efficacité de la dégradation photo-catalytique du Bleu de Méthylène. Dans ces conditions, une dose de 3 mg semble être la plus efficace.



**Figure 26** : représenter l'effet des différentes masses (a) (b) (c).

### III.5.2. Effet de concentration de bleu méthylène :

L'analyse de l'influence de la concentration initiale du Bleu de Méthylène sur sa dégradation photo-catalytique par le palladium-sépiolite sous une lumière de 75W montre une corrélation inverse entre la concentration du polluant et l'efficacité de sa dégradation.

Pour une quantité fixe de catalyseur (3 mg), le **Figure.27 (a)**, une concentration initiale de BM plus basse ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) entraîne une proportionnellement plus importante 99% sur une durée de 120 minutes à 664 nm par rapport à des concentrations initiales supérieures de  $2 \times 10^{-5} \text{M}$  pour **Figure.27 (b)** avec dégradation de 91%. Et  $3 \times 10^{-5} \text{M}$  avec dégradation de 87.2% pour le **Figure.27 (c)**. Ensuite on a le **Figure.27 (d)** de concentration  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  qui présente une dégradation de 85.3 %. dernière **Figure.27 (E)** de  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  BM avec une faible dégradation de 82.4%. Ces conclusions mettent en évidence la nécessité de tenir compte de la concentration du polluant lors de l'optimisation des systèmes de traitement des eaux par photo-catalyse.

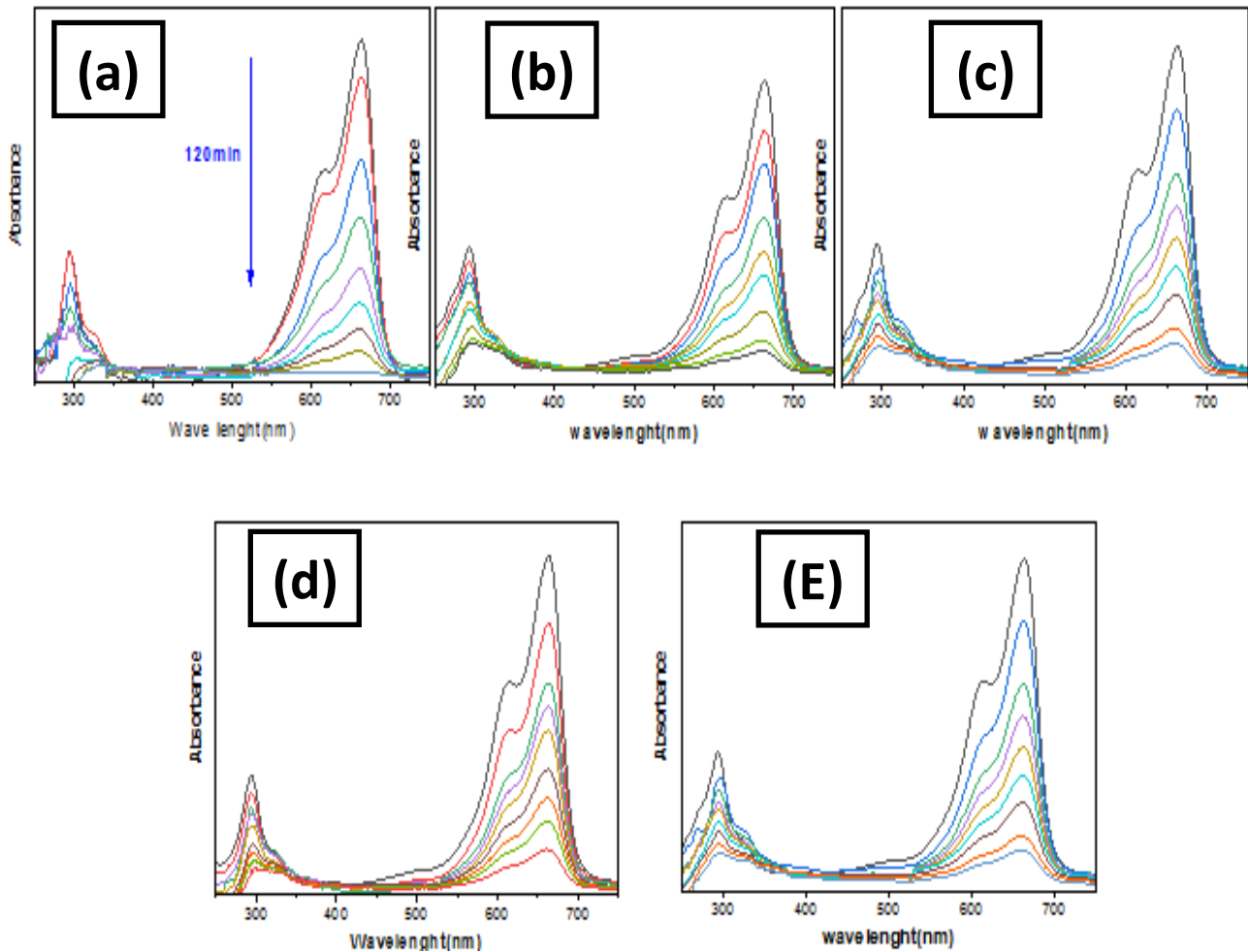


Figure 27 : représenter l'effet des différentes concentrations

### III.5.3. Effet de l'intensité :

L'effet de l'intensité lumineuse photo catalytique du Bleu de Méthylène a **75W** dans **120min** avec une dégradation de **99%** à 664 nm pour le **Figure (a)**, alors que le **Figure (b)** représente l'effet de l'intensité lumineuse photo catalytique du Bleu de Méthylène a **100W** dans **90 min**. La baisse de cette absorbance apparaît être plus rapide et plus significative que celle notée dans le **Figure (a)**, sur une durée prolongée (**120 minutes**). le **Figure (c)** représente l'effet de l'intensité lumineuse photo catalytique du Bleu de Méthylène a **200W** dans **75 min**. La réduction de l'absorbance au sommet de 660 nm sur une durée de 75 minutes est la plus marquée parmi les trois. Cela signifie que l'intensité lumineuse maximale (**200W**) entraîne la détérioration la plus rapide du BM dans les conditions expérimentées.

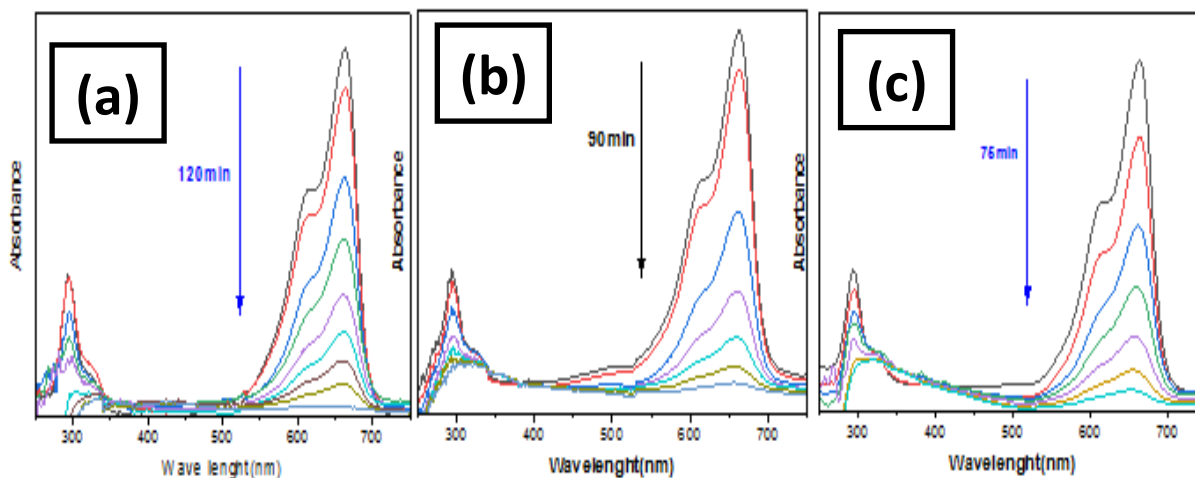


Figure 28 : représenter l’effet des différentes intensités.

### III.6. Etude comparative :

Expériences	La masse	La concentration	Le temps	Références
Pd/sep	30mg	$3 \times 10^{-5}$ M	120 min	Nos travaille
Lignocellulose/TiO <sub>2</sub>	160 mg	$1.87 \times 10^{-5}$ M	150 min	[81]
NiO/Ag/TiO <sub>2</sub>	80 mg	$1.56 \times 10^{-5}$ M	60 min	[9]
ZnS/ CdS	100 mg	$3.1 \times 10^{-5}$ M	360 min	[82]

Tableau 4 : les différents paramètres étudiés à savoir ; différentes masses de catalyseur, le temps de la réaction, et la concentration de BM.

Le **Pd/sépiolite** est le photo-catalyseur **le plus performant** en termes de rendement .seulement **30 mg** nécessaires pour une **dégradation totale** en **2 heures** à une concentration faible ( $3 \times 10^{-5}$  mol/L).par contre **le Lignocellulose avec TiO<sub>2</sub>** utilise **plus de 50 fois plus de masse** pour un temps plus long 150 min ,et une concentration légèrement plus élevée  $1.87 \times 10^{-5}$  M .alors l’efficacité est inférieure. Y a aussi le **NiO/Ag/TiO<sub>2</sub>** montre une bonne vitesse (**60 min**), mais nécessite **80 mg** de matériau, donc **moins économique** par rapport **Pd/sépiolite**. Et pour le **ZnS/CdS** c’est le **moins efficace** globalement,**100 mg de matériau**, temps très long (**6 h**) et une concentration encore plus élevée.

Alors Les nanoparticules de Palladium incorporées dans la sépiolite ont montré une grande efficacité de dégradation de bleu méthylène.

**Conclusion :**

L'étude comparative des photo-catalyseurs variés révèle des rendements fluctuants selon le type de matériau, la masse employée, la concentration en bleu de méthylène et la durée d'exposition.

L'expérience utilisant Pd/sep (30 mg,  $3 \times 10^{-5}$  mol/L, 120 min, lampe 75 W) se distingue nettement par son efficacité élevée avec la quantité minimale de photo-catalyseur, démontrant ainsi une performance catalytique remarquable.

**Des perspectives pour les nanoparticules des Palladium/sépiolite****a) Optimisation de la teneur en palladium :**

La capacité photo-catalytique est fortement liée à la quantité de Pd présente. Des recherches précédentes ont démontré que des charges optimales de Pd pourraient favoriser la dégradation de polluants organiques comme la ciprofloxacine sous l'effet de la lumière visible.[83]

**b) Amélioration de la stabilité et du potentiel de recyclage :**

Pour des applications industrielles écologiques, il est essentiel que les nano-composites Pd/sépiolite présentent une stabilité thermique et une capacité de recyclage. Des études ont prouvé que ces composites maintiennent leur structure et leur fonction catalytique après plusieurs cycles d'utilisation.[84]

**c) Exploration de l'activité en lumière visible :**

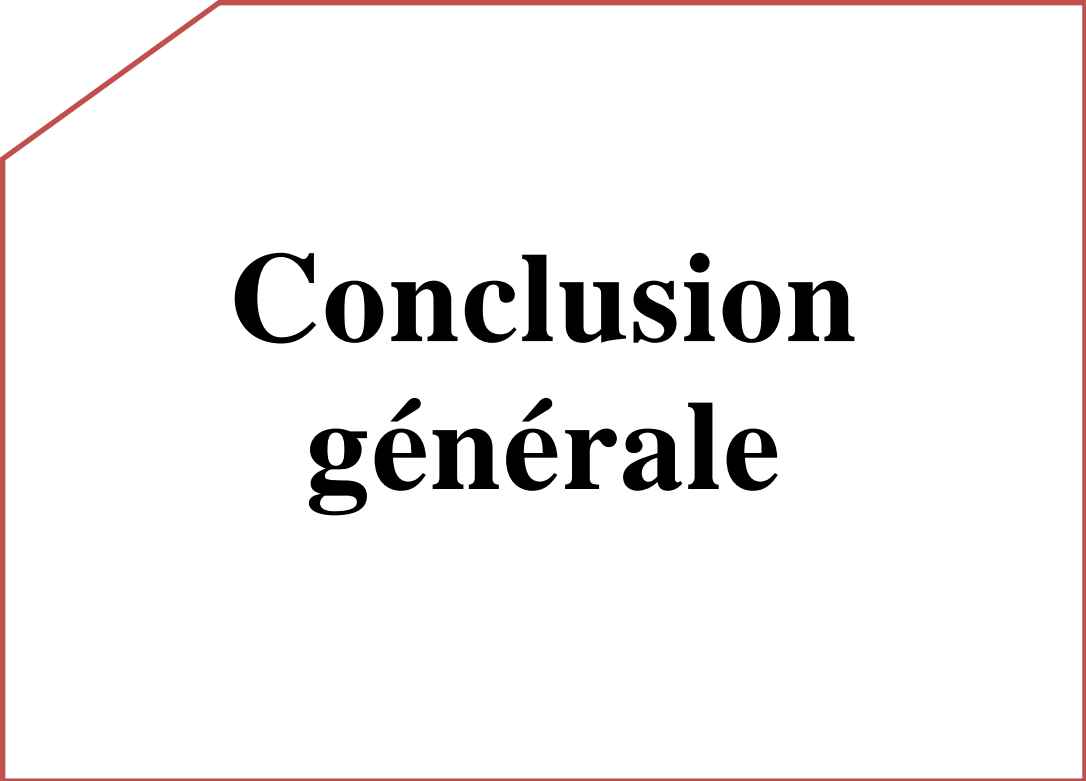
Bien que les rendements sous exposition aux UV soient bien établis, l'efficacité sous lumière visible nécessite encore une recherche plus approfondie. Des études ont démontré que l'association du Pd avec des supports comme la sépiolite peut augmenter l'activité photo-catalytique sous lumière visible.[83]

**d) Applications étendues à d'autres polluants organiques :**

On pourrait envisager d'évaluer les nano-composites Pd/sépiolite pour la dégradation d'autres polluants organiques comme les teintures industrielles et les produits pharmaceutiques, ce qui permettrait d'élargir leur domaine d'utilisation.[85]

**e) Incorporation dans les systèmes de traitement d'eau :**

L'intégration de Pd/sépiolite dans des dispositifs comme les membranes ou les colonnes pourrait rendre leur emploi plus aisé dans les systèmes d'épuration des eaux résiduaires, proposant une réponse pratique pour la décontamination.[86]



# **Conclusion générale**

### **Conclusion générale :**

L'objectif principal de cette étude était la biosynthèse d'un nano-composite à base de Pd (Sépiolite-Pd) et son utilisation pour la dégradation du bleu de méthylène, qui sert de colorant modèle. Le support ainsi préparé présente une excellente capacité à purifier les eaux chargées de substances colorantes. Effectivement, l'analyse de l'impact des paramètres expérimentaux sur la décomposition des colorants examinés a conduit à l'optimisation des conditions du processus.

L'intégration de la synthèse verte des nanoparticules de palladium (Pd) avec l'emploi de la sépiolite comme support représente une progression notable dans l'élaboration de catalyseurs hétérogènes durables et écologiques. Cette stratégie met en œuvre les concepts de la chimie écologique en employant des réducteurs naturels, comme des extraits végétaux, pour la transformation des ions Pd<sup>2+</sup>, ce qui permet d'éviter le recours à des substances chimiques nuisibles [87]



# **Références bibliographiques**

### Références :

- [1] A. CHETIOUI and M.B. GOUDJIL, Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leur application en photocatalyse (Élimination de bleu de méthylène).
- [2] V. Leso and I. Iavicoli, International journal of molecular sciences, 19 (2018) 503.
- [3] J. Castaing and J. Noblet, Journées de la Recherche Porcine en France, 29 (1997) 213.
- [4] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad, Journal of hazardous materials, 177 (2010) 70.
- [5] P.M. Ajayan, L.S. Schadler and P.V. Braun, Nanocomposite science and technology, John Wiley & Sons, 2006.
- [6] S.S. Ray and M. Okamoto, Progress in polymer science, 28 (2003) 1539.
- [7] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R.E. Gorga, Journal of composite materials, 40 (2006) 1511.
- [8] N. Pezhooli, J. Rahimi, F. Hasti and A. Maleki, Scientific Reports, 12 (2022) 9885.
- [9] A.A. Musa, A. Bello, S.M. Adams, A.P. Onwualu, V.C. Anye, K.A. Bello and I.I. Obianyo, Polymers, 17 (2025) 893.
- [10] J.-J. Luo and I.M. Daniel, Composites science and technology, 63 (2003) 1607.
- [11] B. Fadeel, A. Pietroiusti and A.A. Shvedova, Adverse effects of engineered nanomaterials: exposure, toxicology, and impact on human health, Academic Press, 2017.
- [12] M. Alexandre and P. Dubois, Materials science and engineering: R: Reports, 28 (2000) 1.
- [13] E.T. Thostenson and T.-W. Chou, carbon, 44 (2006) 3022.
- [14] D. Miracle, Composites science and technology, 65 (2005) 2526.
- [15] K. Niihara, Journal of the Ceramic Society of Japan, 99 (1991) 974.
- [16] R. Gupta, Discover Electronics, 1 (2024) 1.
- [17] C. Xia, X. Li, Y. Wu, S. Suharti, Y. Unpaprom and A. Pugazhendhi, Environmental Research, 222 (2023) 115318.
- [18] S. El Afia, A. Cano, P. Arévalo and F. Jurado, Batteries, 10 (2024) 413.
- [19] I. Oladele, S. Adelani, A. Taiwo, I. Akinbamiyorin, O. Olanrewaju and A. Orisawayi, RSC advances, 15 (2025) 7509.
- [20] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun and H. Dai, Journal of the American Chemical Society, 130 (2008) 10876.
- [21] H. Yuk, B. Lu and X. Zhao, Chemical Society Reviews, 48 (2019) 1642.
- [22] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow and C. Saint, Water research, 44 (2010) 2997.
- [23] F. Damiri, S. Andra, N. Kommineni, S.K. Balu, R. Bulusu, A.A. Boseila, D.O. Akamo, Z. Ahmad, F.S. Khan and M.H. Rahman, Materials, 15 (2022) 5392.
- [24] J. Tripathy, A. Mishra, M. Pandey, R.R. Thakur, S. Chand, P.R. Rout and M.K. Shahid, Water, 16 (2024) 1481.
- [25] H. Bozetine, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, Université Mouloud Mammeri, 2017.
- [26] A. Naveed Ul Haq, A. Nadhman, I. Ullah, G. Mustafa, M. Yasinzai and I. Khan, Journal of Nanomaterials, 2017 (2017) 8510342.
- [27] D. Astruc, Inorganic Chemistry, 46 (2007) 1884.
- [28] J. Tsuji, Palladium reagents and catalysts: new perspectives for the 21st century, John Wiley & Sons, 2006.
- [29] M. Alaqarbeh, S.F. Adil, T. Ghrear, M. Khan, M. Bouachrine and A. Al-Warthan, Catalysts, 13 (2023) 1343.

## *Références bibliographiques*

---

- [30] N. Joudeh, A. Saragliadis, G. Koster, P. Mikheenko and D. Linke, *Frontiers in Nanotechnology*, 4 (2022) 1062608.
- [31] S. Nikolov, M. Petrov, L. Lympirakis, M. Friák, C. Sachs, H.-O. Fabritius, D. Raabe and J. Neugebauer, *Advanced Materials*, 22 (2010) 519.
- [32] J. Cai, Z. Zhang and S. Guo, *RETRACTED: Research on Thermal Insulation Performance of Energy-Saving Exterior Walls of Large Buildings Based on Wireless Sensors*, Elsevier, 2021.
- [33] H. Yılmaz and H. Kaçmaz, *Applied clay science*, 62 (2012) 80.
- [34] L.B. De Paiva, A.R. Morales and F.R.V. Díaz, *Applied clay science*, 42 (2008) 8.
- [35] G. Guo, H. Tian and Q. Wu, *Applied clay science*, 171 (2019) 14.
- [36] M. Darder, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Advanced Materials*, 19 (2007) 1309.
- [37] B.K.G. Theng, *Formation and properties of clay-polymer complexes*, Elsevier, 2012.
- [38] H.H. Murray, *Applied clay science*, 17 (2000) 207.
- [39] S. Cimino, L. Lisi, G. Russo and R. Torbati, *Catalysis Today*, 154 (2010) 283.
- [40] F. Bergaya and G. Lagaly, *Handbook of clay science*, Newnes, 2013.
- [41] G. Churchman, T. Davy, L. Aylmore, R. Gilkes and P. Self, *Clay minerals*, 30 (1995) 89.
- [42] N. Al-Yassir and R. Le Van Mao, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 275.
- [43] M. Franchini, A. Impiccini, D. Beaufort, P. Patrier, C.G. Anderson and J. Pons, *Applied clay science*, 67 (2012) 61.
- [44] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira and R. Mosrati, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209.
- [45] A. Reffas, E.M. Bencheikh and L. Duclaux, (2010).
- [46] M. Lanthier, *Visualisation de Desulfitobacterium frappieri PCP-1 dans des biofilms anaérobies par hybridation in situ*, Institut National de la Recherche Scientifique (Canada), 2004.
- [47] T. Gessner and U. Mayer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).
- [48] E.K. ANDJAK, *égradation du bleu de méthylène par procédé d'oxydation avancée: Utilisation d'oxyde d'étain préparé par voie chimique*, université ibn khaldoun-tiaret, 2019.
- [49] M. HADRI, A. MOKADEM and Z. BAILICHE, *Synthèse et caractérisation des nanomatériaux à base d'argent, Application de la dégradation du bleu méthylène*, 2021.
- [50] W.H. Glaze, J.-W. Kang and D.H. Chapin, (1987).
- [51] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier and J.-F. Blais, *Revue des sciences de l'eau*, 22 (2009) 535.
- [52] M.L. Mocwana, P.P. Mokoena, P.S. Mbule, I.N. Beas, G.L. Kabongo, S.N. Ogugua and T.E. Tshabalala, *Catalysts*, 12 (2022) 1313.
- [53] A. Haleem, M. Ullah, A. Shah, M. Farooq, T. Saeed, I. Ullah and H. Li, *Water*, 16 (2024) 1588.
- [54] B. Kamenická, *Journal of Water Process Engineering*, 61 (2024) 105350.
- [55] I. Feddal, Z. Taleb, A. Ramdani, H. Herbache and S. Taleb, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 5 (2019).
- [56] C. Soussi and B. Bensafi, (2019).
- [57] A.S. Borade, B.N. Kale and R.V. Shete, *Int J Pharm Life Sci*, 2 (2011) 536.
- [58] G. Chaudhary, S. Goyal and P. Poonia, *Int J Pharm Sci Drug Res*, 2 (2010) 91.
- [59] I. BOUCHIKHI and A. BACHIR BESSEKLAL, (2019).
- [60] Z. BEKKOUCHE and S. BOUROUIS, (2022).
- [61] B.C. Smith, *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*, CRC press, 2018.
- [62] D. Chaimaa, *Synthèse verte d'un oxyde dopé par Ag. Application à la photocatalyse*, université ibn khaldoun-tiaret, 2024.

## *Références bibliographiques*

---

- [63] A. HINANA, Synthèse, caractérisation et application d'un nanocomposite à base de polymère, university ghardaia, 2024.
- [64] N. Zaatat, I. SENOUCI and N. REMDANI, Synthèse Verte et application de Nanocomposites silice argent, 2022.
- [65] J. Saillard, É. Jacques, J. Urvois, C. Barré, É. Lalière, B. Monserrat and L. Hairault, *L'Actualité chimique*, (2009) 11.
- [66] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, Springer, 2001.
- [67] J.F. Watts and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, 2019.
- [68] A. GHOUL, (2019).
- [69] J.F. Moulder, W. Stickle, P. Sobol and K. Bomben, Perkin-Elmer Corporation, (1992) 51.
- [70] D.B. Williams and C.B. Carter, *Systematic Materials Analysis*, 4 (1978) 407.
- [71] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer, 2013.
- [72] R.F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [73] F. Aryanasab, *Synthetic Communications*, 52 (2022) 521.
- [74] J. Madejová, *Vibrational spectroscopy*, 31 (2003) 1.
- [75] G. Zhuang, L. Li, Q. Liu, P. Yuan, M. Jaber, F. Rodrigues and J. Fan, Available at SSRN 4968722.
- [76] M. BOUCHEKARA, A. BENDRAOUA, S. KACHA, A. BENYOUCEF, A. BELATOUI and M. GHELAMALLAH.
- [77] L. Perelomov, B. Sarkar, M.M. Rahman, A. Goryacheva and R. Naidu, *Applied clay science*, 119 (2016) 417.
- [78] J. Lv, Z. Bai, L. Yang, C. Hu and J. Zhou, *Russian Journal of Electrochemistry*, 49 (2013) 577.
- [79] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates Jr, *Chemical reviews*, 95 (1995) 735.
- [80] C.M. Wang, A. Heller and H. Gerischer, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 5230.
- [81] Y.D. Sintayehu, A.B. Gemeta and S.G. Berehe, *Am. J. Opt. Photonics*, 5 (2017) 55.
- [82] N. Soltani, E. Saion, M.Z. Hussein, M. Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery and P. Vaziri, *International journal of molecular sciences*, 13 (2012) 12242.
- [83] C. Chuaicham, R.R. Pawar, S. Karthikeyan, B. Ohtani and K. Sasaki, *Journal of Colloid and Interface Science*, 577 (2020) 397.
- [84] E. Ghonchepour, M.R. Islami, B. Bananezhad, H. Mostafavi and A.M. Tikdari, *Comptes Rendus. Chimie*, 22 (2019) 84.
- [85] M. Romdhani, W. Aloulou, H. Aloulou, J. Duplay, C. Charcosset and R. Ben Amar, *Sustainability*, 16 (2024) 1860.
- [86] Z. Yu, X. Li, Y. Peng, X. Min, D. Yin and L. Shao, *Polymers*, 11 (2019) 525.
- [87] C.P. Grandini, C.R. Schmitt, F.A. Duarte, D.S. Rosa, C.H. Rosa and G.R. Rosa, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (2023) 6068.

## ملخص :

في هذه المذكرة ، تم تحضير مركبات النانو للسيبيولايت / الباديوم (Pd) بواسطة مسار كيميائي أخضر في الجزء الأول، يتم تصنيع جزيئات (Pd) النانوية في وجود السيبيولايت في محلول مائي عن طريق مستخلص نبات طبي (الحناء). في الجزء الثاني ، يتم استخدام المركبات النانوية المحضرة على هذا النحو كدعم محفز لتنقية المياه المحملة بصبغة كاتيونية (أزرق المثلين). تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل الكتلة والتركيز والشدة.

التجربة باستخدام Pd/Sep (3ملجم،  $10^{-5}$  مول/لتر، مصباح 75 وات) تتميز بوضوح بكفاءتها العالية مع الحد الأدنى من كمية المحفز الضوئي، وبالتالي إظهار أداء تحفيزي رائع.

## Résumé:

Dans ce mémoire des nano-composites sépiolites / Palladium (Pd) ont été préparés par une voie de chimie verte. Dans la première partie, les nanoparticules (Pd) sont synthétisées en présence de la sépiolite en solution aqueuse par l'extrait d'une plante médicinale (Henné). Dans la deuxième partie, les nano-composites ainsi préparés sont utilisés comme support catalytique pour la purification des eaux chargées en colorant cationique (bleu de méthylène). L'influence des différents paramètres tels que la masse la concentration et l'intensité été étudiés.

L'expérience utilisant Pd/Sep (3mg,  $10^{-5}$  mol/l , 120mn , lampe 75 W) se distingue nettement par son efficacité élevée avec la quantité minimale de photo-catalyseur , démontrant ainsi une performance catalytique remarquable .

## Abstract:

In this thesis, sepiolite/palladium (Pd) nanocomposites were prepared using a green chemistry approach. In the first part, the nanoparticles (Pd) were synthesized in the presence of sepiolite in aqueous solution using a medicinal plant extract (henna). In the second part, the nanocomposites thus prepared were used as catalytic support for the purification of water loaded with cationic dye

(methylene blue). The influence of different parameters such as mass, concentration, and intensity were studied.

The experiment using Pd/Sep (3 mg, 10–5 mol/l, 120 min, 75 W lamp) clearly stands out for its high efficiency with the minimum amount of photocatalyst, thus demonstrating remarkable catalytic performance.