



HAL
open science

Réduction catalytique des nitrates en présence de catalyseurs bimétalliques sur différents supports

Mouhamad Rachini

► **To cite this version:**

Mouhamad Rachini. Réduction catalytique des nitrates en présence de catalyseurs bimétalliques sur différents supports. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2022. Français. NNT : 2022DUNK0632 . tel-04544715

HAL Id: tel-04544715

<https://theses.hal.science/tel-04544715>

Submitted on 13 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat

Mention: chimie

Spécialité: chimie analytique, physique, théorique

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université du Littoral Côte d'Opale

à l'Ecole doctorale des Sciences et Technologies (EDST)

de l'Université Libanaise

par

Mouhamad RACHINI

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

***Réduction catalytique des nitrates en présence de catalyseurs
bimétalliques sur différents supports***

Soutenue en 15 Décembre 2022, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M.Thibault Roques-carmes, Dr. (HDR), Université de Lorraine/France	Rapporteur
M. Marcelo Domine, Pr. Universitat Politècnica de València/Spain	Rapporteur
M.Tayssir Hamieh, HDR, Pr. Université de Maastricht/Pays-ba	Examineur (président du jury)
M ^{me} . Amani Chams, Dr. Université Internationale Libanaise/Liban	Examinatrice
M ^{me} . Mira Jaafar, Dr. Université Libanaise/Liban	Examinatrice
M. Eugene Bychkov, HDR, Pr. Université du Littoral Côte d'Opale/France	Directeur de thèse
M ^{me} . Joumana Toufaily, HDR, Pr. Université Libanaise/Liban	Co-directrice de thèse
M. Mohamad Kassem, Dr. Université du Littoral Côte d'Opale/France	Co- directeur de thèse



Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de quatre années de travail effectué au laboratoire MCEMA de l'Université Libanaise et au Laboratoire de Chimie Physique de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université Littoral Côte d'Opale ULCO-France.

En premier lieu, je tiens à remercier mes superviseurs, Madame Joumana Toufaily, professeur à l'Université Libanaise-Liban, et Monsieur Eugène Bychkov, professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)-France, ainsi que mon co-encadrant, Monsieur Mohamad Kassem, maître des conférences à l'ULCO, pour tout leur soutien, leur disponibilité et toutes les connaissances qu'ils m'ont transmises.

Un grand merci à Madame Mira Jaafar maître de conférences à l'Université Libanaise-Liban, je te suis très reconnaissant du temps que tu as pris pour le consacrer à ce travail, merci pour tous tes conseils, tes connaissances scientifiques que tu m'as transmises, ton aide précieuse ainsi que toutes les suggestions et critiques, tout au long de ces 4 années. Sans ton soutien ce travail n'aurait pas été possible.

Je tiens également à remercier Monsieur Thibault Roques-carmes HDR à l'Université de Lorraine-France et Monsieur Marcelo Domine professeur Universitat Politècnica de València-Spain, qui ont acceptés d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie sincèrement de m'avoir consacré de leur temps pour rapporter sur ma thèse.

Je ne manquerai pas d'adresser mes remerciements à M. Tayssir Hamieh professeur, HDR. Université de Maastricht-Pays-Bas, M^{me}. Amani Chams maître des conférences à l'Université Internationale Libanaise, qui ont acceptés d'être membres dans le jury pour me faire l'honneur de juger ma thèse.

Aux Messieurs Jean Daou, professeur, HDR. Université de Haute alsace, Mohamad Hmadeh, professeur, Université Americaine de Beyrouth, Edmond Chebleh professeur à l'Université Libanaise, Ali Jaber maître de conférences à l'Université Libanaise, et Madame Christine Lancelot, professeur à l'Université.de Lille, je les remercie pour leur collaboration ainsi que toutes les facilités qui m'ont accordées pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier la municipalité de Charbène- Liban pour le soutien et le financement de cette thèse.

À tous les collègues, ceux qui sont passés par le laboratoire et ceux qui sont encore là, en particulier, Ola, Malak, Bouthayna, Khaled et Nour, je vous remercie tous pour toute l'aide et la bonne compagnie.

À mes amis, Ali Nasrallah, Nancy Beayni, Houssein Zhour, Razane El Achkar, je vous remercie pour l'amitié et l'aide que vous m'avez témoignées durant mon travail.

À tous les membres de ma famille, vont mes remerciements pour l'affection, le dévouement et les encouragements qui m'ont faits en permanence et en particulier à ma mère en pour son aide indispensable durant toute la période la thèse.

Préface

Cette thèse de doctorat a été réalisée aux laboratoires: des matériaux, de la catalyse, de l'environnement et des méthodes analytiques (MCEMA)/LU-Lebanon, et de physico-chimie de l'atmosphère (LPCA)/ULCO-France.

La thèse est divisée en 6 chapitres. Les chapitres 1, 2 et 6 correspondent respectivement à l'introduction, les matériels et les méthodes et aux principales conclusions et suggestions de travaux futurs. Le noyau principal du manuscrit (chapitres 3 à 5) est basé sur 3 articles scientifiques, dont un article est déjà été publié (avril 2022), tandis que les deux autres sont soumis à la publication.

Liste des publications :

Chapitre 3

Mouhamad Rachini, Mira Jaafar, Fatima Al Ali, Zahraa Sleiman, Mohammad Kassem, Eugene Bychkov, T. Jean Daou, Joumana Toufaily, Tayssir Hamieh. “Pd-Cu Bimetallic Based Catalysts for Nitrate Remediation in Water: Synthesis, Characterization, and the Influence of Supports.” *Catalysis Research* 2, no. 2 (January 29, 2022): 1–1. <https://doi.org/10.21926/cr.2202011>.

Chapitre 4

Mouhamad Rachini, Mira Jaafar, Nabil Tabaja, Sami Tlais, Racha Hamdan, Fatima Al-Ali, Ola Haidar, Christine Lancelot, Mohamad Kassem, Eugene Bychkov, Lucette Tidahy, Renaud Cousin, Dorothée Dewaele, Mohamad Hmadeh, Tayssir Hamieh, Joumana Toufaily. “Comparative study between supported bimetallic catalysts for Nitrate remediation in Water.” Soumis (Septembre 2022).

Chapitre 5

Mouhamad Rachini, Mira Jaafar, Nabil Tabaja, Sami Tlais, Racha Hamdan, Fatima Al-Ali, Ola Haidar, Christine Lancelot, Mohamad Kassem, Eugene Bychkov, Lucette Tidahy, Renaud Cousin, Dorothée Dewaele, Mohamad Hmadeh, Tayssir Hamieh, Joumana Toufaily. “Bimetallic catalysts based on SBA-15 for nitrate reduction in Water.” Soumis (Septembre 2022).

Résumé

Les lignes directrices pour les pays du Moyen-Orient et d'Europe encouragent les pays à assurer et à restaurer la qualité de leurs ressources en eau afin d'atteindre un bon état chimique et écologique. En général, de nombreuses actions sont nécessaires pour maintenir ou améliorer la qualité des ressources en eau: empêcher la pollution des eaux usées domestiques et industrielles, promouvoir la pollution diffuse causée par l'agriculture, protéger les eaux souterraines, encourager les utilisateurs d'eau à économiser l'eau et réduire la pollution de l'air).

Le secteur des nanotechnologies offre plus d'alternatives et les catalyseurs bimétalliques ont montrés des capacités supérieures aux technologies traditionnelles de traitement de l'eau.

L'objectif principal de cette thèse est de développer un nouveau catalyseur bimétallique supporté, dédié à la réduction catalytique du nitrate dans l'eau potable sans production d'ammonium.

Mots-clés: Réduction catalytique, catalyse hétérogène, catalyseur bimétallique, réduction de nitrates, traitement de l'eau.

Abstract

The guidelines for Middle East and European countries encourage countries to ensure and restore the quality of their water resources in order to achieve good chemical and ecological status.

In general, many actions are needed to maintain or improve the quality of water resources: preventing domestic and industrial wastewater pollution, promoting diffuse pollution from agriculture, protecting groundwater, encouraging water users to conserve water, and reducing air pollution).

The nanotechnology sector offers more alternatives and the bimetallic catalysts have shown superior capabilities to traditional water treatment technologies.

The main objective of this thesis is to develop a new supported bimetallic catalyst dedicated to the catalytic reduction of nitrate in drinking water without ammonium production.

Keywords: Catalytic reduction, heterogeneous catalysis, bimetallic catalyst, nitrate reduction, water treatment.

Sommaire

Remerciements.....	2
Liste des figures	10
Liste des tableaux.....	12
Liste d'abréviations	13
Introduction générale	14
Chapitre 1	16
1. Étude bibliographique	16
1.1. Pollution de l'eau par les nitrates.....	16
1.1.1. Causes	17
1.1.2. Conséquences	17
1.1.3. Procédés de dénitrification de l'eau	18
1.2. Réduction catalytique des nitrates	21
1.2.1. Un aperçu	21
1.2.2. Mécanisme de la réaction.....	22
1.2.3. Facteurs influençant la réduction catalytique	25
Références	67
Chapitre 2	85
2. Matériels et méthodes	85
2.1. Préparation des supports.....	85
2.1.1. Préparation du composite NTC/TiO ₂	85
2.1.2. Fonctionnalisation des NTC	86
2.1.3. Synthèse de SBA-15	86
2.2. Préparation du catalyseur	87
2.2.1. Procédure 1 : Réduction par NaBH ₄	87
2.2.2. Procédure 2 : Réduction par traitement thermique sous H ₂	88
2.2.3. Préparation des catalyseurs supportés sur SBA-15.....	88
2.3. Caractérisation du catalyseur.....	90
2.4. Réduction des nitrates	94

2.5.	Détermination des nitrates et de l'ammoniac au spectrophotomètre.....	95
2.6.	Coloration des ions nitrates par analyse spectroscopie visible	95
2.6.1.	Étalons.....	95
2.6.2.	Procédure.....	96
2.7.	Coloration des ions ammonium par analyse spectroscopie visible.....	98
2.7.1.	Étalons.....	98
2.7.2.	Procédure.....	99
	Références	100
	Chapitre 3	101
3.	Pd-Cu Bimetallic Based Catalysts for Nitrate Remediation in Water: Synthesis, Characterization, and the Influence of Supports.....	101
3.1.	Introduction	102
3.2.	Experimental.....	105
3.2.1.	Materials.....	105
3.2.2.	Purification and Functionalization of the Carbon Nanotubes.....	105
3.2.3.	Catalyst Preparation	106
3.2.4.	Catalyst Characterization	106
3.2.5.	Nitrate Reduction	107
3.2.6.	Determination of Nitrate Concentration.....	107
3.3.	Results and Discussion.....	107
3.3.1.	Catalyst Characterization	107
3.3.2.	Catalytic Reduction of Nitrate.....	117
3.4.	Conclusions	120
	References	121
	Chapitre 4	126
4.	Comparative study between supported bimetallic catalysts for Nitrate remediation in Water	126
4.1.	Introduction	127
4.2.	Experimental.....	128
4.2.1.	Materials.....	128
4.2.2.	SBA-15 synthesis.....	128

4.2.3.	Catalyst Preparation	129
4.2.4.	Catalyst characterization	131
4.2.5.	Nitrate reduction	131
4.2.6.	Adsorption	132
4.2.7.	Determination of nitrate and ammonium concentrations by UV-Vis	132
4.3.	Results and discussion.....	133
4.3.1.	Catalyst characterization	133
4.3.2.	Catalytic Reduction of nitrate.....	148
4.3.3.	Kinetic study.....	155
4.4.	Conclusions	158
	References	159
	Chapitre 5	164
5.	Bimetallic catalysts based on SBA-15 for nitrate reduction in Water	164
5.1.	Introduction	165
5.2.	Experimental.....	166
5.2.1.	Materials	166
5.2.2.	SBA-15 synthesis.....	167
5.2.3.	Catalyst preparation	167
5.2.4.	Catalyst characterization	168
5.2.5.	Nitrate reduction	169
5.3.	Results and discussion.....	170
5.3.1.	Catalyst characterization	170
5.3.2.	Catalytic Reduction of nitrate.....	175
5.4.	Conclusions	179
	References	181
	Conclusion générale et perspectives	186

Liste des figures

Figure 1-1: cycle d'azote (MICROTERRA, [s.d.]).	16
Figure 1-2: Les étapes de réduction de la dénitrification biologique.	19
Figure 1-3: Mécanisme général de réduction des nitrates par hydrogénation catalysée, où S est le support et M le métal dispersé sur le support.	21
Figure 1-4: Mécanisme proposé par Vorlop et ses collègues.	23
Figure 1-5: Schéma de réduction de nitrates montrant l'adsorption et la réaction entre les différents espèces générées.	23
Figure 1-6: Mécanisme de réduction proposé par Epron et al.	25
Figure 1-7: Dioxyde de titane et ses structures cristallines.	39
Figure 1-8: Structure du charbon actif.	46
Figure 1-9: Construction d'un nanotube de carbone à partir du graphène.	50
Figure 1-10: Représentation des différents NTCs synthétisés, à savoir les NTC monoparois.	50
Figure 1-11: Graphène et nanotube de carbone à simple et plusieurs parois.	50
Figure 1-12: Image de TEM de MWNT.	51
Figure 1-13: schéma du MWNT.	52
Figure 1-14: Représentation schématique d'un réacteur CVD.	55
Figure 1-15 : Les défauts aux extrémités et à la paroi des nanotubes.	57
Figure 1-16: Immobilisation des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone.	60
Figure 1-17: Domaines d'applications des nanocomposites C-TiO ₂ .	62
Figure 1-18: Représentation schématique de la réduction photocatalytique des nitrates sur des catalyseurs Pd – Cu / CNT-TiO ₂ en présence de H ₂ et de CO ₂ , sous irradiation proche des UV à la lumière visible.	64
Figure 2-1 : Représentation schématique de la préparation du composite NTC/TiO ₂ .	85
Figure 2-2: Représentation schématique de la fonctionnalisation des NTC.	86
Figure 2-3: Représentation schématique de la méthode 1 de réduction (par NaBH ₄).	87
Figure 2-4: Représentation schématique de la méthode 2 de réduction (traitement thermique sous H ₂).	88
Figure 2-5: Schéma de l'appareil de réaction : (1) entrée H ₂ ; (2) entrée CO ₂ ; (3) agitateur magnétique ; (4) mélange (catalyseur + Solution nitrates 30 mg/L) ; (5) réacteur en verre.	94
Figure 2-6: les solutions étalons présentant des concentrations en nitrates connues.	97
Figure 2-7: Courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration).	97
Figure 2-8: Courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration)	99
Figure 3-1: XRD patterns of the MWCNTs, AC, and Titania; A: Anatase, R: Rutile.	108

Figure 3-2: FT-IR spectra of (a) the functionalized MWCNTs, and (b) AC.....	109
Figure 3-3: Particle size distribution of the MWCNTs functionalized using two different approaches - sonification and refluxing.	110
Figure 3-4: Scanning Electron Microscopy (SEM) images of: (a) MWCNTs as-received; (b) Purified MWCNTs; (c) TiO ₂ ; and (d) AC.....	114
Figure 3-5: TEM micrographs of the Pd-Cu/MWCNTs: a) 1 μm resolution and b) 100 μm resolution.	114
Figure 3-6: Nitrogen adsorption-desorption isotherms for: (a) Pd-Cu/MWCNTs; (b) Pd-Cu/AC; and (c) Pd-Cu/TiO ₂	117
Figure 3-7: Nitrate conversion (%) after 2 h of catalytic reduction using a) Pd-Cu/MWCNTs, b) Pd-Cu/Activated Carbon, and c) Pd-Cu/TiO ₂ as catalysts at a range of pH ($C_{NO_3^-} = 50$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L).	119
Figure 4-1: XRD patterns of CNT2, TiO ₂ , CNT1 and AC.....	134
Figure 4-2: XRD small angle pattern of SBA-15.	135
Figure 4-3: FTIR a) FCNT 1; b) CNT 1; c) CNT 3; d) SBA-15; e) AC.....	139
Figure 4-4: Scanning Electron Microscopy (SEM) images: (a) CNT 2; (b) CNT1; (c) CNT 3; (d) (e) 4Pd-1Cu/CNT 2.....	141
Figure 4-5: Scanning Electron Microscopy (SEM) images: (a) SBA-15; (b) 1Pd-1Cu/ SBA-15; (c) TiO ₂ ; (d) AC.	142
Figure 4-6: EDX pattern of 4Pd-1Cu/CNT 1	145
Figure 4-7: EDX pattern of 4Pd-1Cu/CNT 2	145
Figure 4-8: EDX pattern of 4Pd-1Cu/AC.....	146
Figure 4-9: EDX pattern of 4Pd-1Cu/TiO ₂	146
Figure 4-10: Nitrates conversion (%) and formed nitrites percentage (%) analyzed by Ion Chromatography (IC) after 2 or 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 4Pd-1Cu/FCNT1, 4Pd-1Cu/FCNT2, 4Pd-1Cu/AC, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 4Pd-1Cu/TiO ₂ prepared by method 1. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L).....	156
Figure 4-11: Nitrates conversion (%) and formed nitrites percentage (%) analyzed by IC after 3 h or 5h of catalytic reduction using the supported catalysts: 1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/TiO ₂ , and 1Pd-1Cu/CNT3-TiO ₂ prepared by method 2 with and without CO ₂ flow. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L).....	157
Figure 5-1: XRD pattern of SBA-15.....	170
Figure 5-2: FT-IR spectra of SBA-15	171
Figure 5-3: Nitrogen adsorption-desorption isotherm of: (a) SBA-15; (b) 1Pd-1Cu/SBA-15; (c) 1Pt-1Cu/SBA-15.....	173
Figure 5-4: Scanning Electron Microscopy (SEM) images: (a) SBA-15; (b) Pd-Cu/ SBA-15.	174
Figure 5-5: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using 4Pd-1Cu as a catalyst reduced by two methods. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L, Absence of CO ₂)	176

Figure 5-6: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using 1Pd-1Cu/SBA-15 as a catalyst reduced with H ₂ one time at 100 °C and the other time at 200 °C. (CNO ₃ ⁻ = 30 ppm, Ccatalyst = 0.5 g/L, pH=5.5)	176
Figure 5-7: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using 4Pd-1Cu reduced with H ₂ at 100°C as a catalyst,with CO ₂ flow (5.5 pH buffer) and without CO ₂ flow. (CNO ₃ ⁻ = 30 ppm, Ccatalyst = 0.5 g/L).	177
Figure 5-8: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 1Pd-1Cu/SBA-15, 1Pd-1Sn/SBA-15, 1Pt-1Cu/SBA-15, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 2Pd-0.6Cu/SBA-15 reduced with H ₂ at 100°C. (CNO ₃ ⁻ = 30 ppm, Ccatalyst = 0.5 g/L).	179

Liste des tableaux

Tableau 1-1: les avantages et les caractéristiques comparatives des technologies de dénitrification de l'eau, a)Coût estimé pour un processus de 1000 m ³ /d ; b)Suppression des pesticides et autres composés halogénés ; c)Sensibilité aux pesticides. (Tokazhanov et al. 2020)	20
Tableau 1-2: Conversion des nitrates et sélectivité des catalyseurs bimétalliques sur différents supports.	26
Tableau 1-3: Avantages et inconvénients des différentes méthodes de synthèse des catalyseurs bimétalliques.....	31
Tableau 1-4: les résultats récents de quelques supports en utilisant les Pd-Cu comme métaux.	37
Tableau 1-5: Comparaison entre SWNT et MWNT (Saifuddin, Raziah, et Junizah, 2013). .	52
Tableau 1-6: Résumé des principales méthodes de production et de leur efficacité. (Saifuddin, Raziah, et Junizah, 2013).....	55
Tableau 2-1: les catalyseurs préparés en fonction de leur méthode de réduction avec la température utilisée.	89
Tableau 2-2: préparation des solutions standards.	96
Tableau 2-3: Préparation des solution standards.	98
Tableau 3-1: Texture properties of the supports.	116
Tableau 4-1: The prepared catalysts and their preparation conditions.	130
Table 4-2: BET properties of the used catalysts	142
Table 4-3: ICP results of some of the prepared catalysts.....	148
Table 4-4: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 4Pd-1Cu/FCNT1, 4Pd-1Cu/FCNT2, 4Pd-1Cu/AC, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 4Pd-1Cu/TiO ₂ prepared by method 1. (CNO ₃ ⁻ = 30 ppm, Ccatalyst = 0.5 g/L)	149

Table 4-5: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 2Pt-1Cu/FCNT2, 2Pd-1Sn/FCNT2, 2Pd-1Cu/FCNT2, 1Pd-1Cu/FCNT2, and 4Pd-1Cu/FCNT2 prepared by method 1. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L).....	151
Table 4-6: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/TiO ₂ , 1Pd-1Cu/CNT3-TiO ₂ , 1Pd-1Cu/SBA-15, and 1Pd-1Cu/AC prepared by method 2. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L)	152
Table 4-7: Nitrate conversions ($X_{NO_3^-}$) and nitrite, ammonium and nitrogen selectivities ($S_{NO_2^-}$, $S_{NH_4^+}$, S_{N_2}) of some of the prepared supported catalysts prepared by method 2 and reduced at 200 °C at the end of the catalytic reduction. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L, $pH \approx 5.5$).....	154
Tableau 5-1: The prepared catalysts and their preparation conditions.	168
Table 5-2: BET properties of SBA-15 before and after co-impregnation of metals.....	172
Table 5-3: ICP results of the prepared catalysts.....	173
Table 5-4: Nitrate conversions ($X_{NO_3^-}$) and nitrite, ammonium and nitrogen selectivities ($S_{NO_2^-}$, $S_{NH_4^+}$, S_{N_2}) of the prepared supported catalysts after 5 h of reaction with CO ₂ flow (fixed $pH=5.5$).	179

Liste d'abréviations

CA = Charbon Actif

NTC= Nanotubes de carbone

MWCNT : Multi-walled carbon nanotubes

M_P : Métal promoteur

M_N : Métal noble

Ncal : Non calciné

NRed : Non réduit

CI = Chromatographie Ionique

Introduction générale

La pollution de l'eau est un problème majeur qui a plusieurs conséquences sur la vie sur terre. Elle est principalement causée par la pollution industrielle et les activités humaines. La pollution de l'eau par nitrates est l'un des types des pollutions de l'eau qui perturbent le cycle naturel d'azote. Au cours des 200 dernières années, le cycle mondial de l'azote a subi des changements majeurs. De plus, l'azote inorganique (tel que le nitrate (NO_3^-) pénètre dans l'environnement surtout dans les systèmes aquatiques, à travers diverses activités humaines, telles que les activités agricoles et urbaines, l'utilisation de pesticides, de composés organiques ou inorganiques, le mauvais traitement des déchets industriels, et l'immersion des déchets dans les eaux souterraines et les cours d'eau potable.

Les concentrations de nitrate dans diverses sources d'eau au-dessus de la limite acceptable définie par les normes internationales [50 mg/L (Council Directive (91/676/EEC), 2010)] constituent un problème environnemental majeur dans le monde. L'ion (NO_3^-) existe naturellement et il est la forme d'azote la plus stable, il est une source d'azote essentielle pour les plantes mais à cause des perturbations du cycle d'azote naturel par l'humain, le nitrate devient un polluant très répandu car il est très soluble dans l'eau. Il affecte plusieurs réservoirs d'eau souterraine et provoque l'eutrophisation. À des concentrations élevées, il est connu pour causer de nombreuses complications de santé, telles que la méthémoglobinémie, le diabète et la propagation de maladies infectieuses. Ils ont encore un effet néfaste sur les animaux d'eau douce et marins, et les poissons d'eau douce sont plus sensibles aux niveaux élevés de nitrate dans l'eau. Il peut également affecter gravement les bovins en raison d'une intoxication aux nitrates. (M.-O. Ratel, [s.d.]). Par conséquent, les nitrates doivent être éliminés des facteurs environnementaux (tels que les eaux de surface et les eaux souterraines) pour avertir de telles difficultés.

Les méthodes conventionnelles de traitement du NO_3^- peuvent être divisées en trois catégories: la chimie physique, la biologie et la réduction catalytique. Les méthodes de traitement physico-chimiques (telles que l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'osmose inverse) (Kapoor et Viraraghavan, 1997) (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989) (Hörold et al. 1993) sont efficaces, mais elles ne sont utilisées que pour transférer le NO_3^- de l'eau à la phase dense qui nécessite un traitement ou une élimination (Huang et Zhang, 2005). La dénitrification biologique est généralement utilisée pour le traitement des eaux usées, mais en raison de la

variabilité de la qualité de l'eau et du contrôle des opérations, de la génération de sous-produits indésirables, d'une turbidité élevée et d'autres défis, la dénitrification de l'eau potable est généralement moindre pour risque d'exposition à des agents pathogènes dans l'eau finie (Matějů et al. 1992 ; Moreno et al. 2005). La réduction catalytique des catalyseurs bimétalliques à base des métaux est devenue une nouvelle technologie prometteuse pour le traitement du NO_3^- dans l'eau grâce à ses avantages en la comparant avec les autres méthodes de dénitrification (Hörold et al. 1993 ; Jung et al. 2014 ; Prüsse et Vorlop, 2001) .

À ce niveau, le but de cette thèse est:

- *Développer des catalyseurs bimétalliques supportés efficaces et stables pour éliminer les nitrates dans l'eau.*
- *Évaluer l'influence des méthodes de préparation et les conditions de réaction sur les caractéristiques des différents catalyseurs préparés (y compris leurs performances catalytiques).*
- *La combinaison de nanotubes de carbone et dioxyde de titane , du fait de l'interaction entre les deux phases, ces matériaux sont choisis comme matériaux composites, et ses performances sont prévues être meilleures que le matériau utilisé seul.*
- *Évaluer la phase métallique la plus prometteuse supportée et optimiser la composition métallique pour obtenir le catalyseur le plus efficace.*
- *Étudier l'effet des catalyseurs bimétalliques supportés sur la sélectivité vers l'ammonium, le nitrite et le diazote, à la fin de la réduction catalytique.*

Chapitre 1

1. Étude bibliographique

1.1. Pollution de l'eau par les nitrates

Le nitrate - la forme oxydée de l'azote dissous - est la principale source d'azote des plantes. Il existe naturellement dans le sol (figure 1) et se dissipe lorsque le sol est largement développé et il est très soluble dans l'eau. Par conséquent, l'engrais azoté est utilisé pour reconstituer le sol. Cependant, ces nitrates peuvent être toxiques, en particulier lorsqu'ils entrent dans la chaîne alimentaire par les eaux souterraines et les eaux de surface.

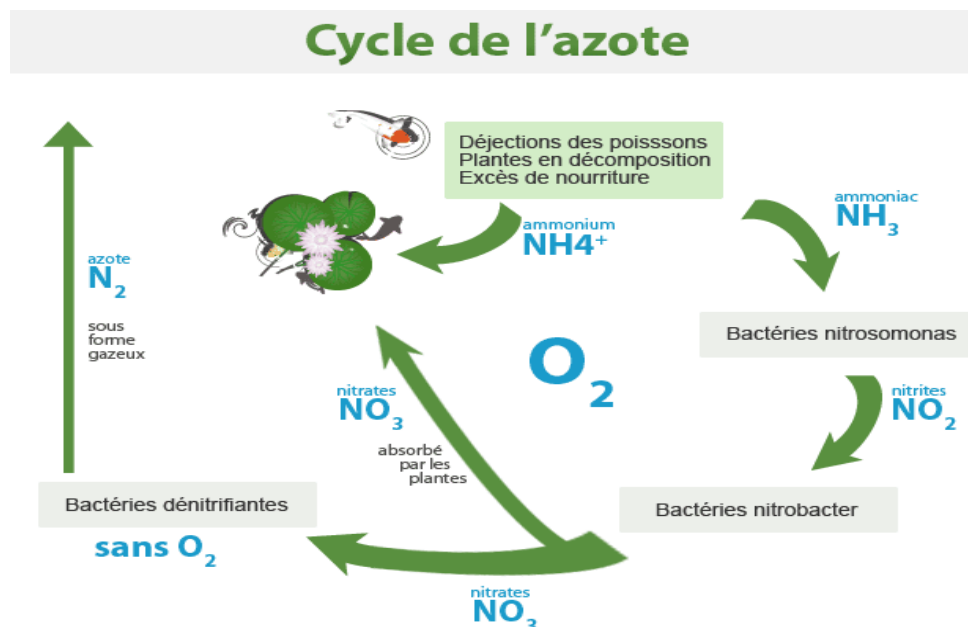


Figure 1-1: cycle d'azote (MICROTERRA, [s.d.]).

La pollution par les nitrates se produit dans les eaux de surface et souterraines, et pénètre dans le sol et de là dans l'approvisionnement en eau provenant de diverses sources. Les coupables courants sont l'eau d'irrigation contenant des engrais, tout comme les fosses septiques, les usines de traitement des eaux usées, les fermes laitières et les conditions naturelles.

La pollution de l'eau par les nitrates fait référence à l'augmentation de la teneur en nitrates observée depuis le développement de l'agriculture intensive depuis la deuxième lutte internationale or cette pollution concerne le monde entier. En raison du cycle de l'azote lourd

et complexe dans le sol (figure 1), la pollution par les nitrates de l'eau est une pollution à forte inertie.

1.1.1. Causes

Le nitrate est formé par l'action biochimique de micro-organismes ou ajouté artificiellement à la lithosphère et à la biosphère. À partir de la seconde moitié du XXe siècle, l'augmentation de la concentration de nitrates dans les eaux de surface et souterraines était principalement liée au développement de l'agriculture intensive. En effet la pollution par les nitrates résulte de l'effet cumulatif de l'application d'un grand nombre d'amendements organiques (engrais, boue, résidus de culture, etc.) et d'engrais minéraux depuis le début de la fertilisation des cultures. Les déchets municipaux, les émissions des stations d'épuration et les eaux usées industrielles sont également des causes de pollution par les nitrates, mais cette dernière est généralement encore limitée aux banlieues des villes, impliquant principalement les eaux de surface (Tyagi et al. 2018).

1.1.2. Conséquences

a. Sur les eaux superficielles

Les eaux de surface peuvent être sujettes au ruissellement, comme l'eau rejetée d'une usine de traitement ou indirectement contaminée par les eaux souterraines. La pollution par les nitrates des eaux de surface conduit généralement à l'eutrophisation de ces eaux en raison du développement de la biomasse. (Hérissan et al. 2017)

b. sur les eaux souterraines

La teneur en nitrate des eaux souterraines est directement liée à la quantité d'engrais azoté appliquée aux zones agricoles au-dessus de ces eaux. Les aquifères à forte eau d'appoint (aquifère ascendant) sont associés à une forte charge d'azote répartie sur le sol et ont la plus forte concentration de nitrate. Normalement, la concentration de nitrate diminuera à mesure que la profondeur du sol augmente. À long terme, la concentration de nitrate dans l'aquifère peu profond est encore élevée en raison de l'apport continu d'engrais azotés provenant de l'agriculture. La vulnérabilité d'une nappe phréatique aux nitrates dépend des propriétés du

sol, en particulier de sa perméabilité ainsi que des propriétés de l'aquifère (variation de la hauteur de la nappe, taux de recharge, vitesse de percolation). (Rogan et Brady, 2009)

c. Sanitaire

La norme sur l'eau potable fixe la concentration maximale de nitrate à 50 mg/L (Council Directive (91/676/EEC), 2010). En France, la teneur moyenne en nitrates de la nappe phréatique en 1998 était d'environ 53 mg / L. Depuis les années 50, la tendance est à la hausse linéaire. La consommation d'eau fortement polluée par les nitrates peut provoquer diverses maladies. Santé: méthémoglobinémie, cancer gastrique, goitre, malformations congénitales, hypertension artérielle (CANTER, 2020).

1.1.3. Procédés de dénitrification de l'eau

L'élimination des nitrates est principalement réalisée par: (i) des procédés de traitement physico-chimiques (Shin et al. 2014 ; Yoshinaga et al. 2002), tels que l'échange d'ions, l'électrodialyse, l'osmose inverse, la nano-filtration ; (ii) la réduction catalytique (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989) et (iii) les procédés biologiques (dénitrification) (Matějů et al. 1992). Le principal inconvénient des traitements physico-chimiques (échange d'ions, osmose inverse et électrodialyse) est que les nitrates ne sont pas transformés en composés inoffensifs, mais seulement concentrés. Ensuite, ils doivent être traités ou éliminés. Dans le cas des traitements biologiques (dénitrification), un grand inconvénient se pose à cause de la difficulté de la séparation présence de bactéries présentes comme déchets dans le produit final (Kapoor et Viraraghavan, 1998). La réduction catalytique est considérée la meilleur méthode pour l'élimination de nitrates en la comparant avec les deux autres méthodes grâce à ses avantages (tableau 1).

i. Procédés biologiques

- **La dénitrification biologique** (hétérotrophe ou autotrophe) utilise des bactéries capables de convertir les ions nitrate en azote en passant par plusieurs étapes (figure2). Cette méthode est largement utilisée dans le traitement de l'eau potable et est considérée comme une bonne méthode pour convertir sélectivement le nitrate en azote inoffensif.

Cependant, cette méthode présente certains inconvénients car elle est difficile à manipuler et entraîne des sous-produits indésirables (Kapoor et Viraraghavan, 1997).

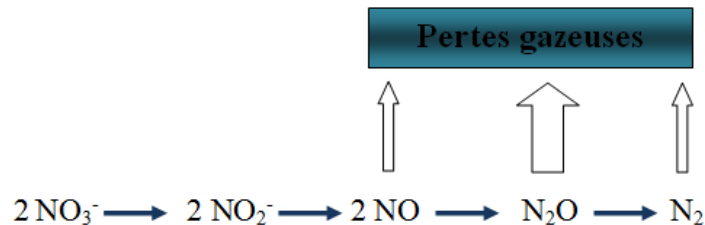


Figure 1-2: Les étapes de réduction de la dénitrification biologique.

ii. Procédés physico-chimiques

- **L'échange ionique** : consiste à l'utilisation de résines échangeuses d'ions. L'eau à traiter traverse la résine, et les ions NO_3^- sont combinés avec la résine, et la résine libère la même quantité d'ions chlorure. Ce procédé est le plus économique. (Yoshinaga et al. 2002)
- **L'électrodialyse** : se définit comme une filtration sous l'action d'un potentiel électrique qui permet aux espèces ioniques de migrer et de se séparer à travers des membranes de polarités différentes. L'électrodialyse n'introduit pas d'autres ions dans l'eau traitée, mais elle transfère la pollution car les nitrates ne sont pas détruits, mais sont présents dans le concentré. (Yoshinaga et al. 2002)
- **L'osmose inverse** : C'est un phénomène dans lequel le solvant diffuse à travers la membrane séparant des solutions de différentes concentrations de sel. Dans le phénomène d'osmose, l'eau s'écoule d'une solution avec une concentration plus faible vers une solution avec une concentration plus élevée. En osmose inverse, le processus est inversé en l'appliquant à la solution à purifier sous une pression supérieure à la pression osmotique. (Shin et al. 2014)
- **La nanofiltration** : Un autre procédé membranaire est une technologie de filtration entre ultrafiltration (membrane de clarification) et osmose inverse. Il utilise une membrane semi-perméable, une membrane minérale ou une membrane organique. (Abdel-Fatah, 2018)

Il est à noter que tous ces procédés physico-chimiques n'éliminent pas les nitrates, mais les déplacent, ils ne sont pas spécifiques et relativement coûteux. De plus, pour les procédés membranaires, il existe un risque important de colmatage de la membrane.

• **La réduction catalytique**

La réduction catalytique à l'aide d'hydrogène sur un catalyseur solide est l'une des méthodes les plus utiles pour purifier les flux d'eau potable. Le processus est décrit comme suit: le nitrate est réduit en nitrite, qui est converti en azote comme produit principal et en ammonium comme sous-produit. (Yoshinaga et al. 2002).

Le tableau 1 résume les avantages et les caractéristiques comparatives des technologies de dénitrification de l'eau. Les avantages de la dénitrification catalytique par rapport aux autres technologies environnementales classiques sont : l'absence de production de boues, la grande sélectivité vis-à-vis de l'azote, la cinétique de réduction rapide, la faible consommation d'énergie et le faible encombrement.

Tableau 1-1: les avantages et les caractéristiques comparatives des technologies de dénitrification de l'eau, a) Coût estimé pour un processus de 1000 m³/d ; b) Suppression des pesticides et autres composés halogénés ; c) Sensibilité aux pesticides. (Tokazhanov et al. 2020)

Technologie	Échange d'ions	Osmose inverse	Dénitrification biologique	Réduction catalytique
Devenir du nitrate	Adsorbé et concentré	Concentré dans un flux de déchets	Transformé en N ₂	Transformé en N ₂
Déchets	Saumure résiduaire	Saumure résiduaire	Boues bactériennes	Aucun
Additifs chimiques	Chlorure de sodium	Acide et base sulfuriques	Éthanol et acide phosphorique	H ₂
Pourcentage d'efficacité dans la purification de l'eau	85–98%	75–80%	98%	98–100%
Flexibilité dans les opérations variables	Moyen	Moyen	Faible	Élevé
Utilisation d'énergie	Faible	Élevé	Moyen	Faible
Espace requis	Limité	Limité	Élevé	Faible
Déplaçable	Oui	Oui	Non	Oui
Gestionnaire	Bien	Bien	Faible	Bien
Type de l'opération	Régénération périodique	Continu	Continu	Continu
Sensibilité à la désactivation	Moyen	Élevée	Élevée	Moyen
Le contrôle automatique	Simple	Simple	Complexe	Simple

Temps de démarrage	Immédiatement	Immédiatement	Jusqu'à 1 mois	Immédiatement
Surveillance requise	Petite	Petite	Intensive	Moyenne
Sélectivité de la procédure	Faible	Faible	Élevée	Élevée
Odeurs	Non	Non	Oui	Non
Bruit	Un peu	Élevé	Aucun	Aucun
Coût indicatif ^a (Euro/m ³)	0.15–0.25	0.4–0.6	0.2–0.3	0.25–0.55
Sensibilité des coûts à la réduction d'échelle	Moyenne	Élevée	Élevée	Faible
Usage polyvalent ^b	Aucun	En fonction de la taille moléculaire	Certains ^c	Très efficace

1.2. Réduction catalytique des nitrates

1.2.1. Un aperçu

La réduction catalytique a été décrite pour la première fois par Vorlop et ses collègues en 1989 en utilisant l'hydrogène comme agent réducteur, le nitrate est converti, sur des catalyseurs bimétalliques, en azote comme produit principal et en ammonium comme sous-produit indésirable (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989). C'est une technologie économique et écologique pour éliminer les nitrates et les nitrites de l'eau. Ensuite des catalyseurs ont été développés, qui réduisent principalement les nitrates et les nitrites en azote. (Hörold et al. 1993) Le nitrite peut être réduit en utilisant un seul catalyseur métallique, tandis que le nitrate doit être éliminé en ajoutant un second métal pour activer le catalyseur. Le nitrate est réduit en nitrite de produit intermédiaire, lui-même réduit en azote ou en ammoniac, selon le métal activé.

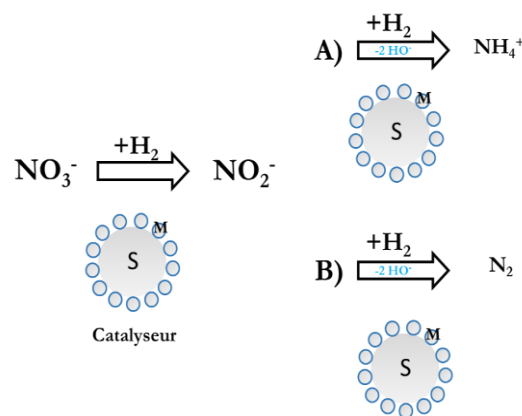


Figure 1-3: Mécanisme général de réduction des nitrates par hydrogénation catalysée, où S est le support et M le métal dispersé sur le support.

Ces dernières années, un certain nombre d'études ont été menées pour optimiser le processus de réduction catalytique du NO_3^- , montrant que les catalyseurs bimétalliques sont plus efficaces que les catalyseurs monométalliques. (Al Bahri et al. 2013) (Mauter et Elimelech, 2008) (Soares et al. 2011)

Les catalyseurs bimétalliques sont composés de métaux nobles (principalement Pd, Pt, Rh et Ru) et de métaux de transition (tels que Cu, Sn, Ag ou In) (Prüsse et Vorlop, 2001) (John et al. 2012) (Zhu et Getting, 2012) (Al Bahri et al. 2013) sur des supports tel que l'alumine (Zhao et al. 2014), la silice (Epron et al. 2002), l'oxyde de titane (Sakamoto et al. 2006), l'oxyde de cérium (Matatov-Meytal et Sheintuch, 2005), niobia Nb_2O_5 , hydrotalcite calcinée (Sa et al. 2005), zéolites (Sá et Vinek, pierre ponce, résine et les matériaux carbonés (Soares et al. 2008) (Soares et al. 2015) (Al Bahri et al. 2013).

Lorsque les NO_3^- ou le NO_2^- sont réduits par les catalyseurs bimétalliques, de nombreux facteurs affectent la distribution des produits finaux N_2 / NH_4^+ y compris le pH, la température, le rapport molaire N:H, la taille et la forme du nanoclusters et le support de catalyseur. (Lemaignen et al. 2002) (Al Bahri et al. 2013) (Jung, Bae, et Lee, 2014) (Zhao et al. 2014) (Zeng et al. 2017).

1.2.2. Mécanisme de la réaction

Vorlop et ses collègues ont proposés en 1989, l'hydrogénation catalytique du nitrate sur un catalyseur bimétallique au palladium pour éliminer le nitrate de l'eau potable (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989). La figure 4 montre le schéma réactionnel proposé et les étapes de base de la réaction. Le nitrate passe par plusieurs étapes, impliquant les nitrites NO_2^- , NO et N_2O comme intermédiaires qui sont réduits en azote moléculaire. L'ammoniac est un produit indésirable, il est formé par la réaction secondaire de l'hydrogène et du NO adsorbé à la surface du catalyseur.

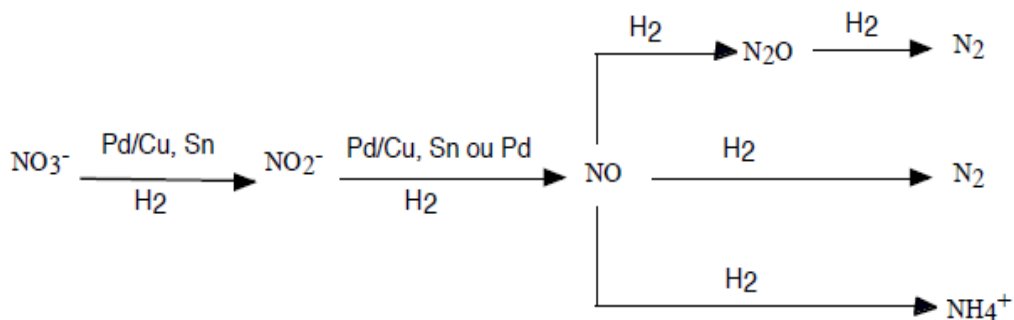


Figure 1-4: Mécanisme proposé par Vorlop et ses collègues.

Prüsse et ses collègues (Prüsse et Vorlop, 2001) ont proposés un mécanisme réactionnel avec trois idées principales :

- La réduction des nitrates se produit principalement au site bimétallique (Pd-Cu ; palladium-étain).
- Le nitrite est réalisé sur des sites monométalliques (Pd).
- La sélectivité de la réaction est déterminée par le rapport N/réducteur sur le site métallique unique du palladium.

Son schéma est montré dans cette figure ci-dessous :

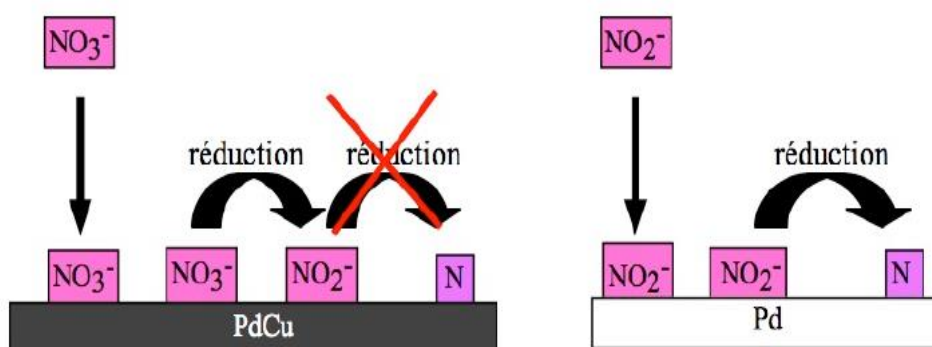


Figure 1-5: Schéma de réduction de nitrates montrant l'adsorption et la réaction entre les différents espèces générées.

Selon Prüsse, lorsque la teneur en métal promoteur augmente, l'activité de réduction des nitrites sur le catalyseur bimétallique diminue (Deganello et al. 2000) et la formation importante de nitrites au cours du processus de réduction des nitrates (Ilinitch et al. 2000) (Prüsse et Vorlop, 2001) lui sert comme un argument de son modèle.

Plus tard, Illinich et al. (Illinich et al. 2000) décrit le mécanisme détaillé de réduction des nitrates sur des catalyseurs bimétalliques Pd-Cu supportés. Leur mécanisme comporte 18 étapes :

1. $\text{H}_2 + 2\text{Pd}[\] \rightarrow 2\text{Pd}[\text{H}]$
2. $\text{NO}_3^- + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow \text{Pd}[\text{NO}_2] + \text{HO}^-$
3. $\text{Pd}[\text{NO}_2] + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Pd}[\]$
4. $2\text{NO}_2 + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{NO}_2^- + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow \text{Pd}[\text{NO}] + \text{HO}^-$
6. $\text{Pd}[\text{NO}_2] + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow \text{Pd}[\text{NO}] + \text{Pd}[\text{OH}]$
7. $\text{NO}_3^- + 2\text{Cu}[\] \rightarrow [\text{Cu}_2\text{O}] + \text{NO}_2^-$
8. $[\text{Cu}_2\text{O}] + 2\text{Pd}[\text{H}] \rightarrow 2\text{Pd}[\] + 2\text{Cu}[\] + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Pd}[\text{NO}] + \text{Pd}[\] \rightarrow \text{Pd}[\text{N}] + \text{Pd}[\text{O}]$
10. $\text{Pd}[\text{O}] + 2\text{Pd}[\text{H}] \rightarrow 3\text{Pd}[\] + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Pd}[\text{N}] + \text{Pd}[\text{N}] \rightarrow 2\text{Pd}[\] + \text{N}_2$
12. $\text{Pd}[\text{N}] + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow \text{Pd}[\text{NH}] + \text{Pd}[\]$
13. $\text{Pd}[\text{NH}] + \text{Pd}[\text{NH}] \rightarrow 2\text{Pd}[\] + \text{N}_2 + \text{H}_2$
14. $\text{Pd}[\text{NH}] + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow \text{Pd}[\text{NH}_2] + \text{Pd}[\]$
15. $\text{Pd}[\text{NH}_2] + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow \text{Pd}[\text{NH}_3] + \text{Pd}[\]$
16. $\text{Pd}[\text{NH}_3] \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Pd}[\]$
17. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
18. $\text{Pd}[\text{OH}] + \text{Pd}[\text{H}] \rightarrow 2\text{Pd}[\] + \text{H}_2\text{O}$

Sur les catalyseurs monométalliques au palladium, l'activation du nitrate est l'étape limitante de la réaction. L'ajout de cuivre peut effectivement accélérer la réduction du nitrate en nitrite (étape 7), qui se produit selon le mécanisme redox. Le cuivre est oxydé en oxyde de cuivre à la surface, et l'oxyde de cuivre sera réduit en cuivre métallique en transférant des atomes d'hydrogène du palladium à l'oxyde de cuivre (étape 8). Concernant la réduction des nitrites, le cuivre n'a pas d'avantages particuliers, il sert seulement à diluer le palladium.

Le mécanisme le plus accepté est celui d'Epron et al (Epron et al. 2001) qui ont supposés que le métal promoteur est responsable de la réduction du NO_3^- par des réactions d'oxydoréduction, et la fonction du métal noble (Pd ou Pt) est d'activer l'hydrogène, ce qui réduit le métal promoteur (figure 6). Les métaux nobles eux-mêmes ne montrent aucune

activité pour réduire le NO_3^- ; cependant, ils sont très actifs dans la dégradation du nitrite (on pense que cela se produit grâce à l'hydrogène actif). (Gauthard, 2003) (Epron, Gauthard, Pinéda, et Barbier, 2001)

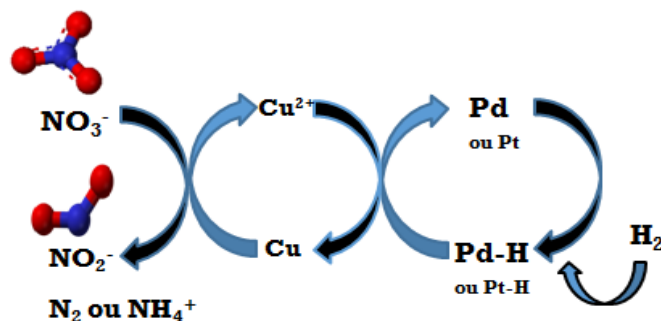


Figure 1-6: Mécanisme de réduction proposé par Epron et al.

1.2.3. Facteurs influençant la réduction catalytique

Dans la réduction catalytique, plusieurs conditions telles que le type de catalyseurs métalliques, le support du catalyseur, le pourcentage des métaux, le pH de la solution, la nature de l'agent réducteur affectent les performances du processus.

Commençant tout d'abord par la définition des catalyseurs bimétalliques et l'histoire de ces catalyseurs dans la réduction de nitrates en montrant l'effet de type métaux sur la conversion de nitrates.

1.2.3.1. Catalyseurs bimétalliques

De nombreuses études ont montrés que les catalyseurs bimétalliques sont plus efficaces que les catalyseurs monométalliques en terme de performances catalytiques et de sélectivité envers le diazote. (Epron et al. 2001) (Hörold et al. 1993) (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989) (Daub et al. 1999)

Le catalyseur bimétallique est composé d'un métal noble (Pd, Pt, Ru, Ir ou Rh) qui peut chimisorber l'hydrogène à température ambiante et d'un métal de transition promoteur (Cu, Sn, Ag, Ni, Fe, Co ou In) avec des caractéristiques redox. (Pintar et al. 1996) (Garron et al. 2005) (Deganello et al. 2000) (Hamid et al. 2018) (Hamid et al. 2016) (Liu et al. 2014)

Ils sont en général préparés sur des supports dont on cite l'alumine, le TiO_2 , le ZrO_2 , le SnO_2 , le charbon actif... (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989) (Prüsse et Vorlop, 2001) (Soares, Órfão 2011) (Bae et al. 2016) (Silva et al. 2018 ; Soares et al. 2008)

Parmi les catalyseurs, Pd-Cu, Pd-Sn et Pt-Cu sont les catalyseurs les plus étudiés, et sont considérés comme ayant la plus forte activité et sélectivité pour la réduction des nitrates. (Yoshinaga et Akita2002) (Quiton et Lu 2021) (Bagheri et al. 2014 ; Silva et al. 2018 ; Soares et al. 2011)

De nombreux autres catalyseurs ont également montrés une activité de réduction des nitrates. (Hörold, Vorlop1993) (Soares, Órfão 2009)

De plus, Vorlop et ses collègues ont décrit le développement de catalyseurs au palladium supporté, qui peuvent réduire le nitrite en azote avec une sélectivité de 99,9%. (K.D. Vorlop et T. Tacke, 1989 ; Prüsse et Vorlop, 2001)

Le tableau 2 montre les catalyseurs bimétalliques supportés sur des différents supports qui sont déjà testés dans la réduction de nitrates, à différents temps de réaction et différents conditions de réaction et qui ont une bonne activité catalytique.

Tableau 1-2: Conversion des nitrates et sélectivité des catalyseurs bimétalliques sur différents supports.

Catalyseur	Conditions de réaction : dose du catalyseur, concentration initiale de nitrates, gas utilisés, temps de réaction.	Activité (%)	Sélectivité N ₂ (%)	Référence
Pd-Cu/pierre ponce	0.64 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 450 min	100	91.5	(Deganello,2000)
Pd-Cu/pierre ponce	0.45 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 250 min	100	79	(Sa, 2005)
Pd-Cu/CA	0.2-1g 200 mg L ⁻¹ H ₂	86.1	2.4	(Sakamoto, 2006)
Pd-Cu/TiO ₂	0.2-1g 200 mg L ⁻¹ H ₂	68.6	16.7	(Sakamoto, 2006)
Pd-Cu/ZrO ₂	0.2-1g 200 mg L ⁻¹ H ₂	72.4	8.9	(Sakamoto, 2006)
Pd-Cu/Al ₂ O ₃	0.2-1g 200 mg L ⁻¹ H ₂	65	0	(Sakamoto, 2006)
Pd-Cu/CA	0.4 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂	63	52	(Soares, 2009)

	5 h			
Pt-Cu/CA	0.4 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5 h	56	30	(Soares, 2009)
Rh-Cu/CA	0.4 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5 h	98	26	(Soares, 2009)
Ir-Cu/CA	0.4 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5 h	55	10	(Soares, 2009)
Pd-Cu/TiO ₂	0.5 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5 h	100	17	(Soares, 2011)
Pd-Cu/NTC-TiO ₂	0.5 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5 h	100	66	(Soares, 2011)
Pd-Cu/ alumine	3 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 8h	95		(Palomares,2011)
Pd-Cu/ hydrotalcite	3 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 7h	45		(Palomares,2011)
Pd-Cu/ graphite	3 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 7h	35		(Palomares,2011)
Pd-Cu/NTC	0.4 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5h	64	23	(Soares, 2012)
Pd-Sn/Al ₂ O ₃	0.712 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5h	100	92.4	(Costa, 2012)
Pd-Cu/maghémite	0.8 g L ⁻¹ 132.8 mg L ⁻¹ H ₂ 100 min	99.5		(Jung, 2012)
Pd-Cu/hématite	0.8 g L ⁻¹	63		(Jung, 2012)

	132.8 mg L ⁻¹ H ₂ 100 min			
Pd-Cu/alumine	0.8 g L ⁻¹ 132.8 mg L ⁻¹ H ₂ 100 min	43		(Jung, 2012)
Pd-Cu/CA	0.64 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂	100	98	(Al Bahri, 2013)
Pd-Sn/CA	0.64 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂	85	88	(Al Bahri, 2013)
Pd-In/CA	0.64 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂	97	72	(Al Bahri, 2013)
Pd-Cu/Hématite (alpha- Fe ₂ O ₃)	0.25 g 132.8 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 300 min	94	72.4	(Jung, 2014)
Pd-Cu/Al ⁰	3.53 g L ⁻¹ 142 mg L ⁻¹ Without H ₂ 4h	94.4	34.1	(Zhao, 2014)
Pt-Cu/Al ⁰	3.53 g L ⁻¹ 142 mg L ⁻¹ Without H ₂ 4h	81	6.6	(Zhao, 2014)
Au-Cu /Al ⁰	3.53 g L ⁻¹ 142 mg L ⁻¹ Without H ₂ 4h	91	3.8	(Zhao, 2014)
Ru-Cu /Al ⁰	3.53 g L ⁻¹ 142 mg L ⁻¹ Without H ₂ 4h	24.2	8.3	(Zhao, 2014)
Pd-Cu/bentonite	0.64 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 400 min	100		(Pizarro, 2015)
Pd-Sn/bentonite	0.64 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 400 min	100		(Pizarro, 2015)
Pd-In/bentonite	0.05 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂	100		(Gao, 2015)

	5h			
Pd-In/alumine	0.25 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 400 min	100		(Pizarro, 2015)
Pd-Cu/NaY zéolite	0.5 g 100 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 5 h	100	94	(Soares, 2015)
Pd- Cu /NZVI	0.6 g L ⁻¹ 100 mg L ⁻¹ H ₂ 1h	97	18	(Bae, 2016)
Pd-Sn/ZSM 5	2.5 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 60 min	100	91	(Hamid, 2016)
Pd-Sn/NBeta	2.5 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 30 min	98	80.8	(Hamid, 2017)
Pd-In/NBeta	2.5 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 120 min	95	82.93	(Hamid, 2017)
Pd-Cu/NBeta	2.5 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 120 min	95	92.68	(Hamid, 2017)
Pd-Sn/boue rouge	1.25 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 45 min	100	89	(Hamid, 2018)
Pd-In/boue rouge	1.25 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 180 min	100		(Hamid, 2018)
Pd-Cu/boue rouge	1.25 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 240 min	78		(Hamid, 2018)
Pd-Zn/boue rouge	1.25 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 240 min	64		(Hamid, 2018)
Pt-Sn/boue rouge	1.25 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹	35		(Hamid, 2018)

	H ₂ + CO ₂ 240 min			
Au-Sn/boue rouge	1.25 g L ⁻¹ 133 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 240 min	17		(Hamid, 2018)
Pd-Sn/zéolite	0.25 g 30 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 1 h	100	88.1	(Park, 2019)
Pd-Sn/kaolinite	0.25 g 30 mg L ⁻¹ H ₂ + CO ₂ 1 h	100	71	(Park, 2019)

Ce tableau montre l'efficacité pour la réduction des nitrates et la sélectivité en azote des catalyseurs bimétalliques Pd-Cu, Pd-In, Pd-Sn, Pt-Cu, , Rh-Cu, Ir-Cu, Ru-Cu et Au-Cu supportés sur différents types de matériaux.

Ces travaux montrent que les Pd-Cu , Pt-Cu et Pd-Sn supportés sur différents supports, sont les catalyseurs bimétalliques les plus efficaces en terme d'activité de réduction de nitrates et de la sélectivité envers le diazote. Le catalyseur Pd-In s'est également avéré actif dans la réduction des nitrates, les catalyseurs Pd-In supportés par la bentonite et l'alumine ont permis une réduction de 100 % des nitrates.

Dans les études sur les matériaux de support, les catalyseurs Pd-Cu supportés par TiO₂ se sont avérés avoir l'activité catalytique la plus élevée (Soares et al. 2011). Ceux-ci comprennent CeO₂, CeO, MnO₂, Al₂O₃, SiO₂, CA, NTC, les composites CA-oxyde de cérium et les composites CA-oxyde de manganèse. Bien que le même métal de transition et le même métal noble aient été utilisés pour catalyser la réduction des nitrates, différents matériaux de support ont présentés des performances différentes en termes d'activité et de sélectivité, indiquant que le support a une grande influence sur l'activité catalytique et la sélectivité de la réduction catalysée des nitrates.

Méthodes de préparation

Il existe une variété de techniques de synthèse qui peuvent être utilisées pour préparer des catalyseurs bimétalliques supportés. Cette section décrit certaines des méthodes les plus

couramment utilisées pour synthétiser des catalyseurs bimétalliques, ainsi que les avantages et inconvénients potentiels de chaque méthode (tableau 3).

La composition et les performances catalytiques du catalyseur bimétallique sont généralement liées au mode de préparation du catalyseur. Ces facteurs incluent le précurseur de sel métallique et l'environnement de réaction (affecté par la température, le pH et la pression), le coût de la phase active, la surface spécifique du catalyseur et les propriétés catalytiques spécifiques (Duvenhage et Coville, 2005). De petits changements dans ces facteurs modifieront les propriétés et les performances du catalyseur. En raison des coûts des matières premières et des restrictions de stockage et de transport, seules quelques méthodes sont utilisées dans l'industrie chimique.

Tableau 1-3: Avantages et inconvénients des différentes méthodes de synthèse des catalyseurs bimétalliques.

Méthode de synthèse	Avantages	Inconvénients	Référence
Co-précipitation	<ul style="list-style-type: none"> • Homogénéité de la distribution des composants • Température de réaction relativement basse • La taille des particules est fine et uniforme avec des particules faiblement agglomérées 	<ul style="list-style-type: none"> • Insensible • Semi-quantitatif • Temps de réaction long. • Consomme de grandes quantités de produits chimiques 	(Deraz, 2018)
Dépôt précipitation	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle facile de la taille et de la composition des particules • Diverses possibilités de modifier l'état de surface des particules et l'homogénéité globale 	<ul style="list-style-type: none"> • Des traces d'impuretés peuvent précipiter avec le produit • Consomme beaucoup de temps • Ne fonctionne pas bien si les réactifs ont des taux de précipitation très différents 	(Silas, 2018)
Plasmatechnique	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction du temps de préparation du catalyseur • Faibles besoins en énergie • Production d'espèces actives hautement distribuées • Production de particules métalliques de taille uniforme 	<ul style="list-style-type: none"> • Les méthodes complexes ne peuvent pas être appliquées à l'échelle industrielle • Problème de désactivation du catalyseur 	(Aluha 2017 ; Aluha, , 2016)

	<ul style="list-style-type: none"> • Sélectivité améliorée • Amélioration de la durée de vie du catalyseur 		
Imprégnation	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé rapide • Peu coûteux • Les propriétés et la configuration finales peuvent être facilement contrôlées à l'avance. 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficultés à préparer un catalyseur à haute concentration. • Difficultés pour obtenir une dispersion uniforme des composants du catalyseur sur la surface du support. • Les particules nécessitent une calcination 	(Deraz, 2018)
Méthode sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> • Homogénéité et pureté supérieures • Bon contrôle microstructurel des particules métalliques • Grande surface BET • Bonne stabilité thermique des métaux supportés • Des éléments supplémentaires peuvent être ajoutés facilement • L'hydroxylation sur le support est facile à contrôler • Faible température de cristallisation 	<ul style="list-style-type: none"> • Le temps nécessaire • Coûts d'entretien et d'exploitation élevés • Les particules doivent être calcinées 	(Gonzalez, 1997 ; Taghavimoghaddam, 2012)
Méthode des micelles inversées	<ul style="list-style-type: none"> • Distribution étroite de la taille des particules • Contamination négligeable du produit lors de l'homogénéisation des composés de départ • Faible consommation d'énergie • Faibles temps de vieillissement • Utilisation d'un équipement simple • Meilleur contrôle de la taille, de la forme, de l'uniformité et de la dispersion des particules 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficultés à séparer les particules des constituants (par exemple, les agents de surface) • La formation de colloïdes est un processus complexe 	(Uskoković, 2005)

i. Co-précipitation

Les précipitations peuvent être causées par des changements dans certains paramètres, tels que la température, le pH, l'évaporation et/ou la concentration en sels métalliques. Il a été largement utilisé dans la synthèse de catalyseurs à un seul composant ou de catalyseurs supportés et mixtes.

La précipitation contrôlée de la solution de précurseur est régie par le principe de nucléation, dans lequel les plus petites particules élémentaires stables de la nouvelle phase se forment dans des conditions de précipitation, de croissance particulaire ou d'agglomération spécifiques (Deraz, 2018) (Munnik, 2015). Dans la co-précipitation, une solution contenant le sel de métal actif et le sel du composé à convertir en tant que support est mélangée avec un alcali (NaOH, Na₂CO₃, etc.), et précipitée sous forme d'hydroxyde et/ou de carbonate. Le précurseur solide du métal actif et le support de catalyseur nucléent et croissent en une seule étape (Munnik, 2015 ; Pinna, 1998). C'est l'un des moyens les plus pratiques pour produire des catalyseurs bimétalliques avec un rapport poids/volume élevé du métal, permettant d'atteindre une charge métallique de 70 % en poids et même plus tout en maintenant de petites tailles de particules. (Munnik, 2015)

ii. Précipitation par dépôt

La précipitation par dépôt consiste à déposer une solution de précurseur en changeant de pH, de température ou d'évaporation, ce qui permet d'obtenir des composés métalliques de solubilité relativement faible. Généralement, cette technique nécessite des supports existants et augmente progressivement la concentration de nouveaux composés pour éviter la formation de phases en vrac dans la solution (van der Lee, 2005). La précipitation préférentielle sur le support peut être obtenue en introduisant le support dans la solution, ce qui entraînera la réduction de l'énergie libre de surface des micronoyaux, ou la stabilisation du précipité, réduisant ainsi la barrière énergétique pour la nucléation. La surface du support doit agir comme un germe de nucléation. La nucléation des substances métalliques est généralement causée par des changements de pH, ce qui permet la production de composés à faible solubilité. Lorsque cela est fait en injectant un agent précipitant (tel qu'une solution alcaline), un grand soin doit être pris pour éviter que la concentration locale dépasse la

sursaturation critique, ce qui provoquera une grande quantité de précipitation. Les techniques de précipitation par dépôt uniforme sont généralement les plus préférées, dans lesquelles la précipitation est induite uniformément dans tout le récipient de réaction. Cela peut être fait en ajoutant de l'urée, généralement à température ambiante,

Lorsqu'il est chauffé à 90 °C, il se décompose lentement pour former OH⁻. Par conséquent, la valeur du pH augmentera lentement pendant le processus de décomposition (Munnik, 2015). Cette méthode a été développée pour la synthèse de charges métalliques dépassant le catalyseur obtenu par imprégnation, et l'imprégnation est limitée par la solubilité (van der Lee, 2005).

iii. Pulvérisation de plasma

L'application du plasma en catalyse a été largement étudiée (Mok et Kim, 2011 ; Neyts, 2016 ; Puliyalil et al. 2018). Lorsque le matériau du plasma participe à la réaction de surface du catalyseur, certaines activités chimiques inhabituelles se produisent. Cela a conduit à des efforts pour appliquer directement le plasma à la préparation de catalyseurs à haut rendement. Il existe trois grandes tendances dans l'utilisation des catalyseurs de synthèse par plasma, à savoir (1) la synthèse chimique par plasma de catalyseurs à particules ultrafines, (2) le dépôt assisté par plasma de composés catalytiquement actifs (sur divers supports, y compris l'utilisation de la pulvérisation au plasma pour synthétiser des types) (Catalyseur) plasma thermique) et (3) synthèse assistée par plasma (ou modification plasma du catalyseur) (Liu, 2002).

Le plasma est composé d'atomes hautement excités, de molécules, d'ions et de substances radicalaires. Il est considéré comme le quatrième état de la matière. L'état du plasma est dû au processus d'ionisation qui se produit lorsqu'une grande quantité d'énergie est appliquée au gaz. L'ionisation d'un gaz se produit lorsque des molécules entrantes entrent en collision avec des électrons et qu'une absorption électromagnétique se produit. La réactivité des espèces produites dépend du type de plasma et de gaz utilisé (Boutonnet Kizling , 1996).

iv. Co-imprégnation

L'imprégnation est un procédé dans lequel un volume donné de solution contient des précurseurs de phase active en contact avec un solide, ou agent de support, ou autre phase

solide active, qui est ensuite séchée pour que le solvant soit absorbé. Cette opération est généralement suivie du séchage, de la calcination et/ou de la réduction du support imprégné. L'un des avantages de cette méthode est sa simplicité pratique à l'échelle du laboratoire et de l'industrie (Deraz, 2018).

v. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique prometteuse pour la synthèse de supports de catalyseurs en raison de sa capacité à produire des supports à haute surface et à haute porosité. Ces propriétés facilitent la dispersion élevée des particules métalliques lors de l'étape ultérieure d'imprégnation. Cette méthode permet également la synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés en une seule étape, ce qui entraîne la dispersion des précurseurs métalliques pendant la synthèse du support de catalyseur (Tran, 2007). L'eau peut être utilisée sans co-solvant comme milieu réactionnel dans les étapes de pré-réaction, ce qui rend la méthode sol-gel respectueuse de l'environnement (Sierra-Salazar, 2019).

vi. Méthode des micelles inversées

La synthèse par micelles inversées utilise des microémulsions pour produire des particules métalliques supportées présentant une distribution de taille relativement étroite. Ces microémulsions sont formées en dissolvant une petite quantité de précurseurs métalliques dans un environnement aqueux à l'intérieur d'un surfactant non ionique tel que le Triton X-100 ou le cyclohexane. Les pré-curseurs métalliques sont chimiquement réduits, ce qui conduit à l'amélioration de la formation des particules de CoFe au cœur des micelles (Mohd Zabidi, 2012). La synthèse du catalyseur supporté commence lorsqu'une solution aqueuse est mélangée avec les précurseurs métalliques et un surfactant avec une solution en phase huileuse de l'agent réducteur. Sous agitation vigoureuse, la solution devient claire, ce qui indique la formation de micelles inversées (Yu, 2012). Le support du catalyseur est ajouté au fur et à mesure que la solution est titrée avec un agent déstabilisateur d'émulsion comme l'acétone ou le tétrahydrofurane (THF) pour perturber les micelles, ce qui conduit à l'adsorption des micelles sur le support (Mohd Zabidi, 2012 ; Yu, 2012).

1.2.3.2. Supports des catalyseurs

Récemment, l'importance d'un support de catalyseur approprié a acquis un grand intérêt. L'idée est que le catalyseur principal doit être dispersé sur un support approprié pour stabiliser les nanoparticules et obtenir les meilleures performances, et pour réduire la quantité de métaux coûteux utilisés, réduisant ainsi la dépense totale de catalyseur.

Cependant, les supports de catalyseurs hétérogènes jouent parfois un rôle structurel en raison des effets de structure et d'activité liés à la phase. Par conséquent, le catalyseur hétérogène sélectionné sur le support doit conserver ses propriétés spécifiques, telles que la porosité, la surface spécifique, la dispersibilité, la sélectivité et l'activité catalytique. (Soares, et al. 2011)

La morphologie et la taille des pores du matériau de support sélectionné jouent un rôle important dans l'amélioration de la stabilité et des performances du catalyseur hétérogène. (Astruc, 2005)

Selon la littérature, le support de catalyseurs hétérogènes étudiés sont l'alumine, la zéolithe, les nanotubes de carbone, le charbon actif et les oxydes métalliques, tels que TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , MnO_2 et ZrO_2 , tous ces supports peuvent affecter l'activité et la sélectivité des catalyseurs, pour la réduction des nitrates, en plus des conditions des réactions, de la préparation du catalyseur, de la promotion du métal noble, et des catalyseurs supportés. (Al Bahri, 2013)

Les catalyseurs Pd-Cu supportés sur des matériaux carbonés et des oxydes métalliques sont le plus couramment utilisés pour la réduction catalytique des nitrates.

Les catalyseurs à base de TiO_2 sont généralement très actifs pour éliminer les nitrates, mais en raison de leur capacité à effectuer une hydrogénation, ils atteignent une faible sélectivité en azote (Sa et al. 2005).

Il est rapporté que dans les mêmes conditions, l'activité des catalyseurs bimétalliques Pd-Cu supportés par des matériaux carbonés est supérieure à celle des mêmes catalyseurs Pd-Cu supportés par des oxydes métalliques tels que TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 ou ZrO_2 . Ceci est dû à leur chimie de surface et une plus grande dispersion des métaux (Soares et al. 2011) (Sakamoto et al. 2006).

De plus, il a été démontré que le couplage de nanotubes de carbone et de TiO_2 a un effet positif sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Pd-Cu dans la réduction catalytique du nitrate en N_2 (Soares et al. 2011).

Tableau 1-4: les résultats récents de quelques supports en utilisant les Pd-Cu comme métaux.

Catalyseur	Conversion de nitrates	Sélectivité N ₂	Temps de réaction	Référence
Pd-Cu/ NTC-TiO ₂	100%	66%	5h	(Soares et al. 2011)
Pd-Cu/NTC-TiO ₂ (50 : 50)	100%	55%	5h	(Santos et al. 2020)
Pd-Cu/NTC	100%	52%	5h	(Santos et al. 2020)
Pd-Cu/ TiO ₂	68.6%	16.7%		(Sakamoto et al. 2006)
Pd-Cu/ TiO ₂	100%	17%	5h	(Soares et al. 2011)
Pd-Cu/ TiO ₂	100%	50%	1h	(Bae et al. 2013)
Pd-Cu/TiO ₂	100%	65%	1h	(Santos et al. 2020)
Pd-Cu/CA	86.15%	2.4%		(Sakamoto et al. 2006)
Pd-Cu/CA	63%	52%	5h	(Soares et al. 2009)
Pd-Cu/CA	90%	90%	8h	(Al Bahri et al. 2013)
Pd-Cu/pierre ponce	100%	79%		(Sá et Vinek, 2005)
Pd-Cu/pierre ponce	100%	91.5%		(Deganello et al. 2000)
Pd-Cu/NBeta zéolite	95 %	92,68 %	2h	(Hamid et al. 2017)
Pd-Cu/Al	94.4%	34.1%	4h	(Zhao et al. 2014)
Pd-Cu/NZVI	97%	18%	1h	(Hamid et al. 2016)
Pd-Cu/ Al ₂ O ₃	65.5%	0%		(Sakamoto et al. 2006)
Pd-Cu/Maghénite	99.5%	30%	8h	(Al Bahri et al. 2013)
Pd-Cu/boue rouge	100%	72%	8h	(Al Bahri et al. 2013)
Pd-Cu/NaY zéolite	100%	94%	5h	(Soares et al. 2015)
Pd-Cu/SBA-15	50%	60%	5h30	(김민성, 정상호, Lee, 2013)

D'après ce tableau, on peut remarquer qu'en utilisant les mêmes métaux, les catalyseurs ont donnés différents effets (réactivité et sélectivité) grâce au type de support et ça valide que le support joue un role important dans la réactivité des catalyseurs bimétalliques dans la réduction de nitrates et la sélectivité de ces catalyseurs envers le diazote comme produit final de cette réaction.

Par exemple, les résultats de Sakamoto et al. ont montrés que, par rapport aux autres supports (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃), le catalyseur Pd-Cu/CA (charbon actif) présentait la plus grande

élimination (86,1%) et la sélectivité de N₂ était de 2,4%. Cependant, Pd-Cu/TiO₂ a montré une meilleure sélectivité en N₂ (16,7%), avec un taux d'élimination de 68,6% (Sakamoto et al. 2006). De plus, lorsque Cu est utilisé comme métal promoteur et Pd comme métal noble, la réduction de NO₃⁻ par le support NZVI montre une efficacité de réduction très rapide (> 97% en 30 minutes), mais elle ne montre pas la meilleure sélectivité N₂ (très faible, 18 % ; Tableau 4) (Hamid et al. 2016). En revanche, le catalyseur bimétallique Pd-Cu supporté par la zéolithe NBeta permet une élimination de 95 % en 120 minutes, avec une sélectivité de 92,68 % vers N₂ (Hamid et al. 2017). Par contre, le Pd-Cu/SBA-15 a présenté la plus faible conversion de nitrates en le comparant avec tous les autres supports (50%) mais avec une bonne sélectivité vers le N₂ (60%) (김민성, 정상호, Lee, et al. 2013).

Les résultats de Santos et al. ont montrés que tous les supports testés (NTC /TiO₂ /NTC-TiO₂) ont donnés une conversion totale des nitrates mais se différent dans la sélectivité vers le diazote, où le Pd-Cu/TiO₂ a présenté la meilleur sélectivité 65% (Santos et al. 2020).

a) Oxyde de Titane (TiO₂)

i. Introduction

Le TiO₂ est un support catalytique hétérogène bien connu, en raison de sa surface et de sa stabilité thermique et de sa résistance mécanique élevée. (Bagheri, et al. 2014)

Il a été démontré que le TiO₂ améliore les performances du catalyseur (Kominami et al. 1997) (Luo et al. 2013), permettant le réglage de l'activité catalytique pour de nombreuses réactions, y compris la déshydrogénation (Liang et al. 2014), l'hydrodésulfuration (Palcheva et al. 2013), la conversion gaz-eau (Bagheri et al. 2013) et la décomposition thermocatalytique (Kominami et al. 1997). L'oxyde de titane mésoporeux pur en phase anatase avec une distribution nette des pores et une grande surface a été synthétisé pour améliorer le degré de distribution et l'uniformité des catalyseurs immobilisés (Nolan, 2013).

Il est bien connu que les matériaux de support de catalyseur à base de TiO₂ ont d'excellentes performances (Bamwenda et al. 1997), ce qui est dû à la stabilité chimique et thermique élevée des nanoparticules de TiO₂. Les supports de catalyseur à base de TiO₂ ont une excellente résistance à la corrosion dans différents milieux électrolytiques.

Le TiO₂ peut être considéré comme un support pour les catalyseurs hétérogènes, ce qui garantit la stabilité et la disponibilité commerciale dans les environnements électrochimiques (Tauster et al. 1981). Dans le même temps, de fortes interactions entre les particules

catalytiques et l'oxyde de titane mésoporeux ont été enregistrées, ce qui a finalement amélioré la stabilité et l'activité catalytiques. Le TiO_2 , en tant que matériau de support de catalyseur, présente également un certain degré de conductivité protonique, ce qui peut améliorer le mécanisme de frontière triphasique des réactions catalytiques (Kim et al. 2003).

Les progrès continus dans la synthèse et les modifications des nanomatériaux TiO_2 ont apportés de nouvelles propriétés et de nouvelles applications avec des performances améliorées allant du stockage d'hydrogène aux applications catalytiques en tant que support de catalyseur hétérogène. Ces progrès constants ont démontrés que les nanomatériaux TiO_2 jouent et continueront de jouer un rôle important dans la protection de l'environnement et dans la recherche de technologies énergétiques renouvelables et propres (Chen et Mao, 2007).

ii. Structures et procédés de synthèse

Le dioxyde de titane, aussi appelé oxyde de titane (IV), acide titanique, anhydride titanique ou blanc de titane, correspond à l'état d'oxydation le plus courant du Titane. Le TiO_2 existe sous trois formes cristallines: L'anatase, le rutile et la brookite (figure 7).

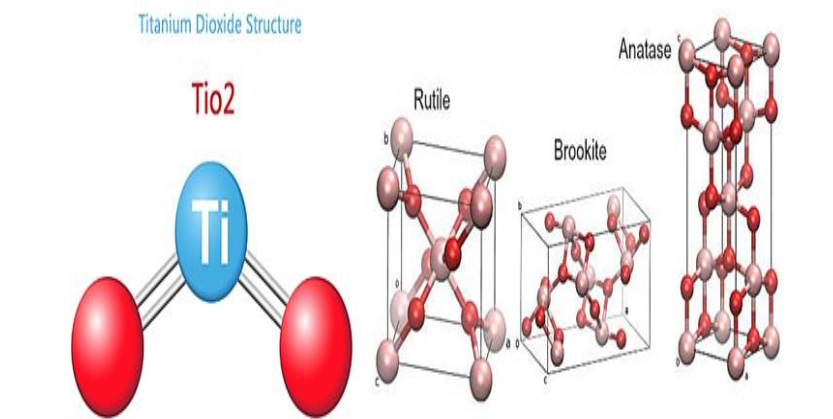


Figure 1-7: Dioxyde de titane et ses structures cristallines.

L'anatase et le rutile sont les types les plus courants, et la taille des cristaux de rutile est toujours plus grande que celle de la phase anatase. La phase anatase est constituée de chaînes en zigzag de molécules octaédriques reliées les unes aux autres, tandis que le rutile est constitué de chaînes linéaires de structure octaédrique avec des bords opposés. La brookite est la troisième forme structurale, la structure orthogonale, qui est rarement utilisée et n'a aucun intérêt dans la plupart des applications. La brookite et l'anatase cristalline au-dessus de

600 °C subiront un changement de phase et se transformeront en phase rutile. (Chen et al. 2014)

L'anatase est souvent utilisée comme support de catalyseur pour les catalyseurs métalliques hétérogènes en raison de sa surface spécifique élevée et de sa forte interaction avec les nanoparticules métalliques. (Palcheva et al. 2013)

Seules quelques études ont rapportés que les supports de catalyseur rutile ont une activité catalytique plus élevée que l'anatase, comme l'oxydation du toluène, du xylène et du benzène sur des catalyseurs au cuivre supportés par du cuivre. En raison de la stabilité thermodynamique de sa phase cristalline élevée, le rutile est plus approprié comme support modèle pour les particules métalliques (Yan et al. 2005) (Francisco et Mastelaro, 2002). De plus, il est rapporté que le rutile et l'anatase ont des différences significatives dans leur capacité à lier des particules métalliques à leurs surfaces respectives ; bien que l'anatase présente généralement une forte interaction avec le support métallique, cet effet n'est pas significatif sur le rutile. Il n'est pas souhaitable que la stabilité thermodynamique du TiO₂ soit relativement faible, et la calcination conduit généralement à l'effondrement de la structure poreuse (Went et al. 1992). De plus, il est rapporté qu'une calcination au-dessus de 465°C conduit toujours à un changement de phase de l'anatase au rutile (Bagheri et al. 2013). La transition de phase peut être liée à la croissance de la taille des cristaux, ce qui conduit à une diminution significative de la surface spécifique (Kominami et al. 1997). Par conséquent, cela devrait également affecter les performances catalytiques globales du catalyseur métallique hétérogène.

La technologie de synthèse de TiO₂ nécessite généralement des températures élevées pour cristalliser des matériaux amorphes dans l'une des phases de TiO₂, comme la brookite, l'anatase et le rutile, ce qui donne des particules plus grosses et des matériaux généralement non poreux. (Grosso et al. 2003)

Récemment, des méthodes de synthèse à basse température ont permis d'obtenir du TiO₂ cristallin, qui a un degré de contrôle plus élevé sur le polymorphe formé et la porosité à l'intérieur ou entre les particules. Il a été rapporté que la méthode basée sur la solution peut former des particules cristallines de TiO₂ au niveau nanométrique sans traitement thermique, avec un accent particulier sur les polymorphes résultants, la surface, la taille des particules et la morphologie des cristaux.

Les méthodes de synthèse de TiO₂ sont : méthodes de dépôt, méthodes d'oxydation, méthodes sonochimiques et assistées par micro-ondes, méthodes hydro/solvothermiques et les méthodes sol-gel.

1) Méthodes de dépôt

Dans ces procédés, les matériaux gazeux sont condensés pour former des matériaux en phase solide. Ce processus est généralement effectué dans une chambre à vide. Si une réaction chimique se produit, elle est appelée dépôt chimique en phase vapeur (CVD), si aucune réaction ne se produit, elle est appelée dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et dépôt physique en phase vapeur (PVD). Des exemples de CVD comprennent la pyrolyse par pulvérisation électrostatique, la pyrolyse à la flamme de diffusion, la pyrolyse au plasma thermique, la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique, la pyrolyse induite par laser et la pyrolyse assistée par ultrasons. (Seifried et al. 2000) (Oh et Ishigaki, 2004)

2) Méthodes d'oxydation

Ces méthodes consistent à oxyder le titane métallique à l'aide d'oxydants ou par anodisation. L'anodisation d'une feuille de titane sous une tension comprise entre 10 et 20 V dans du fluorure d'hydrogène à 0,5% conduit à la formation de nanotubes de TiO₂ alignés dont le diamètre est contrôlé en variant la tension appliquée (Chern et Beutler, 1976). Dans une autre étude, des nanotubes de TiO₂ cristallisés ont été obtenus lorsque la plaque de titane anodisée a été traitée thermiquement à 500°C pendant 6 heures dans un environnement d'oxygène (Gavrilov 1975). On a également constaté que l'oxydation directe du titane métallique avec du peroxyde d'hydrogène conduisait à la formation de nanorods de TiO₂.

3) Méthodes sonochimiques et assistées par micro-ondes

La méthode sonochimique a été appliquée pour produire des nanoparticules de TiO₂ hautement photoactives par l'hydrolyse du tétraisopropoxyde de titane (TTIP) dans l'eau pure ou dans un mélange éthanol/eau sous rayonnement ultrasonique (Yu, Yu, Ho, et Zhang, 2001).

Dans les méthodes assistées par micro-ondes, on utilise des micro-ondes qui sont des ondes électromagnétiques dont les fréquences vont de 0,3 à 300 GHz et dont les longueurs d'onde sont comprises entre 1 mm et 1 m. Selon Zhu et Chen (Poole-Wilson et Langer, 1975), le chauffage par micro-ondes fait intervenir deux mécanismes principaux, à savoir la polarisation dipolaire et la conduction ionique.

En traitement industriel, cette méthode présente l'avantage d'un transfert thermique rapide et d'un chauffage sélectif. Cette technique permet une distribution uniforme de l'énergie dans l'échantillon, une meilleure reproductibilité et un excellent contrôle des paramètres expérimentaux.

4) Méthodes hydro/solvothermiques

Il s'agit de deux procédés, solvothermique et hydrothermique, qui sont presque similaires. La méthode hydrothermique est un processus de cristallisation d'une substance à une température élevée et à une pression de vapeur élevée en utilisant une solution aqueuse de la matière (Arimura, 1975).

La synthèse hydrothermale est caractérisée comme une réaction de concoction se produisant dans un dissoluble à des températures supérieures au point de rupture du dissoluble et à des pressions supérieures à bar. Par rapport à la méthode hydrothermique, la méthode solvothermique utilise un solvant non aqueux, a un meilleur contrôle des propriétés du TiO_2 et la température peut être augmentée beaucoup plus haut ce qui signifie que des solvants à haut point d'ébullition peuvent être utilisés. La stratégie hydrothermique exploite le fait qu'en augmentant la température et la pression, les propriétés essentielles de l'eau et par conséquent ses capacités en tant que solvant changent.

Les avantages de la méthode hydrothermique sont les suivants : il s'agit d'une méthode facile pour obtenir la morphologie des nanotubes, la variation de la méthode de synthèse peut être mise en œuvre pour améliorer les propriétés des nanotubes de TiO_2 , et c'est une méthode réalisable pour différentes applications. Cependant, les inconvénients incluent une longue durée de synthèse, la nécessité d'une solution de NaOH hautement concentrée (contaminant les nanotubes de TiO_2 avec NaOH) et le contrôle précis du diamètre des nanotubes (Brezina et al. 1975). En outre, les méthodes hydrothermales sont désavantagées par le coût élevé de l'équipement et l'incapacité de surveiller les cristaux au cours de leur croissance. La méthode

solvothermique permet de façonner, de contrôler la taille, la distribution et la cristallinité des nanoparticules de TiO₂ mieux que la méthode hydrothermique (Stride et Tuong, 2010).

5) Méthodes sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique de chimie humide qui est principalement utilisée dans le domaine de la science des matériaux et de l'ingénierie céramique. Il peut être défini comme la conversion d'une solution précurseur en un solide inorganique par des réactions de polymérisation induites par l'eau. L'hydrolyse forme un sol qui est essentiellement une dispersion de particules colloïdales dans un liquide, et la condensation conduit à la formation d'un gel. Comparé aux méthodes discutées ci-dessus, le procédé sol-gel est très prometteur pour la synthèse et la préparation de nanomatériaux inorganiques et hybrides organiques-inorganiques car il permet l'utilisation de basses températures de traitement (<100°C) et l'homogénéité de la composition au niveau moléculaire (Mitsui, 1975). La taille et la forme des particules et sont faciles à contrôler en utilisant la méthode sol-gel.

Le procédé sol-gel présente plusieurs avantages, notamment (Tseng, Lin, Chen, et Chu, 2010): (i) l'utilisation de basses températures pendant la préparation, (ii) le contrôle facile et efficace de la taille, de la forme et des propriétés des particules, (iii) une meilleure homogénéité des matières premières, (iv) une meilleure pureté des matériaux de départ.

b) Silice mésoporeuse SBA- 15

i. Introduction

La silice amorphe de Santa Barbara (SBA-15) est une silice mésoporeuse importante avec des caractéristiques uniques et importantes : des mésopores très ordonnés, des parois épaisses et hydrothermiquement stables et une très grande surface et l'énorme volume de pores, ce qui en fait un catalyseur très prometteur pour de nombreuses applications. (Rahmat, 2010)

L'histoire du SBA-15 n'est pas longue car il a été synthétisé et rapporté par Zhao et al en 1998 (Zhao et al. 1998). Cependant, il fait l'objet d'une attention rapide dans les domaines de la science des matériaux et de la catalyse, et s'est avéré être un support potentiel pour les catalyseurs hétérogènes de métaux nobles en raison de sa voie, de sa synthèse simple, de sa structure ordonnée, de sa taille de pores étroite et contrôlable, et surface élevée. Par exemple, l'épaisseur de paroi du SBA-15 est d'environ 3,1 à 6,4 nm, ce qui confère au matériau une

stabilité hydrothermique et mécanique supérieure à celle du MCM-41 (Van Der Voort et al. 1999) (Thielemann et al. 2011).

L'arrangement hexagonal de SBA-15 a non seulement des mésopores primaires de taille uniforme, mais aussi les canaux de SBA-15 sont connectés les uns aux autres par des micropores et des mésopores secondaires (Ravikovitch et Neimark, 2001) (Yang et al. 2004). Une autre caractéristique catalytique importante du SBA-15 est que sa surface est relativement inerte, mais il peut être activé en remplaçant des atomes de Si par des atomes d'Al in situ, par exemple (Xu et al. 2004), ou en greffant de nouveaux groupes fonctionnels par des méthodes de post-synthèse (Linares et al. 2014).

ii. Synthèse et propriétés du SBA-15

En 1998, Zhao et al (Zhao et al. 1998) ont rapporté les travaux pionniers de la synthèse du SBA-15. En raison des propriétés excellentes et uniques du SBA-15, les recherches sur la synthèse et la caractérisation sont épanouies pour comprendre pleinement ce matériau et utiliser ses avantages pour à des fins spéciales, en particulier comme support de catalyseur (Kruk et al. 2000) (Yang et al. 2004) (Ryoo et al. 2004) (Celer et al. 2006).

Diverses méthodes de synthèse ont été utilisées, notamment la synthèse directe, l'imprégnation et le greffage post-synthèse, le sol-gel et l'immobilisation. (López-Muñoz, et al. 2005) (Calles et al. 2009) (Carrero et al. 2007)

Parmi les différentes méthodes de synthèse, une procédure typique de synthèse de SBA-15 est la plus utilisée et qui est réalisée dans des conditions acides, en utilisant un copolymère tribloc amphiphile comme agent directeur de structure et réalisée par une méthode hydrothermale. (Nakahira et al. 2010)

Les conditions de synthèse (par exemple, le pH, le copolymère séquencé et la température hydrothermale) peuvent être modifiées dans une large gamme pour produire diverses propriétés de texture tout en gardant la charpente inchangée.

Les propriétés uniques du SBA-15 comprennent une taille de pores uniforme et réglable, des parois de pores épaisses, une stabilité hydrothermale/thermique et mécanique supérieure, une surface spécifique élevée, un grand volume de pores et une structure à pores ouverts. Toutes ces caractéristiques le rendent d'une grande valeur dans diverses applications. (Rahmat, 2010)

Parmi les propriétés texturales du SBA-15, la porosité fait l'objet d'un intérêt particulier, car la taille des pores est une caractéristique importante des matériaux poreux, qui détermine la dispersion et la distribution de taille des particules métalliques supportées, ainsi que la distribution du produit de la réaction.

Support de matériaux de carbone:

Les matériaux au carbone trouvent de plus en plus d'applications en catalyse, soit comme supports, soit comme catalyseurs, en raison de leurs caractéristiques spécifiques, à savoir: résistance à l'acide et aux supports basiques, possibilité de contrôler jusqu'à certaines limites la porosité et la chimie de surface, la récupération facile des métaux nobles par la combustion des supports qui se traduit par un bénéfice économique et un faible impact sur l'environnement, et le coût des supports en carbone généralement inférieur à celui des supports classiques tels que l'alumine et la silice. (Rodríguez-reinoso, 1998)

a) Charbon Actif

i. Introduction

Le charbon actif est une forme microcristalline de carbone avec une porosité et une surface très élevée. Il peut être imaginé comme une mousse solide avec une grande surface dans une particule ou une structure rigide relativement petite. (Balci et al. 1994)

Une caractéristique importante du charbon actif est sa surface chimique, dans laquelle des hétéroatomes existent sur le bord du bord, avec des groupes fonctionnels originaux, produits par des matériaux de base ou des matériaux chimiquement liés au cours du processus. Lorsqu'un précurseur d'azote est utilisé, des groupes azote se forment et lorsque le charbon actif est exposé à l'air ambiant, des groupes oxygène se forment. Le traitement d'oxydation peut augmenter la concentration de ces éléments en phase liquide ou gazeuse. Certains de ces groupes peuvent être sélectivement éliminés par traitement thermique, ce qui augmente l'alcalinité du charbon actif.

La plupart des charbons actifs contiennent des pores de différentes tailles: micropores, mésopores transitoires et macropores.

Dans l'adsorption en phase gazeuse, le charbon microporeux est principalement utilisé, tandis que dans le procédé en phase liquide, le charbon mésoporeux est utilisé. Les applications du

charbon actif mésoporeux comprennent : la purification de l'eau potable, le traitement des eaux usées, la décoloration des édulcorants, le traitement des aliments et des produits chimiques. D'autre part, le charbon microporeux est utilisé pour la récupération des solvants, le contrôle des émissions d'essence et les filtres à cigarettes. (Benaddi et al. 2000)

ii. Structure

La structure du charbon actif est amorphe, la teneur en carbone est élevée et la surface est hydrophobe. La surface du carbone est hétérogène et se compose de feuilles et de bords (couches) de graphène, où les atomes des feuilles de graphène sont moins réactifs que les bords. Le charbon actif commercial a une surface comprise entre 500 et 1500 m²/g et est composé de micropores (Boehm, 2002). Le système de charbon actif est composé de pores ramifiés de différentes tailles (van Oss, 1990).

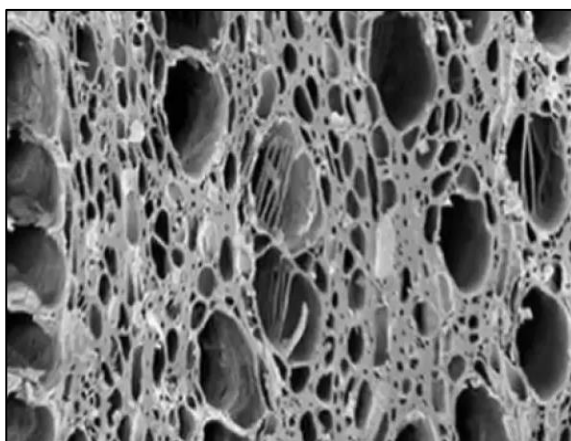


Figure 1-8: Structure du charbon actif.

iii. Synthèse du charbon actif

Les sources les plus courantes de charbon actif à l'échelle commerciale sont le bois, le charbon de bois et le charbon de bois, le lignite, les coquilles de tourbe et les noix de coco. Des sources alternatives telles que les olives et les coquilles d'amandes sont également utilisées. Ces matériaux ont une teneur en carbone allant de 40 à 90 % (en poids) et une densité de 0,4 à 1,45 g/m³. (Cui et al. 2011) (Huang et Zhao, 2016) (Khadhri et al. 2019)

Le charbon actif peut également être produit à partir de résidus agricoles, tels que le maïs olive, la biomasse, les rouleaux de riz, les tiges de maïs, la bagasse, les noyaux de fruits

(noyaux de cerise et d'abricot, pépins de raisin), les coques dures (pistaches, amandes et noix de pécan), la pulpe, les os et les grains de café. (Klasson et al. 2013)

Pour la production du charbon actif encore, la présence de matières carbonées, le transport des matières premières et la disponibilité et les changements saisonniers de la qualité et de la disponibilité des matières premières doivent être pris en compte. (Samsuri et al. 2014) (Thitame et Shukla, 2016)

De plus, pour obtenir de bons résultats, une forte adsorption de carbone et d'oxygène dans l'adsorbant est très nécessaire. D'autres caractéristiques comprennent une résistance élevée à l'abrasion, une résistance élevée à la chaleur et une petite taille de pores, ce qui conduit à une augmentation de la zone exposée, augmentant ainsi la capacité d'adsorption. (Cui et al. 2011) (Prauchner et al. 2016) (Soleimani et Kaghazchi, 2008)

Compte tenu de la nature du processus d'activation, le charbon actif peut être préparé de deux manières : physique et chimique.

Activation physique pour produire du charbon actif

L'activation physique utilisée en entreprise est un processus en deux étapes qui implique la carbonisation (pyrolyse) dans une atmosphère neutre, suivie de gaz oxydants atmosphériques (tels que la vapeur, le dioxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le carbone et l'azote ou des mélanges d'air). et l'activation est dans la plage de 800-1100°C. (Bouchelta et al. 2008)

Cette méthode peut produire du charbon actif avec une structure poreuse et une bonne résistance physique, est une méthode peu coûteuse pour préparer du charbon actif et est considérée comme une méthode verte car elle ne contient pas de substances chimiques. (Byamba-Ochir et al. 2016) (Pallarés et al. 2018) (Yahya et al. 2015)

Cependant, dans le processus d'activation physique du charbon actif, le long temps d'activation et la faible capacité d'adsorption du charbon actif préparé au préalable, ainsi que sa forte consommation d'énergie, constituent les principaux inconvénients. (Yahya et al. 2015)

Production de charbon actif par activation chimique

L'activation chimique, appelée oxydation humide, est généralement utilisée pour les matières premières contenant de la cellulose, telles que le bois, la sciure de bois ou les noix. Ces

matériaux sont également appelés ressources de biomasse. Dans l'activation chimique pour la préparation de charbon actif, le précurseur organique est activé à haute température en présence d'une substance chimique. (Njoku et al. 2014) (Samsuri et al. 2014) (Yahy et al. 2015)

Pour l'activation chimique, les matières premières sont saturées de produits chimiques oxydants et fortement déshydratées dans la première étape.

Après immersion, la suspension est séchée et le mélange restant est chauffé pendant un temps donné. Selon les caractéristiques du matériau activé et du produit final, l'activation peut être effectuée dans la plage de température de 400 à 900 °C, entraînant une dégradation de la cellulose. Le charbon actif peut être obtenu par lavage répété du mélange obtenu.

Un autre objectif du rinçage final est la récupération des substances actives (Samsuri et al. 2014). Les agents d'activation chimique sont des agents déshydratants qui influencent la décomposition pyrolytique et, en inhibant la décomposition, ils peuvent être utilisés pour réduire les émissions de gaz de décomposition pyrolytique et, en inhibant la formation de bitume, augmentent la teneur en charbon actif et, avec les modifications ultérieures de la dégradation thermique des précurseurs, entraînent le développement de la structure poreuse des matériaux carbonés (Gratuito et al. 2008) (Molina-Sabio et Rodríguez-Reinoso, 2004). Ces agents d'activation à pénétration profonde dans la structure du carbone conduisent au développement de petits pores dans le charbon activé, augmentant ainsi sa surface (Gratuito et al. 2008). Contrairement à l'activation physique thermique, les phénomènes de carbonisation et d'activation se produisent simultanément dans l'activation chimique. Ainsi, contrairement à l'activation physique où les processus de carbonisation et d'activation sont généralement réalisés dans deux fours différents, l'activation chimique peut être réalisée dans un seul four (Samsuri et al. 2014).

b) Nanotubes de Carbone

i. En général

Jusqu'en 1985, il y avait deux quantités connues de carbone cristallin allotropique: le diamant tridimensionnel (où sp^3 est hybridé avec du carbone) et le graphite planaire sp^2 (hybridation). En plus de ces deux formes naturelles, deux formes synthétiques ont été ajoutées: les fullerènes (découverts par Kroto, Curl et Smalley en 1985) et les nanotubes de carbone, qui seraient généralement produits par S. Iijima en 1991.

En raison des propriétés électriques, mécaniques, optiques et thermiques uniques des nanotubes de carbone, des recherches approfondies ont été menées au cours de la dernière décennie.

En fonction de ses paramètres structurels, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques et semi-conducteurs. Ce sont les seuls matériaux présentant cette caractéristique, et les nanotubes de carbone (NTC) sont largement utilisés dans le traitement des eaux usées en raison des modifications de leurs propriétés chimiques, physiques, électriques et structurelles. Ils peuvent être utilisés comme adsorbants, catalyseurs et co-catalyseurs pour éliminer les polluants. (Chowdhury et al. 2018)

ii. Structure géométrique et morphologie

La structure du charbon actif est amorphe, la teneur en carbone est élevée et la surface est hydrophobe. La surface du carbone est hétérogène et se compose de feuilles et de bords (couches) de graphène (figure 9), où les atomes des feuilles de graphène sont moins réactifs que les bords. Le charbon actif commercial a une surface comprise entre 500 et 1500 m²/g et est composé de micropores. Le système de charbon actif est composé de pores ramifiés de différentes tailles.

Les nanotubes de carbone sont formés de tubes formés en enroulant sur eux-mêmes des feuilles de graphène dont les extrémités peuvent ou non être fermées par du demi-fullerène (figure 10).

On distingue les nanotubes de carbone à paroi simple (SWNT ou SWCNT, utilisés pour les nanotubes à paroi simple (carbone)) et multicouches (MWNT ou MWCNT, utilisés pour les nanotubes à parois multiples (carbone)), et il existe également des nanotubes à double couche (DWNT) dont les propriétés sont introduites, entre les deux premiers (Figure 11).

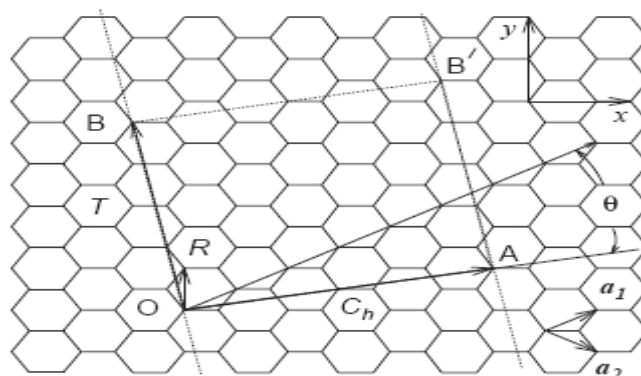


Figure 1-9: Construction d'un nanotube de carbone à partir du graphène.

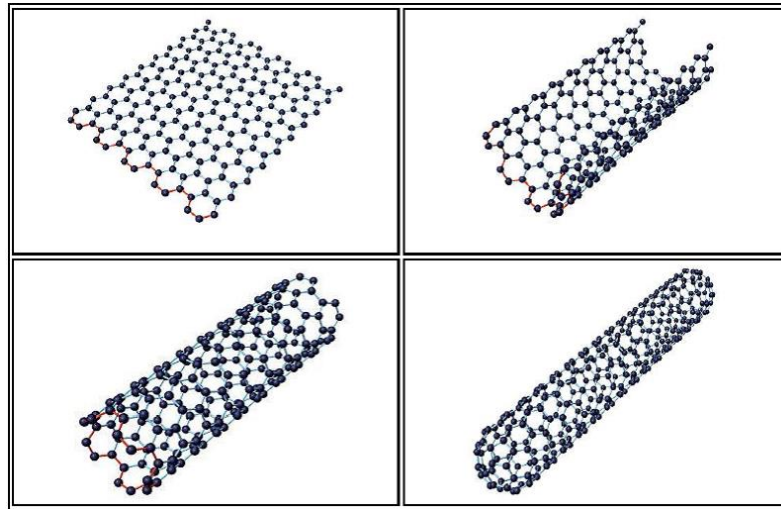


Figure 1-10: Représentation des différents NTCs synthétisés, à savoir les NTC monoparois.

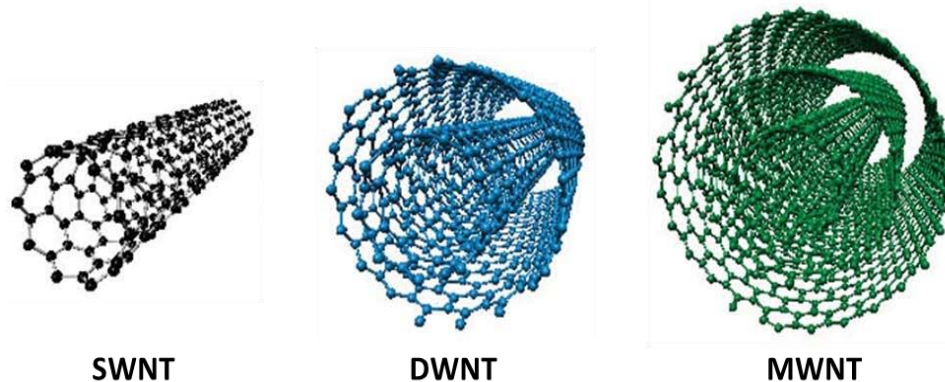


Figure 1-11: Graphène et nanotube de carbone à simple et plusieurs parois.

i. MWNT

Les nanotubes à parois multiples ont été les premiers à être observés par évaporation à l'arc du graphite. Les nanotubes multicouches sont composés de plusieurs feuilles de graphène enroulées concentriquement (figure 12). La distance entre les deux feuilles de graphène est d'environ $3,6 \text{ \AA}$ plus grande que la distance entre les deux feuilles de graphène. Le diamètre

du nanotube varie en fonction du nombre de feuilles, et peut varier de 3 nm à 30 nm, et sa longueur peut atteindre 1 μm .

La méthode de synthèse du MWNT n'a pas été pleinement appréhendée et il n'est pas permis d'utiliser le même nombre de tubes concentriques avec la même hélicité pour les produire. Leur structure dépend en grande partie des paramètres de synthèse, tels que la température, le catalyseur, le rapport gazeux utilisé pour la synthèse. (Hamada et al. 1992)

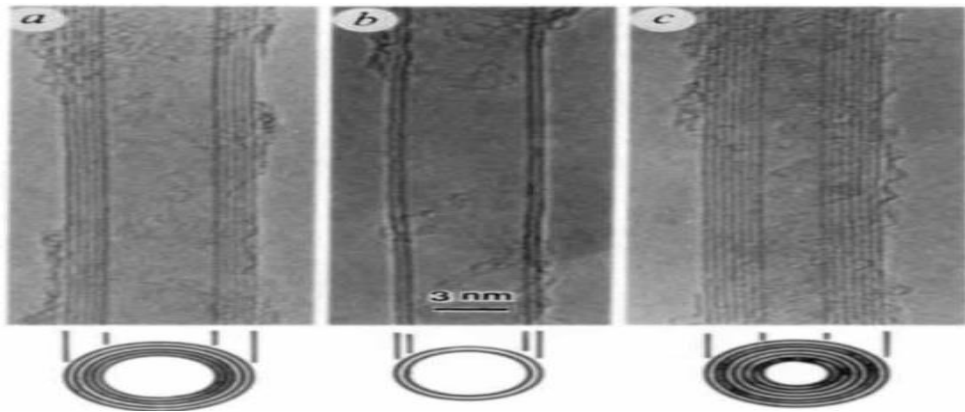


Figure 1-12: Image de TEM de MWNT.

ii. SWNT

En 1993 les SWNT ont été synthétisés par Bethune et alet Iijima. Un SWNT est constitué d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et forme un tube ayant à ses extrémités un semblant de demi-fullerène (figure 13). Le diamètre des nanotubes est compris entre 0.4 nm et 3 nm. (Mintmire et White, 1996)

La façon dont laquelle les feuillets de graphène sont enroulés détermine les propriétés structurales qui déterminent les propriétés électroniques des tubes.

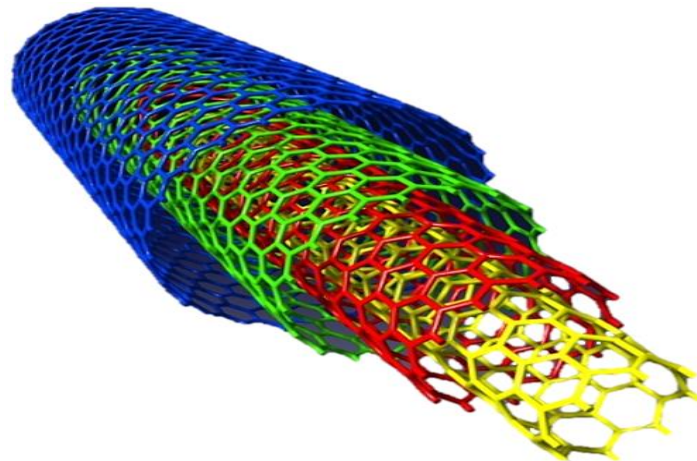


Figure 1-13:schéma du MWNT.

Une comparaison des caractéristiques de deux types de NTC est montrée dans le tableau 5 ci dessous.

Tableau 1-5: Comparaison entre SWNT et MWNT (Saifuddin, Raziah, et Junizah, 2013).

SWNT	MWNT
Couche unique de graphène	Couche multiple de graphène
Le catalyseur est nécessaire à la synthèse	Peut être produit sans catalyseur
La synthèse en vrac est difficile car elle nécessite un contrôle adéquat de la croissance et des conditions atmosphériques	La synthèse en vrac est facile
Elle n'est pas totalement dispersée et forme des structures groupées.	Dispersé de façon homogène sans formation apparente de paquets.
La résistivité est généralement de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-3} \Omega \cdot m$.	Résistivité généralement comprise entre $1,8 \times 10^{-5}$ - $6,1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$.
La pureté est faible. Teneur typique en NTCS dans les échantillons tels que préparés par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est d'environ 30 à 50 % en poids. Cependant, une pureté élevée allant jusqu'à 80 % a été signalée en utilisant la méthode de synthèse par décharge d'arc.	La pureté est élevée. La teneur typique en MWCNT des échantillons préparés par la méthode CVD est d'environ 35 à 90 % en poids
Le risque de défaut est plus élevé lors de la fonctionnalisation.	Le risque de défaut est moindre, en particulier lorsqu'il est synthétisé par la méthode de décharge à l'arc.

La caractérisation et l'évaluation sont faciles	Sa structure est très complexe
Il peut être facilement tordu et est plus souple	Il ne peut pas être facilement tordu

iii. Propriétés des nanotubes de Carbone

La force de la liaison carbone-carbone confère aux nanotubes de carbone des propriétés mécaniques étonnantes. Aucun autre matériau ne peut présenter l'excellente combinaison des propriétés mécaniques, thermiques et électroniques qui leur sont attribuées. Leur densité peut atteindre 1,3 g / cm³ (un sixième de l'acier inoxydable).

Le module de Young des nanotubes de carbone (une mesure du module de résistance des matériaux) est supérieur à celui de toutes les fibres de carbone, et sa valeur est supérieure à 1 TPa, soit 5 fois supérieure à celle de l'acier. Cependant, c'est leur résistance qui les rend vraiment uniques. Les nanotubes de carbone sont le matériau le plus résistant de l'histoire de l'humanité. La résistance à la traction ou à la rupture maximale des nanotubes de carbone est aussi élevée que 63 GPa, soit environ 50 fois celle de l'acier (Saifuddin et al. 2013).

Même le type le plus faible de nanotube de carbone a une résistance de plusieurs GPa (Xie, Li, Pan, Chang, et Sun, 2000). De plus, les nanotubes de carbone ont une bonne stabilité chimique et environnementale et une conductivité thermique élevée (environ 3000 W / m / K, équivalent au diamant). Ces caractéristiques sont liées à la légèreté des nanotubes de carbone, ce qui leur confère un grand potentiel dans l'aérospatiale et d'autres applications.

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont également excellentes. Ils ont une conductivité électrique élevée (comparable au cuivre). Il convient de noter en particulier que les nanotubes peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. L'action de roulement détruit la symétrie du système planaire et impose des directions différentes par rapport au réseau hexagonal et à la direction axiale.

iv. Méthodes de synthèse des nanotubes de Carbone

Plusieurs méthodes ont été développées pour synthétiser des nanotubes de carbone. Ils peuvent être divisés en deux grandes catégories: les méthodes chimiques et les méthodes physiques, selon la nature de la source de carbone.

Les méthodes physiques, telles que l'ablation laser (Guo et al. 1995) et l'arc électrique (Yacamán et al. 1993), sont basées sur la sublimation de carbone solide dans un plasma sous

atmosphère inerte. En présence ou en l'absence d'un catalyseur métallique, le procédé est réalisé à une température élevée $T > 3000\text{ °C}$.

Les méthodes chimiques, telles que CVD, dépôt chimique en phase vapeur et HiPco (disproportionation de CO haute pression), sont basées sur la décomposition catalytique de précurseurs de carbone gazeux sur des nanoparticules métalliques à des températures modérées (500 °C à 1200 °C) (Blaklee et al. 1970).

Décharge d'arc et vaporisation laser

La décharge d'arc et l'ablation au laser ont été les premières méthodes qui ont permis la synthèse de NTC en quantités relativement importantes (en grammes). Les deux méthodes impliquent la condensation d'atomes de carbone gazeux chauds produits par évaporation de carbone solide (Saifuddin et al. 2013). Pour la croissance des tubes à paroi simple, des catalyseurs métalliques sont nécessaires dans le système de décharge à l'arc. La croissance de NTC de haute qualité de 1 à 10 g peut également être obtenue par ablation laser (four laser). En plus de la méthode du four laser, il existe des rapports sur l'utilisation d'un système laser CO_2 à onde continue industriel typique pour la production de NTC (Muñoz et al. 2000).

Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD implique la décomposition de composés de carbone gazeux ou volatils catalysés par des nanoparticules métalliques, qui servent également de sites de nucléation pour initier la croissance des nanotubes de carbone.

Contrairement aux deux méthodes précédentes, la CVD s'est avérée être le premier choix pour la production à grande échelle de nanotubes de carbone. Ici, lorsque la température est inférieure à 1200 °C en présence d'un catalyseur, du carbone est déposé à partir d'hydrocarbures (ou d'autres sources de carbone) (Kumar et Ando, 2003).

Dans le processus de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la structure des NTC peut être bien contrôlée, comme le nombre de parois, le diamètre, la longueur et l'alignement. Par conséquent, la méthode CVD présente les avantages d'un fonctionnement stable, d'un faible coût et d'un processus contrôlable.

Au cours des douze dernières années, plusieurs méthodes ont été développées qui permettent la production de nanotubes à l'échelle industrielle. (Saifuddin et al. 2013)

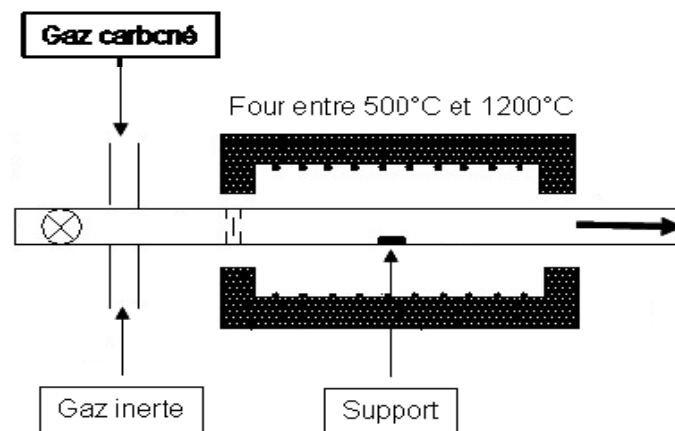


Figure 1-14: Représentation schématique d'un réacteur CVD.

Les méthodes de synthèse de NTC se différencient entre elles par des différents paramètres (processus, conditions, rendement typique..etc) qui sont montrés dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 1-6: Résumé des principales méthodes de production et de leur efficacité. (Saifuddin, Raziah, et Junizah, 2013).

Méthode	Décharge à l'arc	Ablation au laser	Dépôt chimique en phase vapeur
Processus	Connectez deux tiges de graphite à une alimentation électrique, placez-les à quelques millimètres l'une de l'autre. À 100 A, le carbone se vaporise et forme un plasma chaud.	Faites sauter le graphite avec des impulsions laser intenses; utilisez les impulsions laser plutôt que l'électricité pour générer du gaz carbonique à partir duquel se forment les NTC.	Placer le substrat dans le four, chauffer à haute T°C, ajouter lentement un gaz carboné comme le méthane. En se décomposant, le gaz libère des atomes de carbone, qui se recombinaient sous forme de NT.
Conditions	État Gaz inerte à basse pression (hélium).	Argon ou Azote gazeux à 500 Torr.	T°C élevées de 500 à 1000°C à pression atmosphérique
Rendement	30-90 %	Jusqu'à 70 %	20-100 %
SWNTC	Des tubes courts de 0,6 à 1,4 nm de diamètre.	Longs faisceaux de tubes (5-20 μ), avec un diamètre individuel de 1-2 nm.	De longs tubes d'un diamètre allant de 0,6 à 4 nm.
MWNTC	Tubes courts de diamètre intérieure de 1-	Cette technique ne présente pas beaucoup d'intérêt, car	De longs tubes d'un diamètre de 10 à 240

	3 nm et un diamètre extérieur d'environ 10 nm.	elle est trop coûteuse, mais la synthèse de MWNTC est possible.	nm.
Source de carbone	Graphite pur	Graphite	Fossile à base d'hydrocarbure
Coût	Elevé	Elevé	Faible
Avantages	Les MWNTC, SWNTC ont peu de défauts structurels; les MWNTC sans catalyseur, pas trop chers, synthèse à l'air libre possible.	Bonne qualité, rendement plus élevé et distribution plus étroite des SWNTC que la décharge à l'arc.	Le plus facile à mettre à l'échelle pour la production industrielle; grande longueur, processus simple, diamètre du SWNTC contrôlable et assez pur.
Désavantages	Les tubes ont tendance à être courts, avec des tailles et des directions aléatoires; Nécessite souvent beaucoup de purification.	Une technique coûteuse, car elle nécessite des lasers coûteux et une forte puissance requise, mais elle s'améliore.	Souvent truffé de défauts.

v. Purification et Fonctionnalisation

a) Purification

Les nanotubes de carbone préparés contiennent généralement des impuretés, qui peuvent être divisées en deux catégories: les produits secondaires du carbone (suie, carbone salissant, dépôts amorphes, fragments de graphite selon la méthode de synthèse utilisée) et les résidus catalytiques. Les nanotubes de carbone ont de bonnes propriétés physiques et chimiques. Il est important d'obtenir le premier lot de nanotubes de carbone de haute pureté. Les méthodes de purification des nanotubes de carbone peuvent être fondamentalement divisées en trois catégories, à savoir chimique, physique et une combinaison des deux. (Hou et al. 2008)

L'utilisation de divers types d'oxygène tels que l'air ou l'oxygène pour s'oxyder dans un four (oxydation à sec) est l'une des premières tentatives de purification des nanotubes de carbone.

De plus, la purification par traitement acide (oxydation humide) a été largement utilisée souvent comme méthode complémentaire à l'oxydation. Un gros problème dans la purification chimique est qu'elle détruira toujours la structure du NTC ou modifiera ses propriétés de surface naturelles. Afin de clarifier les propriétés physiques et chimiques

inhérentes aux NTC, une purification qui n'implique pas de traitement d'oxydation, c'est-à-dire une purification physique est nécessaire (Hou et al. 2008).

b) Fonctionnalisation

Au cours des dix dernières années, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone est devenue un domaine de recherche important et particulièrement attractif afin d'améliorer sa solubilité dans les milieux aqueux et les solvants organiques d'une part, d'autre part, il leur confère des fonctions chimiques, ce qui élargit le champ de leur utilisation (Wang et al. 2007). Il existe un grand nombre de défauts sur l'extrémité du tube et la paroi du tube (figure 15), ce qui contribue à la fonctionnalisation des nanotubes. Ces défauts peuvent apparaître sous les formes suivantes:

- Vides atomiques: atomes manquants dans la structure du graphène.
- Défaut de Stone Wales: au lieu de former un hexagone, les atomes de Carbone sont réarrangés en pentagones ou heptagones.

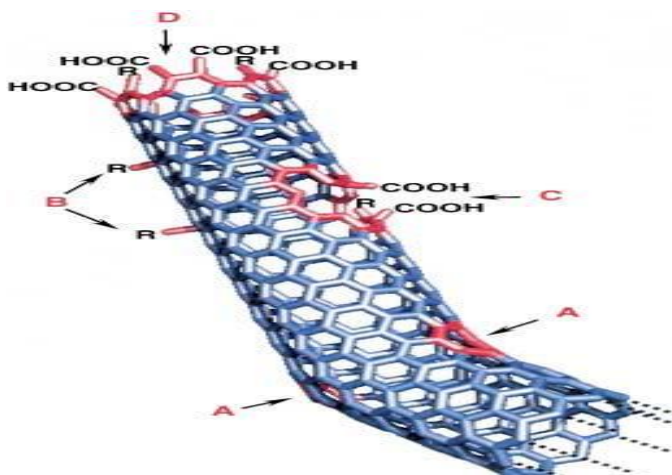


Figure 1-15 : Les défauts aux extrémités et à la paroi des nanotubes.

L'atome de carbone est à l'état hybride sp^3 et la quatrième liaison a généralement un atome d'hydrogène ou une fonction hydroxyle (-OH). En raison de la courbure de la paroi, la liaison C-C adopte une hybridation mixte sp^2-sp^3 . De ce fait, la réactivité chimique de la surface NTC est plus importante que la réactivité chimique du plan graphène, à ses parois, et plus particulièrement à ses extrémités et défauts. D'autres défauts peuvent apparaître pour favoriser

davantage la fonctionnalisation. Dans ce cas, les nanotubes sont endommagés par le traitement d'oxydation, entraînant des trous dans leurs parois. Les atomes de carbone environnants portent généralement des groupes fonctionnels carboxyle (-COOH) qui peuvent participer aux réactions d'estérification ou d'amidation.

Grâce à un traitement acide à haute température, la fonctionnalisation des nanotubes avec des produits chimiques agressifs peut introduire des défauts structuraux et entraîner des modifications de leurs propriétés. Avec ce type de traitement, le tube sera légèrement raccourci.

Parmi les différents modes de fonctionnalisation, Il existe deux méthodes principales de fonctionnalisation des NTC pour permettre de fixer les molécules d'intérêt: la fonctionnalisation covalente et non covalente. D'une part, la fonctionnalisation covalente permet de greffer des molécules aux parois externes et aux extrémités des NTC en créant des liaisons fortes (covalentes). La formation de ces liaisons conduit à des changements dans la structure des NTC, et donc à des changements dans leurs propriétés inhérentes. En revanche, il existe une fonctionnalisation non covalente basée sur des interactions faibles (empilement π - π , interactions hydrophobes, ioniques, etc.), qui n'ont aucun effet sur la structure et le réseau électronique des NTC. (Hou, et al. 2008)

1. Fonctionnalisation covalente

Des espèces hautement réactives peuvent être utilisées pour greffer de manière covalente des fonctions chimiques à la surface des nanotubes, telles que des radicaux libres, des sels de carbone, des nitrènes, des ylures d'azométhane, d'alkyl lithium, de fluor et de diazonium. Cependant, ce type de fonctionnalisation peut modifier les propriétés électroniques du nanotube par transfert de charge de la molécule au nanotube, par exemple dans le cas du carbone. Par conséquent, la fonctionnalisation covalente des nanotubes entraînera une plus grande interférence dans le réseau de graphène, conduisant à la disparition de la bande d'absorption associée à la singularité de Van Hove. (Wang et al. 2007)

2. Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation covalente des nanotubes de Carbone nécessite généralement des substances hautement réactives, telles que des agents oxydants ou réducteurs. C'est la raison pour laquelle la chimie du greffage de nanotubes basée sur des interactions non covalentes

s'est fortement développée ces dernières années, soit en adsorbant des tensioactifs, en enroulant des polymères, soit en adsorbant des composés par interactions.

Il existe de très fortes interactions non covalentes entre les nanotubes et l'aniline, l'amine et les pyrènes, augmentant ainsi la solubilité des nanotubes dans les solvants organiques. Cela peut s'expliquer par la formation du complexe donneur-accepteur. Cette fonctionnalisation douce des nanotubes de carbone par formation de liaisons non covalentes permet d'adsorber physiquement diverses entités chimiques à la surface des nanotubes sans changer leurs propriétés. (Wang et al. 2007)

vi. Application de nanotubes de carbone comme supports en catalyse hétérogène

Les nanotubes de carbone sont un matériau potentiel en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques et peuvent être utilisés dans diverses applications. Les applications des nanotubes de carbone ne se limitent pas aux dispositifs électriques, électroniques, capteurs et thermiques. De plus, ce sont des matériaux émergents pour l'assainissement de l'environnement. (De Volder et al. 2013)

Les nanotubes de carbone constituent en effet une nouvelle classe de matériaux utilisables dans l'environnement car ils ont une structure cylindrique creuse, une grande surface, un rapport longueur / rayon élevé et des parois et surfaces hydrophobes faciles à modifier (Mauter et Elimelech, 2008). Les nanotubes de carbone (NTC) en font un matériau de support prometteur pour la catalyse hétérogène.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des nanotubes de carbone ont été utilisés pour disperser et stabiliser des particules métalliques. En effet, des nanotubes de carbone ont été étudiés comme support de catalyseurs métalliques à nanoparticules, et les nanoparticules de catalyseur sont fixées à la surface des nanotubes de carbone selon différentes méthodes, chacun fournit un contrôle variable sur la taille et la distribution des particules.

En introduisant des groupements fonctionnels (traitement d'oxydation ou fonctionnalisation chimique) sur les parois des nanotubes et en déposant des nanoparticules préformées sur ces surfaces activées, l'ancrage des particules métalliques peut être réalisé en deux étapes. D'autres procédés comprennent l'introduction de groupes fonctionnels sur les nanotubes pour créer des sites préférentiels pour la nucléation d'ions métalliques (processus d'imprégnation) avant que les ions métalliques ne soient réduits in situ. Les nanocomposites construits en

assemblant des nanoparticules de métaux précieux sur des NTC peuvent être utilisés dans différents types d'applications, y compris les piles à combustible/ électro-catalyse, les biocapteurs et la conversion catalytique de substrats organiques.

Le catalyseur supporté peut être facilement recyclé en fin de réaction, c'est pourquoi les nanotubes de carbone en font un bon candidat pour un support catalytique hétérogène.

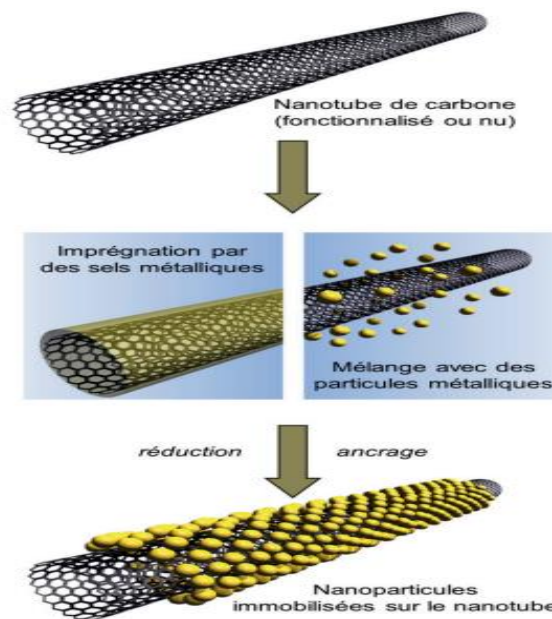


Figure 1-16: Immobilisation des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone.

c) Matériaux hybrides Carbone-TiO₂

i. Hybride: En général

Récemment, le terme «hybride» a également été utilisé dans la science et l'ingénierie des matériaux. Bien que les termes «hybrides» et «matériaux mixtes» soient utilisés pour désigner des matériaux qui ont été mélangés avec différents matériaux, les matériaux faits de différents matériaux sont généralement appelés «matériaux composites». La différence entre les matériaux mixtes et les matériaux composites n'est pas non plus claire. (Nanko, 2009)

Ashby a défini les matériaux hybrides comme «combinant deux ou plusieurs matériaux dans des formes et des proportions géométriques prédéterminées pour répondre au mieux à des objectifs d'ingénierie spécifiques. (Ashby et Bréchet, 2003)

Hagiwara et Suzuki décrivent les matériaux hybrides comme une combinaison intentionnelle de deux matériaux ou plus, se complétant pour avoir des superfonctions ou de nouvelles fonctions que les matériaux constitutifs n'ont pas. (Nanko, 2009)

Aux fins d'hybridation, Nanko a proposé une norme de système pour les matériaux hybrides. (Nanko, 2009)

Les matériaux hybrides peuvent être divisés dans les types suivants en fonction de leurs matériaux constitutifs: (i) inorganique-inorganique, (ii) organique-organique et (iii) organique-inorganique, qui est la description la plus courante plus loin dans la littérature (Borisova, 2015)

Le domaine des hybrides a évolué du concept de l'utilisation du silicium organique comme matériaux de structure au début à maintenant comme une variété de différents types de matériaux hybrides étudiés en tant que matériaux fonctionnels. (Gómez-Romero et al. 2010)

ii. Nanocomposites C-TiO₂

De nombreux chercheurs ont montré que l'addition des allotropes de carbone au TiO₂ améliore sa performance photo-catalytique. Cette amélioration est attribuée à la fois à l'augmentation de la capacité d'adsorption, au potentiel d'absorption dans la région de la lumière visible et à l'augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photo-générés. Les formes allotropiques du carbone peuvent agir comme un réservoir d'électrons pour piéger les électrons excités limitant les phénomènes de recombinaison des paires électron-trou photogénérés. Par conséquent, les nanocomposites C-TiO₂ influent indirectement sur la dynamique et le processus de transfert de charge interfaciale dans un sens favorable à l'amélioration des performances photocatalytiques de TiO₂.

Les nanocomposites C-TiO₂ peuvent être préparés par les méthodes suivantes: (i) méthode sol-gel (Kim et Park, 2011), (ii) traitement solvo-thermique (Gao, Liu, et Ma, 2007) ou (iii) une combinaison des deux méthodes (Lee, Hong, Kang, et Jang, 2012). Selon les rapports, par exemple, la méthode de dépôt catalytique en phase vapeur (Krishna et al. 2006) ou la phase liquide (Vijayan et al. 2012) et l'hydrolyse du Ti (OC3H7)₄ dans l'éthanol supercritique (Guo et al. 2012) ou le dioxyde de carbone supercritique (Jiang et al. 2011).

En plus de la photodégradation des polluants organiques (Oh, Zhang, et Chen, 2010), les nanomatériaux C-TiO₂ ont d'autres applications en photocatalyse. Ils peuvent donc être utilisés dans le domaine biologique des micro-organismes biologiquement inactifs.

La figure 17 regroupe les principaux domaines d'application de cette famille de nanocomposites.

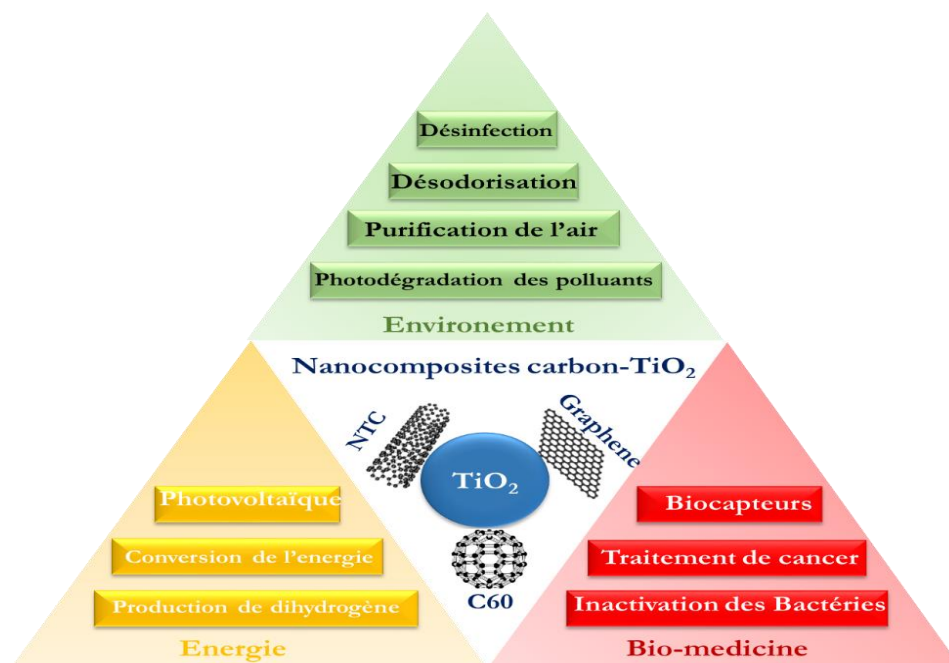


Figure 1-17: Domaines d'applications des nanocomposites C-TiO₂.

iii. Nanocomposites NTC-TiO₂

Le couplage des nanotubes de carbone (NTC) et du dioxyde de titane (TiO₂) comme moyen amélioré de photo-catalyse a attiré une large attention dans les applications environnementales et renouvelables, telles que la photo-catalyse, la photo-réduction du CO₂ et les colorants photocatalytiques. Dégradation (dégradation du bleu de méthylène), élimination des polluants organiques de l'eau, libération d'hydrogène, cellules solaires à colorant et dispositifs de détection [49] [50] [51]. (Li, et al. 2011) (Kuvarega et Mamba, 2016) (Gao et al., 2009)

Les matériaux à base de dioxyde de titane sont les catalyseurs les plus largement utilisés pour la réduction photo-catalytique des nitrates, parmi lesquels Pd-Cu / TiO₂ et Pt-Cu / TiO₂ sont les résultats les plus prometteurs. D'autre part, les catalyseurs Pd-Cu supportés sur des matériaux carbonés et des oxydes métalliques sont le plus couramment utilisés pour la

réduction catalytique des nitrates. De plus, le couplage de nanotubes de carbone et de TiO_2 a montré un effet positif sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Pd-Cu pour la réduction catalytique du nitrate en N_2 . (Silva et al. 2018)

En 2018, Soares et ses collègues ont évalué pour la première fois l'hybride NTC- TiO_2 comme support pour la catalyse au nitrate et l'hydrogénation photo-catalytique sur un catalyseur bimétallique à base de palladium (Silva, Pereira, Órfão, Faria, et Soares, 2018). Ils ont constaté que les nanotubes de carbone (NTC) et le dioxyde de titane sont utilisés dans la catalyse et la catalyse Synergie dans la réaction. Réduction photo-catalytique du nitrate dans l'eau.

Pour cette raison, des matériaux hybrides TiO_2 avec différentes teneurs en NTC et chargés avec 1% de Pd et 1% de Cu (% en poids) ont été évalués comme catalyseurs. L'hydrogène et le dioxyde de carbone sont utilisés respectivement comme agent réducteur et comme agent tampon de pH. Les matériaux ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales, et la seule différence entre les deux procédés était que dans le cas des réactions photocatalytiques, une source de lumière proche ultraviolette était introduite dans la lumière visible.

La présence de lumière a un effet positif sur la cinétique d'élimination des nitrates. Une sélectivité plus élevée pour la formation d'azote a été observée dans des conditions d'obscurité, tandis que la réaction de photo-activation a montré une sélectivité plus élevée pour produire de l'ammonium. Le catalyseur hybride contient 20% en poids. Les nanotubes de carbone présentent le meilleur compromis entre activité et sélectivité.

Sur la base du rôle des nanotubes de carbone comme collecteurs de lumière, milieux de dispersion de particules de TiO_2 et promoteurs, un mécanisme de réduction photo-catalytique des nitrates dans l'eau en présence de matériaux hybrides est proposé.

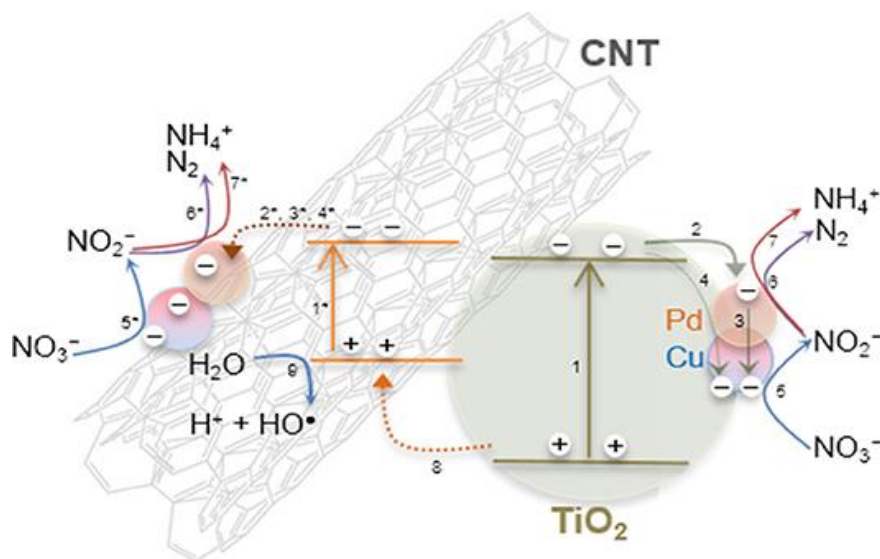


Figure 1-18: Représentation schématique de la réduction photocatalytique des nitrates sur des catalyseurs Pd – Cu / CNT-TiO₂ en présence de H₂ et de CO₂, sous irradiation proche des UV à la lumière visible.

1.2.3.3. Effet des pourcentages des métaux actifs

La charge du métal promoteur joue un rôle important dans la réduction efficace du NO₃⁻. La charge de 5 % Mp dans le catalyseur Mp/support (NZVI, zéolite NBeta...) a entraîné le taux d'élimination de NO₃⁻ le plus élevé (100 % après 120 minutes), mais une nouvelle augmentation de la charge à 20 % a entraîné une réduction de l'élimination du NO₃⁻ (120 minutes 78 %) (Liou, Lo, Lin, Kuan, et Weng, 2005). En effet, un excès de Mp en surface conduit à un support peu dispersé qui améliorera l'agglomération des particules de Mp au fur et à mesure que la surface du support diminue, ce qui a un impact négatif sur la réactivité de réduction de NO₃⁻ du catalyseur.

Mossa Hosseini et ses collaborateurs (Mossa Hosseini, Ataie-Ashtiani, et Kholghi, 2011) ont signalé un taux d'élimination de NO₃⁻ plus élevé - en dessous de 2,5 % de charge de Cu dans Cu/NZVI, montrant une tendance similaire - c'est-à-dire que le taux d'élimination de NO₃⁻ a diminué à mesure que la charge de Cu augmentait de 5 % et 10 %.

La différence dans la charge métallique du promoteur optimal est principalement due aux différentes conditions expérimentales utilisées dans l'étude expérimentale. Cependant, une charge excessive de métal co-catalyseur peut fournir aux métaux nobles des sites de réaction plus petits pour réduire la régénération du métal co-catalyseur oxydé, entraînant une réduction

globale de la réduction de NO_3^- , car le métal noble peut réduire le métal co-catalyseur oxydé pendant longtemps et le restaurer à valence zéro : réduction continue et ultérieure du NO_3^- .

En général, l'effet des changements de charge des métaux nobles est similaire à celui des métaux promoteurs. Zhao et al. (Zhao, Zhu, Wang, Ai, et Zhao, 2014) ont observé que la constante de vitesse cinétique pour la réduction de NO_3^- à NO_2^- était réduite de plus de deux fois (de $2,88 \times 10^{-2}$ à $1,09 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$), la charge Pd est augmentée de 0,2% à 2%. Par conséquent, des études de chargement de paramètres doivent être effectuées sur chaque catalyseur individuel pour comprendre les conditions optimales pour une réduction efficace.

Différentes charges de métaux nobles affecteront de manière significative la réaction, car les métaux nobles (principalement Pd) réduiront NO_2^- en N_2 ou NH_4^+ et régénéreront le métal promoteur oxydé lorsque H_2 est fourni.

1.2.3.4. Effet du pH

L'effet du pH sur l'efficacité de la réaction est généralement le résultat de trois facteurs principaux : (1) La charge de surface du catalyseur, qui est liée à la nature acide/basique des groupes chimiques à la surface du catalyseur. Matériaux, solides ; (2) les propriétés électroniques du substrat (potentiel redox, pKa) ; (3) l'abondance de H^+ ou HO^- dans la solution, qui est liée au degré de formation de radicaux hydroxyles (Silva et Faria, 2010).

Les résultats rapportés dans la littérature indiquent que le pH est l'une des variables particulièrement influentes. La valeur du pH de la solution modifiera la charge de surface et les propriétés d'adsorption du catalyseur, et puisque plusieurs étapes nécessitent H^+ , cela affecte également la vitesse de réaction (Tugaoen et al. 2017).

La valeur du pH du système catalytique affecte de manière significative la cinétique de réduction et la sélectivité dans le processus de réaction. La valeur de pH optimale de différents types de catalyseurs peut être différente sont clarifiés dans la gamme de pH de 4 à 10 (Prüsse et Vorlop, 2001) et Pd-In / Al_2O_3 (élimination maximale à pH 6). Différentes valeurs de pH Le meilleur choix pour une élimination maximale des métaux de différents promoteurs est dû aux différentes charges de surface de chaque catalyseur en fonction de la valeur de pH de sa suspension. La plus grande quantité de NO_3^- qui pourrait être adsorbée sur la surface des catalyseurs est différente selon les différentes valeurs de pH optimales.

Lorsque la valeur du pH augmente, la sélectivité en NH_4^+ augmente également. Certains catalyseurs ne sont pas affectés par les différences de pH du système. Plusieurs catalyseurs, dont Fe à valence zéro, Cu-Fe et Mn-Fe, utilisent la zéolite NaY comme support pour étudier l'effet du pH (pH 3,0 à 9,0) sur la réduction du NO_3^- . L'activité de réaction et la sélectivité du catalyseur restent stables lorsque la valeur du pH de la suspension augmente. Le taux d'élimination de NO_3^- pour les trois catalyseurs à pH 3,0 était supérieur à 97 % et il n'y avait pas de changement significatif à pH 9,0, maintenant un niveau d'élimination élevé (> 94 %). La formation de NH_4^+ n'a pas changée de manière significative ce qui montre que la valeur du pH n'affecte pas significativement la sélectivité des trois catalyseurs (Zeng et al. 2017).

1.2.3.5. Effet de l'agent réducteur

La plupart des méthodes de préparation de catalyseurs bimétalliques reposent sur le même principe que les catalyseurs monométalliques, c'est-à-dire le dépôt de précurseurs métalliques à partir d'une phase aqueuse sur un support suivi d'une réduction thermique sous H_2 (Soares et al. 2011), ou d'une réduction chimique de nanoparticules métalliques supportées en présence de stabilisants tels que le sodium borohydrure (NaBH_4) (Louis, 2016), suivie d'un dépôt sur des supports.

La méthode de réduction (thermique ou chimique) utilisée lors de la préparation des catalyseurs peut affecter l'activité de ces catalyseurs, et ça revient à l'efficacité de ces méthodes à réduire totalement les métaux présents sur la surface des supports des catalyseurs ou non.

Références

ABDEL-FATAH M. A. « Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article ». *Ain Shams Engineering Journal* [En ligne]. décembre 2018. Vol. 9, n°4, p. 3077-3092. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001> >

AL BAHRI M., CALVO L., GILARRANZ M. A., RODRIGUEZ J. J., EPRON F. « Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N₂ ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. juillet 2013. Vol. 138-139, p. 141-148. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.048> >

ALUHA J., ABATZOGLOU N. « Promotional effect of Mo and Ni in plasma-synthesized Co-Fe/C bimetallic nano-catalysts for Fischer-Tropsch synthesis ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [En ligne]. juin 2017. Vol. 50, p. 199-212. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.018> >

ALUHA J., BERE K., ABATZOGLOU N., GITZHOFER F. « Synthesis of Nano-catalysts by Induction Suspension Plasma Technology (SPS) for Fischer-Tropsch Reaction ». *Plasma Chem Plasma Process* [En ligne]. septembre 2016. Vol. 36, n°5, p. 1325-1348. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9734-1> >

ARIMURA H. « Correlation between molecular size and interferon- inducing activity of poly I:C ». *Acta Virol.* novembre 1975. Vol. 19, n°6, p. 457-466.

ASHBY M. F., BRÉCHET Y. J. M. « Designing hybrid materials ». *Acta Materialia* [En ligne]. novembre 2003. Vol. 51, n°19, p. 5801-5821. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00441-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00441-5) >

ASTRUC D., LU F., ARANZAES J. R. « Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis ». *Angew. Chem. Int. Ed.* [En ligne]. 9 décembre 2005. Vol. 44, n°48, p. 7852-7872. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/anie.200500766> >

BAE S., HAMID S., JUNG J., SIHN Y., LEE W. « Effect of promoter and noble metals and suspension pH on catalytic nitrate reduction by bimetallic nanoscale Fe⁰ catalysts ». *Environmental Technology* [En ligne]. 2 mai 2016. Vol. 37, n°9, p. 1077-1087. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1101166> >

BAE S., JUNG J., LEE W. « The effect of pH and zwitterionic buffers on catalytic nitrate reduction by TiO₂-supported bimetallic catalyst ». *Chemical Engineering Journal* [En ligne]. octobre 2013. Vol. 232, p. 327-337. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.099> >

BAGHERI S., MUHD JULKAPLI N., BEE ABD HAMID S. « Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis ». *The Scientific World Journal* [En ligne]. 2014. Vol. 2014, p. 1-21. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1155/2014/727496> >

BAGHERI S., SHAMELI K., ABD HAMID S. B. « Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method ». *Journal of Chemistry* [En ligne]. 2013. Vol. 2013, p.1-5. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1155/2013/848205> >

BALCI S., DOĞRU T., YÜCEL H. « Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell ». *J. Chem. Technol. Biotechnol.* [En ligne]. août 1994. Vol. 60, n°4, p. 419-426. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/jctb.280600413> >

BAMWENDA G. R., TSUBOTA S., NAKAMURA T., HARUTA M. « [No title found] ». *Catalysis Letters* [En ligne]. 1997. Vol. 44, n°1/2, p. 83-87. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1023/A:1018925008633> >

BENADDI H., BANDOSZ T. J., JAGIELLO J., SCHWARZ J. A., ROUZAUD J. N., LEGRAS D., BÉGUIN F. « Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood ». *Carbon* [En ligne]. 2000. Vol. 38, n°5, p. 669-674. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7) >

BLAKSLEE O. L., PROCTOR D. G., SELDIN E. J., SPENCE G. B., WENG T. « Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite ». *Journal of Applied Physics* [En ligne]. juillet 1970. Vol. 41, n°8, p. 3373-3382. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.1659428> >

BOEHM H. P. « Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment ». *Carbon* [En ligne]. février 2002. Vol. 40, n°2, p. 145-149. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8) >

BORISOVA B. « GRAPHENE-BASED HYBRID NANOMATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS ». 2015. Vol. 28, p. 25-28.

BOUCHELTA C., MEDJRAM M. S., BERTRAND O., BELLAT J.-P. « Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam ». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [En ligne]. mai 2008. Vol. 82, n°1, p. 70-77. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009> >

BOUTONNET KIZLING M., JÄRÅS S. G. « A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions ». *Applied Catalysis A: General* [En ligne]. novembre 1996. Vol. 147, n°1, p. 1-21. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00215-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00215-3) >

BREZINA R., SCHRAMEK S., KAZÁR J. « Selection of chlortetracycline-resistant strain of *Coxiella burnetii* ». *Acta Virol.* novembre 1975. Vol. 19, n°6, p. 496.

BYAMBA-OCHIR N., SHIM W. G., BALATHANIGAIMANI M. S., MOON H. « Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation ». *Applied Surface Science* [En ligne]. août 2016. Vol. 379, p. 331-337. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.082> >

CALLES J. A., CARRERO A., VIZCAÍNO A. J. « Ce and La modification of mesoporous Cu-Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming ». *Microporous and Mesoporous Materials* [En ligne]. mars 2009. Vol. 119, n°1-3, p. 200-207. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.028> >

CANTER L. W. *NITRATES IN GROUNDWATER*. S.I. : ROUTLEDGE, 2020. ISBN : 978-0-367-44845-5.

CARRERO A., CALLES J. A., VIZCAÍNO A. J. « Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation ». *Applied Catalysis A: General* [En ligne]. juillet 2007. Vol. 327, n°1, p. 82-94. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.030> >

CELER E. B., KRUK M., ZUZEK Y., JARONIEC M. « Hydrothermal stability of SBA-15 and related ordered mesoporous silicas with plugged pores ». *J. Mater. Chem.* [En ligne]. 2006. Vol. 16, n°27, p. 2824. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/b603723b> >

CHEN M., SUN X., QIAO Z., MA Q., WANG C. « Anatase-TiO₂ nanocoating of Li₄Ti₅O₁₂ nanorod anode for lithium-ion batteries ». *Journal of Alloys and Compounds* [En ligne]. juillet 2014. Vol. 601, p. 38-42. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.130> >

CHEN X., MAO S. S. « Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications ». *Chem. Rev.* [En ligne]. juillet 2007. Vol. 107, n°7, p. 2891-2959. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cr0500535> >

CHERN C. J., BEUTLER E. « Biochemical and electrophoretic studies of erythrocyte pyridoxine kinase in white and black Americans ». *Am J Hum Genet.* janvier 1976. Vol. 28, n°1, p. 9-17.

CHOWDHURY Z. Z., SAGADEVAN S., JOHAN R. B., SHAH S. T., ADEBESI A., MD S. I., RAFIQUE R. F. « A review on electrochemically modified carbon nanotubes (CNTs) membrane for desalination and purification of water ». *Mater. Res. Express* [En ligne]. 24 août 2018. Vol. 5, n°10, p. 102001. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aada65> >

COSTA A. O., FERREIRA L. S., PASSOS F. B., MAIA M. P., PEIXOTO F. C. « Microkinetic modeling of the hydrogenation of nitrate in water on Pd-Sn/Al₂O₃ catalyst ». *Applied Catalysis A: General* [En ligne]. novembre 2012. Vol. 445-446, p. 26-34. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.043> >

COUNCIL DIRECTIVE (91/676/EEC). *Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources (91/676/EEC)* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], 2010. Disponible sur : < https://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html >

CUI X. Y., JIA F., CHEN Y. X., GAN J. « Influence of single-walled carbon nanotubes on microbial availability of phenanthrene in sediment ». *Ecotoxicology* [En ligne]. août 2011. Vol. 20, n°6, p. 1277-1285. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0684-3> >

DAUB K., EMIG G., CHOLLIER M.-J., CALLANT M., DITTMAYER R. « Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water ». *Chemical Engineering Science* [En ligne]. mai 1999. Vol. 54, n°10, p. 1577-1582. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00049-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00049-4) >

DE VOLDER M. F. L., TAWFICK S. H., BAUGHMAN R. H., HART A. J. « Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications ». *Science* [En ligne]. 1 février 2013. Vol. 339, n°6119, p. 535-539. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1126/science.1222453> >

DEGANELLO F., LIOTTA L. F., MACALUSO A., VENEZIA A. M., DEGANELLO G. « Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd–Cu catalysts ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. février 2000. Vol. 24, n°3-4, p. 265-273. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00109-5) >

DERAZ N. « Construction of Mn_{0.5}Mg_{0.5}Fe₂O₄ nano particles ». *Egypt. J. Chem.* [En ligne]. 1 juin 2018. Vol. 61, n°3, p. 400-410. Disponible sur : < <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.3112.1262> >

DUVENHAGE D. J., COVILLE N. J. « Fe:Co/TiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [En ligne]. juillet 2005. Vol. 235, n°1-2, p. 230-239. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.04.029> >

EPRON F., GAUTHARD F., BARBIER J. « Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. mars 2002. Vol. 206, n°2, p. 363-367. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3498> >

EPRON F., GAUTHARD F., PINÉDA C., BARBIER J. « Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. mars 2001. Vol. 198, n°2, p. 309-318. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3138> >

FRANCISCO M. S. P., MASTELARO V. R. « Inhibition of the Anatase–Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO–TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies ». *Chem. Mater.* [En ligne]. 1 juin 2002. Vol. 14, n°6, p. 2514-2518. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cm011520b> >

GAO B., CHEN G. Z., LI PUMA G. « Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. juillet 2009. Vol. 89, n°3-4, p. 503-509. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.009> >

GAO Y., LIU H., MA M. « Preparation and photocatalytic behavior of TiO₂-carbon nanotube hybrid catalyst for acridine dye decomposition ». *React Kinet Catal Lett* [En ligne]. février 2007. Vol. 90, n°1, p. 11-18. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11144-007-4884-z> >

GAO Z., ZHANG YONGGANG, LI D., WERTH C. J., ZHANG YALEI, ZHOU X. « Highly active Pd–In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. avril 2015. Vol. 286, p. 425-431. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.005> >

GARRON A., LÁZÁR K., EPRON F. « Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al₂O₃ and Pd–Sn/SiO₂ catalysts for application in water denitration ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. juillet 2005. Vol. 59, n°1-2, p. 57-69. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.01.002> >

GAUTHARD F. « Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. 15 novembre 2003. Vol. 220, n°1, p. 182-191. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00252-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00252-5) >

GÓMEZ-ROMERO P., AYYAD O., SUÁREZ-GUEVARA J., MUÑOZ-ROJAS D. « Hybrid organic–inorganic materials: from child’s play to energy applications ». *J Solid State Electrochem* [En ligne]. novembre 2010. Vol. 14, n°11, p. 1939-1945. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1076-y> >

GONZALEZ R. D., LOPEZ T., GOMEZ R. « Sol–Gel preparation of supported metal catalysts ». *Catalysis Today* [En ligne]. mars 1997. Vol. 35, n°3, p. 293-317. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00162-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00162-9) >

GRATUITO M. K. B., PANYATHANMAPORN T., CHUMNANKLANG R.-A., SIRINUNTAWITTAYA N., DUTTA A. « Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology ». *Bioresource Technology* [En ligne]. juillet 2008. Vol. 99, n°11, p. 4887-4895. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.042> >

GROSSO D., SOLER-ILLIA G. J. DE A. A., CREPALDI EDUARDO. L., CAGNOL F., SINTUREL C., BOURGEOIS A., BRUNET-BRUNEAU A., AMENITSCH H., ALBOUY P. A., SANCHEZ C. « Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C ». *Chem. Mater.* [En ligne]. décembre 2003. Vol. 15, n°24, p. 4562-4570. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cm031060h> >

GUO T., NIKOLAEV P., RINZLER A. G., TOMANEK D., COLBERT D. T., SMALLEY R. E. « Self-Assembly of Tubular Fullerenes ». *J. Phys. Chem.* [En ligne]. juillet 1995. Vol. 99, n°27, p. 10694-10697. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/j100027a002> >

GUO W., ZHANG F., LIN C., WANG Z. L. « Direct Growth of TiO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Fibers for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Orange ». *Adv. Mater.* [En ligne]. 11 septembre 2012. Vol. 24, n°35, p. 4761-4764. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/adma.201201075> >

HAMADA N., SAWADA S., OSHIYAMA A. « New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules ». *Phys. Rev. Lett.* [En ligne]. 9 mars 1992. Vol. 68, n°10, p. 1579-1581. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579> >

HAMID S., BAE S., LEE W. « Novel bimetallic catalyst supported by red mud for enhanced nitrate reduction ». *Chemical Engineering Journal* [En ligne]. septembre 2018. Vol. 348, p. 877-887. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.016> >

HAMID S., KUMAR M. A., HAN J.-I., KIM H., LEE W. « Nitrate reduction on the surface of bimetallic catalysts supported by nano-crystalline beta-zeolite (NBeta) ». *Green Chem.* [En ligne]. 2017. Vol. 19, n°3, p. 853-866. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/C6GC02349E> >

HAMID S., KUMAR M. A., LEE W. « Highly reactive and selective Sn-Pd bimetallic catalyst supported by nanocrystalline ZSM-5 for aqueous nitrate reduction ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. juin 2016. Vol. 187, p. 37-46. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.035> >

HÉRISSAN A., MEICHTRY J. M., REMITA H., COLBEAU-JUSTIN C., LITTER M. I. « Reduction of nitrate by heterogeneous photocatalysis over pure and radiolytically modified TiO₂ samples in the presence of formic acid ». *Catalysis Today* [En ligne]. mars 2017. Vol. 281, p. 101-108. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.044> >

HÖROLD S., VORLOP K.-D., TACKE T., SELL M. « Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water ». *Catalysis Today* [En ligne]. mai 1993. Vol. 17, n°1-2, p. 21-30. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80004-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80004-K) >

HOU P.-X., LIU C., CHENG H.-M. « Purification of carbon nanotubes ». *Carbon* [En ligne]. décembre 2008. Vol. 46, n°15, p. 2003-2025. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009> >

HUANG Y. H., ZHANG T. C. « Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺ ». *Water Research* [En ligne]. mai 2005. Vol. 39, n°9, p. 1751-1760. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.002> >

HUANG Y., ZHAO G. « Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation ». *Holzforschung* [En ligne]. 1 mars 2016. Vol. 70, n°3, p. 195-202. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1515/hf-2015-0051> >

ILINITCH O. M., CUPERUS F. P., NOSOVA L. V., GRIBOV E. N. « Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance ». *Catalysis Today* [En ligne]. février 2000. Vol. 56, n°1-3, p. 137-145. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00270-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00270-9) >

ILINITCH O. M., NOSOVA L. V., GORODETSKII V. V., IVANOV V. P., TRUKHAN S. N., GRIBOV E. N., BOGDANOV S. V., CUPERUS F. P. « Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [En ligne]. septembre 2000. Vol. 158, n°1, p. 237-249. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00070-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00070-4) >

JIANG G., LIN Z., CHEN C., ZHU L., CHANG Q., WANG N., WEI W., TANG H. « TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants ». *Carbon* [En ligne]. juillet 2011. Vol. 49, n°8, p. 2693-2701. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.059> >

JOHN J., GRAVEL E., NAMBOOTHIRI I. N. N., DORIS E. « Advances in carbon nanotube-noble metal catalyzed organic transformations ». *Nanotechnology Reviews* [En ligne]. 1 décembre 2012. Vol. 1, n°6, p. 515-539. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1515/ntrev-2012-0025> >

JOSÉ-YACAMÁN M., MIKI-YOSHIDA M., RENDÓN L., SANTIESTEBAN J. G. « Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure ». *Appl. Phys. Lett.* [En ligne]. 8 février 1993. Vol. 62, n°6, p. 657-659. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.108857> >

JUNG J., BAE S., LEE W. « Nitrate reduction by maghemite supported Cu-Pd bimetallic catalyst ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. octobre 2012. Vol. 127, p. 148-158. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.017> >

JUNG S., BAE S., LEE W. « Development of Pd–Cu/Hematite Catalyst for Selective Nitrate Reduction ». *Environ. Sci. Technol.* [En ligne]. 19 août 2014. Vol. 48, n°16, p. 9651-9658. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/es502263p> >

KAPOOR A., VIRARAGHAVAN T. « Nitrate Removal From Drinking Water—Review ». *Journal of Environmental Engineering* [En ligne]. avril 1997. Vol. 123, n°4, p. 371-380. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:4\(371\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:4(371)) >

KAPOOR A., VIRARAGHAVAN T. « Closure to “Nitrate Removal from Drinking Water—Review” by Anoop Kapoor and T. Viraraghavan ». *Journal of Environmental Engineering* [En ligne]. septembre 1998. Vol. 124, n°9, p. 903-903. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:9\(903.x\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:9(903.x)) >

K.D. VORLOP, T. TACKE. « 1st Steps towards noble-metal catalyzed removal of nitrate and nitrite from drinking-water ». *Chem. Ing. Tech.* 1989. Vol. 61, p. 836-837.

KHADHRI N., EL KHAMES SAAD M., BEN MOSBAH M., MOUSSAOUI Y. « Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* [En ligne]. février 2019. Vol. 7, n°1, p. 102775. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.020> >

KIM T. S., STIEHL J. D., REEVES C. T., MEYER R. J., MULLINS C. B. « Cryogenic CO Oxidation on TiO₂-Supported Gold Nanoclusters Precovers with Atomic Oxygen ». *J. Am. Chem. Soc.* [En ligne]. 1 février 2003. Vol. 125, n°8, p. 2018-2019. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/ja028719p> >

KIM Y. K., PARK H. « Light-harvesting multi-walled carbon nanotubes and CdS hybrids: Application to photocatalytic hydrogen production from water ». *Energy Environ. Sci.* [En

ligne]. 2011. Vol. 4, n°3, p. 685-694. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/C0EE00330A> >

KLASSON K. T., LEDBETTER C. A., UCHIMIYA M., LIMA I. M. « Activated biochar removes 100 % dibromochloropropane from field well water ». *Environ Chem Lett* [En ligne]. septembre 2013. Vol. 11, n°3, p. 271-275. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0398-7> >

KOMINAMI H., KATO J., TAKADA Y., DOUSHI Y., OHTANI B., NISHIMOTO S., INOUE M., INUI T., KERA Y. « [No title found] ». *Catalysis Letters* [En ligne]. 1997. Vol. 46, n°3/4, p. 235-240. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1023/A:1019022719479> >

KRISHNA V., NOGUCHI N., KOOPMAN B., MOUDGIL B. « Enhancement of titanium dioxide photocatalysis by water-soluble fullerenes ». *Journal of Colloid and Interface Science* [En ligne]. décembre 2006. Vol. 304, n°1, p. 166-171. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.041> >

KRUK M., JARONIEC M., KO C. H., RYOO R. « Characterization of the Porous Structure of SBA-15 ». *Chem. Mater.* [En ligne]. 1 juillet 2000. Vol. 12, n°7, p. 1961-1968. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cm000164e> >

KUMAR M., ANDO Y. « Camphor—a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes ». *Diamond and Related Materials* [En ligne]. mars 2003. Vol. 12, n°3-7, p. 998-1002. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00341-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00341-2) >

KUVAREGA A. T., MAMBA B. B. « Double Walled Carbon Nanotube/TiO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Dye Degradation ». *Journal of Nanomaterials* [En ligne]. 2016. Vol. 2016, p. 1-9. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1155/2016/3746861> >

LEE E., HONG J.-Y., KANG H., JANG J. « Synthesis of TiO₂ nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. juin 2012. Vol. 219-220, p. 13-18. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.033> >

VAN DER LEE M. K., VAN DILLEN J., BITTER J. H., DE JONG K. P. « Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts ». *J. Am. Chem. Soc.* [En ligne]. 1 octobre 2005. Vol. 127, n°39, p. 13573-13582. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/ja053038q> >

LEMAIGNEN L., TONG C., BEGON V., BURCH R., CHADWICK D. « Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons ». *Catalysis Today* [En ligne]. juillet 2002. Vol. 75, n°1-4, p. 43-48. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00042-1) >

LI Z., GAO B., CHEN G. Z., MOKAYA R., SOTIROPOULOS S., LI PUMA G. « Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO₂) core-shell nanocomposites with tailored shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties ». *Applied*

Catalysis B: Environmental [En ligne]. novembre 2011. Vol. 110, p. 50-57. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.023> >

LIANG G., HE L., CHENG H., LI W., LI X., ZHANG C., YU Y., ZHAO F. « The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. janvier 2014. Vol. 309, p. 468-476. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.022> >

LINARES N., SILVESTRE-ALBERO A. M., SERRANO E., SILVESTRE-ALBERO J., GARCÍA-MARTÍNEZ J. « Mesoporous materials for clean energy technologies ». *Chem. Soc. Rev.* [En ligne]. 2014. Vol. 43, n°22, p. 7681-7717. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/C3CS60435G> >

LIU Y., LO S., LIN C., KUAN W., WENG S. « Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. 9 décembre 2005. Vol. 127, n°1-3, p. 102-110. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.029> >

LIU C., VISSOKOV G. P., JANG B. W.-L. « Catalyst preparation using plasma technologies ». *Catalysis Today* [En ligne]. mars 2002. Vol. 72, n°3-4, p. 173-184. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00491-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00491-6) >

LIU H., GUO M., ZHANG Y. « Nitrate removal by Fe⁰/Pd/Cu nano-composite in groundwater ». *Environmental Technology* [En ligne]. 3 avril 2014. Vol. 35, n°7, p. 917-924. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.856926> >

LÓPEZ-MUÑOZ M.-J., GRIEKEN R. VAN, AGUADO J., MARUGÁN J. « Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts ». *Catalysis Today* [En ligne]. avril 2005. Vol. 101, n°3-4, p. 307-314. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.017> >

LOUIS C. « Chemical Preparation of Supported Bimetallic Catalysts. Gold-Based Bimetallic, a Case Study ». *Catalysts* [En ligne]. 26 juillet 2016. Vol. 6, n°8, p. 110. Disponible sur : < <https://doi.org/10.3390/catal6080110> >

LUO Q., BELLER M., JIAO H. « FORMIC ACID DEHYDROGENATION ON SURFACES — A REVIEW OF COMPUTATIONAL ASPECT ». *J. Theor. Comput. Chem.* [En ligne]. novembre 2013. Vol. 12, n°07, p. 1330001. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1142/S0219633613300012> >

MATATOV-MEYAL U., SHEINTUCH M. « Activated carbon cloth-supported Pd–Cu catalyst: Application for continuous water denitrification ». *Catalysis Today* [En ligne]. mai 2005. Vol. 102-103, p. 121-127. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.015> >

MATĚJŮ V., ČIŽINSKÁ S., KREJČÍ J., JANOCH T. « Biological water denitrification—A review ». *Enzyme and Microbial Technology* [En ligne]. mars 1992. Vol. 14, n°3, p. 170-183. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(92\)90062-S](https://doi.org/10.1016/0141-0229(92)90062-S) >

MAUTER M. S., ELIMELECH M. « Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials ». *Environ. Sci. Technol.* [En ligne]. août 2008. Vol. 42, n°16, p. 5843-5859. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/es8006904> >

MICROTERRA. *Cycle d'azote* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], [s.d.]. Disponible sur : < <http://microterra.com/azote/> >

MINTMIRE J. W., WHITE C. T. « Electronic structure simulations of carbon nanotubes ». *Synthetic Metals* [En ligne]. février 1996. Vol. 77, n°1-3, p. 231-234. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80094-4](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80094-4) >

MITSUI Y. « [Corneal infections (author's transl)] ». *Nippon Ganka Gakkai Zasshi*. 10 novembre 1975. Vol. 79, n°11, p. 1651-1664.

M.-O. RATEL. *Elimination des nitrates des eaux potables. ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], [s.d.]. Disponible sur : < www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF. >

MOHD ZABIDI N. A., ABDUL AZIZ M. N. A., ALI S., TAHA M. F. « Synthesis and characterization of Fe-Co catalyst prepared via reverse microemulsion method ». In : *INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTAL AND APPLIED SCIENCES 2012: (ICFAS2012)*. Kuala Lumpur Convention Centre, Kuala Lumpur, Malaysia : [s.n.], 2012. p. 590-594. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.4757540> > (consulté le 26 décembre 2021)

MOK Y. S., KIM D. H. « Treatment of toluene by using adsorption and nonthermal plasma oxidation process ». *Current Applied Physics* [En ligne]. septembre 2011. Vol. 11, n°5, p. S58-S62. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.05.023> >

MOLINA-SABIO M., RODRÍGUEZ-REINOSO F. « Role of chemical activation in the development of carbon porosity ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [En ligne]. juillet 2004. Vol. 241, n°1-3, p. 15-25. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007> >

MORENO B., GÓMEZ M. A., GONZÁLEZ-LÓPEZ J., HONTORIA E. « Inoculation of a submerged filter for biological denitrification of nitrate polluted groundwater: a comparative study ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. janvier 2005. Vol. 117, n°2-3, p. 141-147. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.027> >

MOSSA HOSSEINI S., ATAIE-ASHTIANI B., KHOLGHI M. « Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column ». *Desalination* [En ligne]. août 2011. Vol. 276, n°1-3, p. 214-221. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.051> >

MUNNIK P., DE JONGH P. E., DE JONG K. P. « Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts ». *Chem. Rev.* [En ligne]. 22 juillet 2015. Vol. 115, n°14, p. 6687-6718. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cr500486u> >

MUÑOZ E., MASER W. K., BENITO A. M., MARTÍNEZ M. T., DE LA FUENTE G. F., RIGHI A., SAUVAJOL J. L., ANGLARET E., MANIETTE Y. « Single-walled carbon nanotubes produced by cw CO₂-laser ablation: study of parameters important for their formation ». *Applied Physics A: Materials Science & Processing* [En ligne]. 1 février 2000. Vol. 70, n°2, p. 145-151. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s003390050026> >

NAKAHIRA A., HAMADA T., YAMAUCHI Y. « Synthesis and properties of dense bulks for mesoporous silica SBA-15 by a modified hydrothermal method ». *Materials Letters* [En ligne]. octobre 2010. Vol. 64, n°19, p. 2053-2055. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.035> >

NANKO M. « Definitions and Categories of Hybrid Materials ». 2009. Vol. 6, p. 1-8.

NEYTS E. C. « Plasma-Surface Interactions in Plasma Catalysis ». *Plasma Chem Plasma Process* [En ligne]. janvier 2016. Vol. 36, n°1, p. 185-212. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11090-015-9662-5> >

NJOKU V. O., FOO K. Y., ASIF M., HAMEED B. H. « Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption ». *Chemical Engineering Journal* [En ligne]. août 2014. Vol. 250, p. 198-204. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.115> >

NOLAN M. « Modifying ceria (111) with a TiO₂ nanocluster for enhanced reactivity ». *The Journal of Chemical Physics* [En ligne]. 14 novembre 2013. Vol. 139, n°18, p. 184710. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.4829758> >

OH S.-M., ISHIGAKI T. « Preparation of pure rutile and anatase TiO₂ nanopowders using RF thermal plasma ». *Thin Solid Films* [En ligne]. juin 2004. Vol. 457, n°1, p. 186-191. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.043> >

OH W.-C., ZHANG F.-J., CHEN M.-L. « Synthesis and characterization of V-C₆₀/TiO₂ photocatalysts designed for degradation of methylene blue ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [En ligne]. mars 2010. Vol. 16, n°2, p. 299-304. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.065> >

VAN OSS C. J. « A review of: "Active Carbon." R.C. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoeckli; Marcel Dekker, New York, 1988. pp. 482, \$135.00. » *Journal of Dispersion Science and Technology* [En ligne]. juin 1990. Vol. 11, n°3, p. 323-323. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/01932699008943255> >

PALCHEVA R., DIMITROV L., TYULIEV G., SPOJAKINA A., JIRATOVA K. « TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity ». *Applied Surface Science* [En ligne]. janvier 2013. Vol. 265, p. 309-316. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.001> >

PALLARÉS J., GONZÁLEZ-CENCERRADO A., ARAUZO I. « Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon

dioxide and steam ». *Biomass and Bioenergy* [En ligne]. août 2018. Vol. 115, p. 64-73. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015> >

PALOMARES A. E., FRANCH C., CORMA A. « A study of different supports for the catalytic reduction of nitrates from natural water with a continuous reactor ». *Catalysis Today* [En ligne]. août 2011. Vol. 172, n°1, p. 90-94. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.015> >

PARK J., HWANG Y., BAE S. « Nitrate reduction on surface of Pd/Sn catalysts supported by coal fly ash-derived zeolites ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. juillet 2019. Vol. 374, p. 309-318. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.051> >

PINNA F. « Supported metal catalysts preparation ». *Catalysis Today* [En ligne]. mai 1998. Vol. 41, n°1-3, p. 129-137. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1) >

PINTAR A., BATISTA J., LEVEC J., KAJIUCHI T. « Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. 27 décembre 1996. Vol. 11, n°1, p. 81-98. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00036-7) >

PIZARRO A. H., MOLINA C. B., RODRIGUEZ J. J., EPRON F. « Catalytic reduction of nitrate and nitrite with mono- and bimetallic catalysts supported on pillared clays ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* [En ligne]. décembre 2015. Vol. 3, n°4, p. 2777-2785. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.026> >

POOLE-WILSON P. A., LANGER G. A. « Effect of pH on ionic exchange and function in rat and rabbit myocardium ». *Am J Physiol* [En ligne]. septembre 1975. Vol. 229, n°3, p. 570-581. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1152/ajplegacy.1975.229.3.570> >

PRAUCHNER M. J., SAPAG K., RODRÍGUEZ-REINOSO F. « Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂ ». *Carbon* [En ligne]. décembre 2016. Vol. 110, p. 138-147. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.092> >

PRÜSSE U., VORLOP K.-D. « Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [En ligne]. septembre 2001. Vol. 173, n°1-2, p. 313-328. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00156-X) >

PULIYALIL H., LAŠIČ JURKOVIĆ D., DASIREDDY V. D. B. C., LIKOZAR B. « A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels ». *RSC Adv.* [En ligne]. 2018. Vol. 8, n°48, p. 27481-27508. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/C8RA03146K> >

QUITON K. G. N., LU M.-C., HUANG Y.-H. « Synthesis and catalytic utilization of bimetallic systems for wastewater remediation: A review ». *Chemosphere* [En ligne]. janvier

2021. Vol. 262, p. 128371. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128371> >

RAHMAT. « A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production ». *American Journal of Applied Sciences* [En ligne]. 1 décembre 2010. Vol. 7, n°12, p. 1579-1586. Disponible sur : < <https://doi.org/10.3844/ajassp.2010.1579.1586> >

RAVIKOVITCH P. I., NEIMARK A. V. « Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method ». *J. Phys. Chem. B* [En ligne]. 1 juillet 2001. Vol. 105, n°29, p. 6817-6823. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/jp010621u> >

RODRÍGUEZ-REINOSO F. « The role of carbon materials in heterogeneous catalysis ». *Carbon* [En ligne]. 1998. Vol. 36, n°3, p. 159-175. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5) >

ROGAN W. J., BRADY M. T., THE COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL HEALTH, AND THE COMMITTEE ON INFECTIOUS DISEASES. « Drinking Water From Private Wells and Risks to Children ». *Pediatrics* [En ligne]. 1 juin 2009. Vol. 123, n°6, p. e1123-e1137. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1542/peds.2009-0752> >

RYOO R., HOON JOO S. « Nanostructured carbon materials synthesized from mesoporous silica crystals by replication ». In : *Studies in Surface Science and Catalysis* [En ligne]. [s.l.] : Elsevier, 2004. p. 241-260. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80200-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80200-3) > (consulté le 1 novembre 2021)ISBN : 978-0-444-51720-3.

SA J., BERGER T., FOTTINGER K., RISS A., ANDERSON J., VINEK H. « Can TiO₂ promote the reduction of nitrates in water? ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. 10 septembre 2005. Vol. 234, n°2, p. 282-291. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.015> >

SÁ J., VINEK H. « Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. mai 2005. Vol. 57, n°4, p. 247-256. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.019> >

SAIFUDDIN N., RAZIAH A. Z., JUNIZAH A. R. « Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins ». *Journal of Chemistry* [En ligne]. 2013. Vol. 2013, p. 1-18. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1155/2013/676815> >

SAKAMOTO Y., KAMIYA Y., OKUHARA T. « Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [En ligne]. mai 2006. Vol. 250, n°1-2, p. 80-86. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.041> >

SAMSURI A. W., SADEGH-ZADEH F., SEH-BARDAN B. J. « Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy

metals ». *Int. J. Environ. Sci. Technol.* [En ligne]. mai 2014. Vol. 11, n°4, p. 967-976. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0291-3> >

SANTOS A. S. G. G., RESTIVO J., ORGE C. A., PEREIRA M. F. R., SOARES O. S. G. P. « Nitrate Catalytic Reduction over Bimetallic Catalysts: Catalyst Optimization ». *C* [En ligne]. 28 novembre 2020. Vol. 6, n°4, p. 78. Disponible sur : < <https://doi.org/10.3390/c6040078> >

SEIFRIED S., WINTERER M., HAHN H. « Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis ». *Chem. Vap. Deposition* [En ligne]. octobre 2000. Vol. 6, n°5, p. 239-244. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(200010\)6:5<239::AID-CVDE239>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3862(200010)6:5<239::AID-CVDE239>3.0.CO;2-Q) >

SHIN H., JUNG S., BAE S., LEE W., KIM H. « Nitrite Reduction Mechanism on a Pd Surface ». *Environ. Sci. Technol.* [En ligne]. 4 novembre 2014. Vol. 48, n°21, p. 12768-12774. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/es503772x> >

SIERRA-SALAZAR A. F., AYRAL A., CHAVE T., HULEA V., NIKITENKO S. I., ABATE S., PERATHONER S., LACROIX-DESMAZES P. « Unconventional Pathways for Designing Silica-Supported Pt and Pd Catalysts With Hierarchical Porosity ». In : *Studies in Surface Science and Catalysis* [En ligne]. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 377-397. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00018-5> > (consulté le 26 décembre 2021)ISBN : 978-0-444-64127-4.

SILAS K., GHANI W. A. W. A. K., CHOONG T. S. Y., RASHID U. « Breakthrough studies of Co₃O₄ supported activated carbon monolith for simultaneous SO₂/NO removal from flue gas ». *Fuel Processing Technology* [En ligne]. novembre 2018. Vol. 180, p. 155-165. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.018> >

SILVA C. G., FARIA J. L. « Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds by Using a Carbon Nanotube-Titanium Dioxide Composite Catalyst ». *ChemSusChem* [En ligne]. 30 avril 2010. Vol. 3, n°5, p. 609-618. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/cssc.200900262> >

SILVA C. G., PEREIRA M. F. R., ÓRFÃO J. J. M., FARIA J. L., SOARES O. S. G. P. « Catalytic and Photocatalytic Nitrate Reduction Over Pd-Cu Loaded Over Hybrid Materials of Multi-Walled Carbon Nanotubes and TiO₂ ». *Front. Chem.* [En ligne]. 20 décembre 2018. Vol. 6, p. 632. Disponible sur : < <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00632> >

SOARES O. S. G. P., ÓRFÃO J. J. M., GALLEGOS-SUAREZ E., CASTILLEJOS E., RODRÍGUEZ-RAMOS I., PEREIRA M. F. R. « Nitrate reduction over a Pd-Cu/MWCNT catalyst: application to a polluted groundwater ». *Environmental Technology* [En ligne]. octobre 2012. Vol. 33, n°20, p. 2353-2358. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.668945> >

SOARES O. S. G. P., ÓRFÃO J. J. M., PEREIRA M. F. R. « Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports ». *Desalination* [En ligne]. septembre 2011. Vol. 279, n°1-3, p. 367-374. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.037> >

SOARES O. S. G. P., ÓRFÃO J. J. M., PEREIRA M. F. R. « Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water ». *Catal Lett* [En ligne]. décembre 2008. Vol. 126, n°3-4, p. 253-260. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9612-4> >

SOARES O. S. G. P., ÓRFÃO J. J. M., PEREIRA M. F. R. « Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. septembre 2009. Vol. 91, n°1-2, p. 441-448. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.013> >

SOARES O. S. G. P., ROCHA R. P., GONÇALVES A. G., FIGUEIREDO J. L., ÓRFÃO J. J. M., PEREIRA M. F. R. « Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling ». *Carbon* [En ligne]. septembre 2015. Vol. 91, p. 114-121. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.050> >

SOLEIMANI M., KAGHAZCHI T. « Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste ». *Bioresource Technology* [En ligne]. septembre 2008. Vol. 99, n°13, p. 5374-5383. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.021> >

STRIDE J. A., TUONG N. T. « Controlled Synthesis of Titanium Dioxide Nanostructures ». *SSP* [En ligne]. juin 2010. Vol. 162, p. 261-294. Disponible sur : < <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.162.261> >

TAGHAVIMOGHADDAM J., KNOWLES G. P., CHAFFEE A. L. « Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [En ligne]. juin 2012. Vol. 358, p. 79-88. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.02.014> >

TAUSTER S. J., FUNG S. C., BAKER R. T. K., HORSLEY J. A. « Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts ». *Science* [En ligne]. 13 mars 1981. Vol. 211, n°4487, p. 1121-1125. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1126/science.211.4487.1121> >

THIELEMANN J. P., GIRGSDIES F., SCHLÖGL R., HESS C. « Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up ». *Beilstein J. Nanotechnol.* [En ligne]. 16 février 2011. Vol. 2, p. 110-118. Disponible sur : < <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.13> >

THITAME P. V., SHUKLA S. R. « Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solution using activated carbon synthesized from waste biomass materials ». *Int. J. Environ. Sci. Technol.* [En ligne]. février 2016. Vol. 13, n°2, p. 561-570. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0901-3> >

TOKAZHANOV G., RAMAZANOVA E., HAMID S., BAE S., LEE W. « Advances in the catalytic reduction of nitrate by metallic catalysts for high efficiency and N₂ selectivity: A review ». *Chemical Engineering Journal* [En ligne]. mars 2020. Vol. 384, p. 123252. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123252> >

TRAN K. Y., HEINRICHS B., COLOMER J.-F., PIRARD J.-P., LAMBERT S. « Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe–Co/Al₂O₃ sol–gel catalysts ». *Applied Catalysis A: General* [En ligne]. février 2007. Vol. 318, p. 63-69. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.042> >

TSENG T. K., LIN Y. S., CHEN Y. J., CHU H. « A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal ». *IJMS* [En ligne]. 28 mai 2010. Vol. 11, n°6, p. 2336-2361. Disponible sur : < <https://doi.org/10.3390/ijms11062336> >

TUGAOEN H. O., GARCIA-SEGURA S., HRISTOVSKI K., WESTERHOFF P. « Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology ». *Science of The Total Environment* [En ligne]. décembre 2017. Vol. 599-600, p. 1524-1551. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.238> >

TYAGI S., RAWTANI D., KHATRI N., THARMAVARAM M. « Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review ». *Journal of Water Process Engineering* [En ligne]. février 2018. Vol. 21, p. 84-95. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005> >

USKOKOVIĆ V., DROFENIK M. « SYNTHESIS OF MATERIALS WITHIN REVERSE MICELLES ». *Surf. Rev. Lett.* [En ligne]. avril 2005. Vol. 12, n°02, p. 239-277. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1142/S0218625X05007001> >

VAN DER VOORT P., BALTES M., VANSANT E. F. « Synthesis of Stable, Hydrophobic MCM-48/VO_x Catalysts Using Alkylchlorosilanes as Coupling Agents for the Molecular Designed Dispersion of VO(acac)₂ ». *J. Phys. Chem. B* [En ligne]. 1 novembre 1999. Vol. 103, n°46, p. 10102-10108. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/jp992146u> >

VIJAYAN B. K., DIMITRIJEVIC N. M., FINKELSTEIN-SHAPIRO D., WU J., GRAY K. A. « Coupling Titania Nanotubes and Carbon Nanotubes To Create Photocatalytic Nanocomposites ». *ACS Catal.* [En ligne]. 3 février 2012. Vol. 2, n°2, p. 223-229. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cs200541a> >

WANG Y., KASUGA T., MIKAMI I., KAMIYA Y., OKUHARA T. « Palladium–Copper/Hydrophobic Active Carbon as a Highly Active and Selective Catalyst for Hydrogenation of Nitrate in Water ». *Chem. Lett.* [En ligne]. 5 août 2007. Vol. 36, n°8, p. 994-995. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1246/cl.2007.994> >

WENT G. T., LEU L., BELL A. T. « Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO₂(anatase)-supported V₂O₅ ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. avril 1992. Vol. 134, n°2, p. 479-491. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90336-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90336-G) >

XIE S., LI W., PAN Z., CHANG B., SUN L. « Mechanical and physical properties on carbon nanotube ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [En ligne]. juillet 2000. Vol. 61, n°7, p. 1153-1158. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00376-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00376-5) >

XU X., XU H., KAPTEIJN F., MOULIJN J. A. « SBA-15 based catalysts in catalytic N₂O decomposition in a model tail-gas from nitric acid plants ». *Applied Catalysis B:*

Environmental [En ligne]. novembre 2004. Vol. 53, n°4, p. 265-274. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.023> >

YAHYA M. A., AL-QODAH Z., NGAH C. W. Z. « Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [En ligne]. juin 2015. Vol. 46, p. 218-235. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051> >

YAN W., CHEN B., MAHURIN S. M., SCHWARTZ V., MULLINS D. R., LUPINI A. R., PENNYCOOK S. J., DAI S., OVERBURY S. H. « Preparation and Comparison of Supported Gold Nanocatalysts on Anatase, Brookite, Rutile, and P25 Polymorphs of TiO₂ for Catalytic Oxidation of CO ». *J. Phys. Chem. B* [En ligne]. 1 juin 2005. Vol. 109, n°21, p. 10676-10685. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/jp044091o> >

YANG C.-M., ZIBROWIUS B., SCHMIDT W., SCHÜTH F. « Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15 ». *Chem. Mater.* [En ligne]. 1 juillet 2004. Vol. 16, n°15, p. 2918-2925. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cm049526z> >

YOSHINAGA Y., AKITA T., MIKAMI I., OKUHARA T. « Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon ». *Journal of Catalysis* [En ligne]. 1 avril 2002. Vol. 207, n°1, p. 37-45. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3529> >

YU J. C., YU J., HO W., ZHANG L. « Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation ». *Chem. Commun.* [En ligne]. 2001. n°19, p. 1942-1943. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/b105471f> >

YU W., POROSOFF M. D., CHEN J. G. « Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts ». *Chem. Rev.* [En ligne]. 14 novembre 2012. Vol. 112, n°11, p. 5780-5817. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cr300096b> >

ZENG Y., WALKER H., ZHU Q. « Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. février 2017. Vol. 324, p. 605-616. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.032> >

ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G. H., CHMELKA B. F., STUCKY G. D. « Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores ». *Science* [En ligne]. 23 janvier 1998. Vol. 279, n°5350, p. 548-552. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548> >

ZHAO W., ZHU X., WANG Y., AI Z., ZHAO D. « Catalytic reduction of aqueous nitrates by metal supported catalysts on Al particles ». *Chemical Engineering Journal* [En ligne]. octobre 2014. Vol. 254, p. 410-417. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.144> >

ZHU I., GETTING T. « A review of nitrate reduction using inorganic materials ». *Environmental Technology Reviews* [En ligne]. novembre 2012. Vol. 1, n°1, p. 46-58. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.706646> >

김민성, 정상호, LEE, MYUNG SUK, 이대원, LEE, KWAN-YOUNG. « Catalytic Nitrate Reduction in Water over Mesoporous Silica Supported Pd-Cu Catalysts ». *Clean Technology* [En ligne]. 31 mars 2013. Vol. 19, n°1, p. 65-72. Disponible sur : < <https://doi.org/10.7464/KSCT.2013.19.1.065> >

« V.I. Gavrilov ». *Acta Virol.* novembre 1975. Vol. 19, n°6, p. 510.

Chapitre 2

2. Matériels et méthodes

2.1. Préparation des supports

Les supports utilisés dans ce travail sont: SBA-15, oxyde de titane (TiO_2), charbon actif (CA), et 3 types de nanotubes de carbone (NTC) qui diffèrent entre eux par des propriétés différentes : NTC1 ($\geq 98\%$ à base de carbone, D.O. \times D.I. \times L $10 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm} \times 4,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm} \times 3\text{--}6 \mu\text{m}$), NTC2 ($> 90\%$ à base de carbone, D \times L $110\text{--}170 \text{ nm} \times 5\text{--}9 \mu\text{m}$) et NTC3 provenant de Nanocyl (Nanocyl 3100 : $< 5\%$ d'oxyde métallique (TGA), $9,5 \text{ nm} \times 1,5 \mu\text{m}$). Tous les supports sont utilisés tels quels sans modification à l'exception des nanotubes de carbone qui ont subi dans certains cas une fonctionnalisation avec HNO_3 (8M) avant l'imprégnation métallique (FNTC) et le composite NTC/ TiO_2 qui a été préparé par la méthode sol-gel .

2.1.1. Préparation du composite NTC/ TiO_2

De plus, le composite NTC/ TiO_2 a été préparé par une méthode sol-gel catalysée par un acide à partir d'un précurseur d'alkoxyde. La préparation a été réalisée à température ambiante comme suit : Tout d'abord, 1,86 ml de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ont été dissous dans 12,6 ml d'éthanol. La solution a été agitée magnétiquement pendant 30 minutes, puis on ajoute 0,1 ml d'acide nitrique. Le mélange a été enrobé et maintenu sous agitation jusqu'à la formation d'un gel homogène. Le gel a mûri à l'air pendant quelques jours, et le xérogel obtenu a été broyé en une poudre fine. Le catalyseur composite NTC/ TiO_2 a été produit en utilisant un rapport pondéral NTC/ TiO_2 de 1:5 puis le catalyseur composite NTC/ TiO_2 est calciné sous vide à 550°C (figure 1).

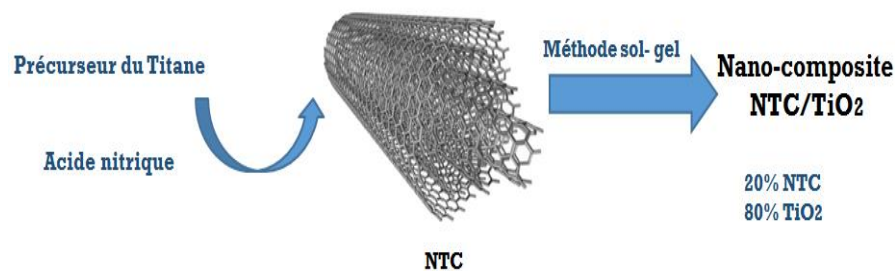


Figure 2-1 : Représentation schématique de la préparation du composite NTC/ TiO_2 .

2.1.2. Fonctionnalisation des NTC

Après traitement thermique à 350 ° C pendant 30 mins pour éliminer le carbone amorphe, les nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés par oxydation avec une solution d'acide nitrique 8M. On a dispersé 250 mg du NTC purifié dans un ballon contenant 250 ml de solution de HNO₃ à 8M. La solution a ensuite été traitée aux ultrasons dans un bain de nettoyage à ultrasons à 40-50 ° C pendant 3 heures. Après cela, le mélange a été filtré et lavé à l'eau jusqu'à ce que le pH du filtrat devienne neutre. Finalement, le matériau obtenu a été séché à T = 80 ° C pendant 24 heures (figure 2).

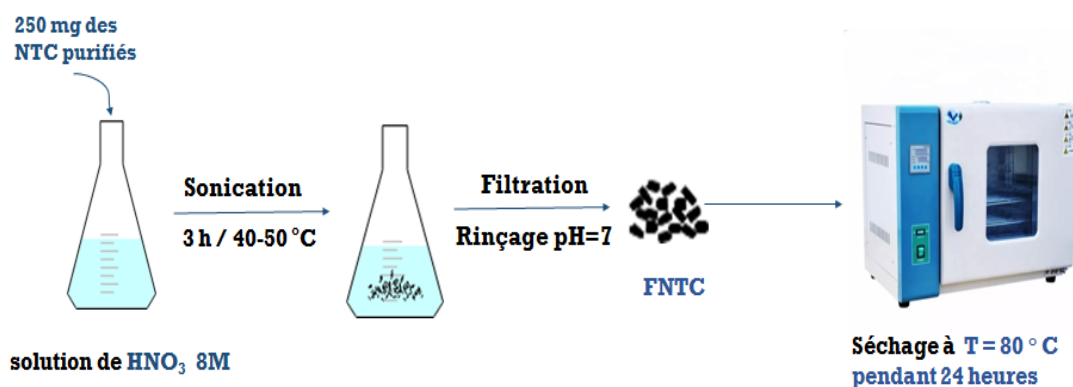


Figure 2-2: Représentation schématique de la fonctionnalisation des NTC.

2.1.3. Synthèse de SBA-15

Dans un récipient ouvert, 500 ml d'eau distillée sont acidifiés avec 79,36 ml de HCl (37%). Ensuite, 16,69 grammes du précurseur "P123" qui est un polymère tri-séquéncé (PEOPPO-PEO) ont été dissous dans la solution acide. Le thermostat fixé au réacteur a été réglé à 35°C et la solution a été maintenue sous agitation mécanique jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Ensuite, 39 ml de source de silice "TEOS" ont été ajoutés lentement à la solution à l'aide d'une burette graduée.

Immédiatement après l'ajout de TEOS, l'agitation a été arrêtée et la température a été maintenue à 35°C pendant 24 heures. Après cela, la solution a été transférée dans un récipient en polypropylène scellé, traitée hydro-thermalement à 130 °C pendant 33 heures, puis refroidie à température ambiante. La matière solide a été récupérée par filtration Buchner, lavée 3 fois avec

de l'eau distillée, et séchée 24 heures à température ambiante, puis récupérée et stockée. La poudre blanche obtenue a ensuite été calcinée à 500 °C dans un four à une vitesse de chauffe de 2°C/min pendant 6 heures [1].

2.2. Préparation du catalyseur

Les catalyseurs sont préparés par co-imprégnation où une masse du support utilisé a été ajoutée dans une phase aqueuse contenant les sels des métaux correspondants (PdCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 et H_2PtCl_6).

La même procédure a été réalisée pour tous les supports utilisés dans ce travail (Titane, charbon actif, et NTC/TiO_2) sauf pour le SBA-15 qui a été préparé selon la méthode de Li et al [2].

Deux méthodes de réduction ont été utilisées pour les supports utilisés dans ce travail.

2.2.1. Procédure 1 : Réduction par NaBH_4

Les catalyseurs ont d'abord été préparés en co-imprégnant chaque support dans un mélange d'eau désionisée et d'acétonitrile (V/V, 3:1) avec x mg de PdCl_2 ou PtCl_2 et y mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou SnCl_2 pour obtenir les catalyseurs bimétalliques avec des différents pourcentages des métaux supportés. Ensuite, une quantité excessive de NaBH_4 a été ajoutée goutte à goutte à la solution. Après sonication à 65°C pendant 1h, le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer complètement les agents réducteurs restants avant ; enfin, le filtrat solide a été séché à température ambiante pendant 5 jours sous vide (figure 3).

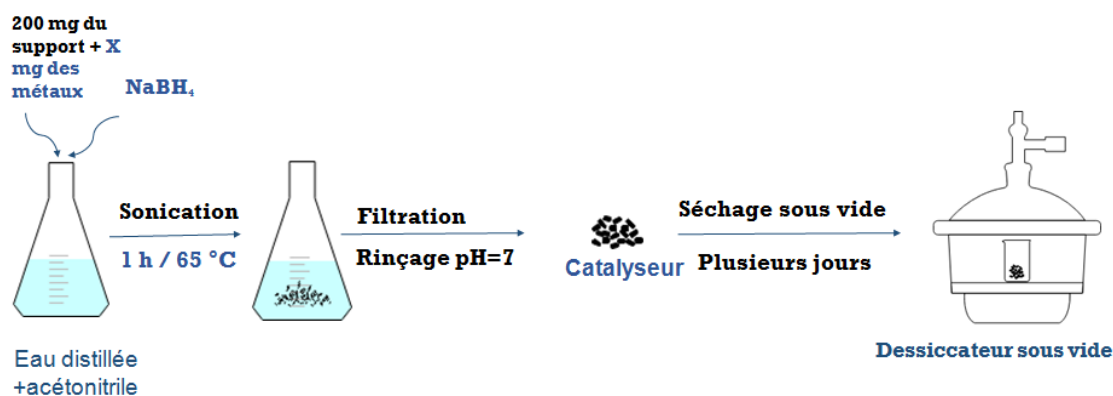


Figure 2-3: Représentation schématique de la méthode 1 de réduction (par NaBH_4).

2.2.2. Procédure 2 : Réduction par traitement thermique sous H₂

Les catalyseurs ont également été préparés en co-imprégnant chaque support dans de l'eau désionisée, mais cette fois avec du PdCl₂ et du Cu(NO₃)₂ dans les quantités requises pour obtenir un catalyseur de 1 % en poids de Pd -1 % en poids de Cu. Après sonication à 65 °C pendant 1h, le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée. Enfin, le filtrat solide a été séché à température ambiante pendant plusieurs jours sous vide, puis réduit à 100 ou 200 °C pendant 3h sous un flux de gaz H₂ après avoir été calciné pendant 1h sous un flux de gaz N₂ (figure 4).

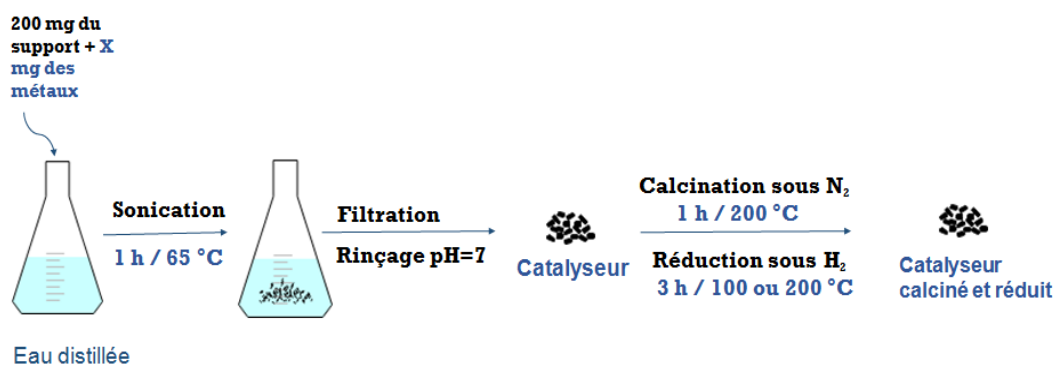


Figure 2-4: Représentation schématique de la méthode 2 de réduction (traitement thermique sous H₂).

2.2.3. Préparation des catalyseurs supportés sur SBA-15

Les catalyseurs bimétalliques avec différents pourcentages de métaux ont été préparés selon la méthode de Li et al. Typiquement, la solution des précurseurs métalliques appropriés [PdCl₂;Cu(NO₃)₂, PtCl₂;Cu(NO₃)₂ ou PdCl₂;SnCl₂] a été préparée avec la quantité requise. Ensuite, le pH de la solution a été ajusté à 11-12 en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium. Ensuite, 0,2 g de SBA-15 synthétisé a été lentement ajouté à la solution de précurseur, et le mélange a été soniqué jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Après avoir agité pendant encore 24 heures, le solide résultant a été soigneusement isolé par filtration, lavé avec de l'eau ultrapure et de l'acétone, séché sous vide à 65 °C pendant 12 heures, le catalyseur résultant a été réduit avec l'une des deux méthodes de réduction déjà citées comme suit:

Méthode 1: 0,12 g de NaBH₄ en excès, dissous dans 20 ml d'eau désionisée, a été ajouté goutte à goutte à la solution hétérogène (x mg de Pd ou Pt + y mg de Cu ou Sn + 200 mg de SBA-15 + 250 ml d'eau désionisée). Après sonication à 65°C pendant 1 h, le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer l'agent réducteur n'ayant pas réagi. Enfin, le filtrat a été séché sous vide à température ambiante pendant 5 jours.

Méthode 2: Réduction du catalyseur à 100 ou 200 °C pendant 3h sous un flux de gaz H₂ après avoir été calciné pendant 1h sous un flux de gaz N₂.

Le tableau 1 résume les catalyseurs préparés en fonction de leur méthode de réduction avec la température utilisée.

Tableau 2-1: les catalyseurs préparés en fonction de leur méthode de réduction avec la température utilisée.

Catalyseur	Méthode de préparation	Température de réduction
4Pd-1Cu/FNTC 1	NaBH ₄	-----
4Pd-1Cu/ FNTC 2	NaBH ₄	-----
2Pt-1Cu/ FNTC 2	NaBH ₄	-----
2Pd-1Sn/ FNTC 2	NaBH ₄	-----
2Pd-1Cu/ FNTC 2	NaBH ₄	-----
1Pd-1Cu/ FNTC 2	NaBH ₄	-----
1Pd-1Cu/ FNTC 3	NaBH ₄	-----
1Pd-1Cu/ NTC 3	NaBH ₄	-----
4Pd-1Cu/CA	NaBH ₄	-----
4Pd-1Cu/TiO ₂	NaBH ₄	-----
4Pd-1Cu/SBA-15	NaBH ₄	-----
1Pd-1Cu/FNTC 3	H ₂	200 °C
1Pd-1Cu/TiO ₂	H ₂	200 °C
1Pd-1Cu/NTC3-TiO ₂	H ₂	200 °C
1Pd-1Cu/CA	H ₂	200 °C
4Pd-1Cu/SBA-15	NaBH ₄	-----
4Pd-1Cu/SBA-15	H ₂	100 °C
1Pd-1Cu/SBA-15	H ₂	100 °C
1Pd-1Cu/SBA-15	H ₂	200 °C
1Pt-1Cu/SBA-15	H ₂	100 °C
1Pd-1Sn/SBA-15	H ₂	100 °C

2.3. Caractérisation du catalyseur

1. FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, également appelée analyse FTIR ou spectroscopie FTIR, est une technique analytique utilisée pour identifier les matériaux organiques, polymères et, dans certains cas, inorganiques. La méthode d'analyse FTIR utilise la lumière infrarouge pour analyser les échantillons et observer les propriétés chimiques. La spectroscopie FTIR est une méthode physico-chimique qui mesure l'absorption du rayonnement infrarouge par des liaisons chimiques dans des groupes fonctionnels de molécules. La gamme de fréquences d'absorption par ces molécules est corrélée à la structure des molécules. Un spectromètre FT-IR collecte simultanément des données spectrales dans une large plage spectrale. Lorsque le rayonnement infrarouge passe à travers un échantillon, il est absorbé par l'autre et transmis (transmis). Le signal résultant sur le détecteur est un spectre représentant une 'empreinte digitale' moléculaire de l'échantillon. L'utilité de la spectroscopie infrarouge est due au fait que différentes structures chimiques (molécules) produisent différentes empreintes digitales.

L'instrument FT-IR-6300 a été utilisé pour analyser les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels greffés sur les supports.

2. Diffraction des rayons X

La cristallographie aux rayons X est une technique utilisée pour déterminer la structure atomique et moléculaire d'un cristal, dans laquelle les atomes cristallins provoquent la diffraction d'un faisceau de rayons X incident dans plusieurs directions spécifiques. En mesurant les angles et les intensités de ces faisceaux diffractés, un cristallographe peut produire une image tridimensionnelle de la densité d'électrons dans le cristal. À partir de cette densité électronique, les positions moyennes des atomes dans le cristal peuvent être déterminées, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur désordre et diverses autres informations.

La méthode DRX a été utilisée pour identifier la structure cristalline des différents supports utilisés dans cette étude et pour révéler la présence de métaux déposés sur celle-ci. Les diagrammes DRX ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance fonctionnant en mode réflexion avec une longueur d'onde de ($\lambda = 0,154056$ nm) de rayonnement Cu K α (35Kv, 30 mA) en 2θ entre 5° et 80° par pas de 0.02° sec.

Le diffractomètre XRD petit angle (SAXS) a été réglé pour identifier la distribution des pores à la surface du SBA-15 utilisé comme support pour les métaux. Les diagrammes XRD ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance fonctionnant en mode réflexion à la longueur d'onde ($\lambda = 0,154056$ nm) du rayonnement Cu K α (35 Kv, 30 mA) dans la gamme 2θ de 0° à 5° par pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 2 secondes/pas.

3. Microscope électronique en transmission à balayage (TSEM)

Un microscope électronique à transmission à balayage (TSEM) est un type de microscope électronique qui combine certains aspects du microscope électronique à balayage et du microscope électronique à transmission. Une source d'électrons focalise un faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon. Un système de lentilles magnétiques permet à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser.

La présence d'un détecteur STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) étend les capacités d'imagerie du MEB en donnant accès à certaines informations qui ne sont normalement disponibles que dans un microscope électronique à transmission (TEM).

La morphologie des supports utilisés a été caractérisée par microscopie électronique FEG-TSEM à l'aide d'un instrument JEOL JSM7100F.

4. BET

La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) vise à expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et sert de base à une importante technique d'analyse pour la mesure de la surface spécifique des matériaux. Les observations sont très souvent appelées adsorption physique ou physisorption. La théorie de la méthode BET s'applique aux systèmes d'adsorption multicouches qui utilisent généralement un gaz de sondage (appelé l'adsorbat) qui ne réagit pas chimiquement avec l'adsorbant (le matériau sur lequel le gaz se fixe et la phase

gazeuse est appelée l'adsorbant) pour quantifier la surface spécifique. L'azote est l'adsorbat gazeux le plus couramment utilisé pour sonder une ou plusieurs surfaces. Pour cette raison, l'analyse BET standard est le plus souvent réalisée à la température d'ébullition de N₂ (77 K).

La surface spécifique et les isothermes des catalyseurs préparés et des supports ont été mesurées par adsorption de N₂ en utilisant la méthode BET multipoint sur un analyseur Micromeritics ASAP 2420.

5. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une spectroscopie à rayons X, dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur parallèle et utilisée pour construire un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie.

Il existe deux façons d'analyser le spectre des rayons X. La première est la méthode de dispersion en énergie. L'une est l'analyse dispersive en énergie utilisée ici et dans la spectroscopie de fluorescence X dispersive en énergie (EDXRS) pour une application en spectrométrie de fluorescence X, l'autre est l'analyse dispersive en longueur d'onde.

La teneur en métaux déposés sur les catalyseurs et leurs distributions ont été déterminées par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) sur un SDD EDAX fonctionnant à 20 kV et équipé d'un détecteur Apollo X SDD.

6. Plasma à couplage inductif (ICP)

La spectroscopie ICP (plasma à couplage inductif) est une technique d'analyse utilisée pour mesurer et identifier les éléments présents dans une matrice d'échantillon en se basant sur l'ionisation des éléments présents dans l'échantillon. Le spectromètre de masse (MS) sépare les ions selon leur rapport masse/charge après leur passage dans le ICP, et le détecteur compte le nombre d'ions sélectionnés par seconde, ce qui permet à l'instrument de déterminer la concentration de chaque élément choisi.

L'analyse ICP nécessite l'utilisation de solutions d'échantillons liquéfiés, de sorte que les échantillons solides et les échantillons biologiques sont souvent digérés avant l'analyse. Une fois que l'échantillon est liquide, l'ICP utilise un gaz porteur d'argon (Ar) pour aérosoliser

l'échantillon en envoyant uniquement les plus petites gouttelettes à travers la chambre et dans la torche à plasma d'argon.

Le plasma d'Ar provoque la désolvation et l'ionisation de l'échantillon, ces ions sont ensuite extraits du plasma par des cônes d'écumage et d'interférence et des lentilles d'extraction. Après avoir traversé les lentilles, les particules ioniques sont encore raffinées en passant par une lentille ionique hors axe qui élimine les photons et les ions neutres, réduisant ainsi le bruit de fond.

Les ions polyatomiques qui agissent comme des interférences sont éliminés en utilisant la discrimination par énergie cinétique, où les ions polyatomiques plus grands perdent de l'énergie plus rapidement que les ions de l'analyte et sont facilement éliminés du faisceau d'échantillons. De là, le faisceau d'ions se déplace dans le quadripôle hyperbolique du spectromètre de masse et les ions sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge, ce qui permet aux seuls ions sélectionnés de se déplacer vers le détecteur pour être mesurés et rapportés par l'ICP-MS en termes de comptes par seconde et de concentration.

La charge métallique de certains catalyseurs a été mesurée par ICP-OES (ICAP 6300DUO, Thermo).

7. La réduction programmée en température (TPR)

La réduction programmée en température (TPR) est un procédé de caractérisation des matériaux couramment utilisé dans les études de catalyse pour examiner la chimie de surface des métaux et des oxydes métalliques dans des conditions thermiques variables. Les équipements de spectrométrie de masse compatibles avec la TPR permettent d'acquérir des données quantitatives et qualitatives relatives aux mélanges de gaz réducteurs qui s'écoulent sur des échantillons métalliques. Ce processus fait partie intégrante de l'étude des catalyseurs, car il donne un aperçu précis de la réductibilité des catalyseurs et des taux de réaction en présence de surfaces métalliques, ce qui permet de tirer des conclusions sur la reproductibilité des catalyseurs et de soutenir le contrôle de la qualité des substances catalytiques existantes en établissant des repères ou des profils de réduction auxquels les catalyseurs idéalement fabriqués devraient se conformer. Les expériences de TPR ont été réalisées dans un appareil AMI-200 (Altamira Instruments) ; les échantillons (150 mg) à 600 °C. La consommation de H₂ a été surveillée à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) et d'un spectromètre de masse (Dymaxion 200 amu, Ametek).

2.4. Réduction des nitrates

Pour évaluer l'activité catalytique de la réaction de réduction des nitrates dans l'eau, un réacteur en verre équipé d'un agitateur magnétique et d'une entrée d'hydrogène et de dioxyde de carbone gazeux, capable de générer une atmosphère réductrice et de fixer le pH à environ 5,5 dans le réacteur, à température ambiante et à pression atmosphérique. Certaines expériences de réduction ont été réalisées à un pH approximativement constant (5,5) en utilisant différents catalyseurs (avec flux de CO_2), tandis que d'autres catalyseurs sont testés dans la réduction des nitrates sans fixation du pH (sans flux de CO_2) pour comparaison. Dans un cycle typique, 25 mg de catalyseur ont été chargés dans un réacteur contenant 50 ml de solution de nitrate de sodium NaNO_3 (30 mg/l NO_3^-) dans de l'eau déminéralisée en agitant continuellement le réacteur en utilisant un flux de H_2 comme agent réducteur et du CO_2 comme solution tampon dans certains cas. Pour mesurer les nitrates transformés et les nitrites ou l'ammonium formé à la fin de la réaction, la solution a été filtrée à travers un microfiltre de 0,45 μm et analysée par UV et parfois par chromatographie ionique (IC) (Hitachi Elite Lachrom, auto sampler 2200) pour l'étude cinétique.

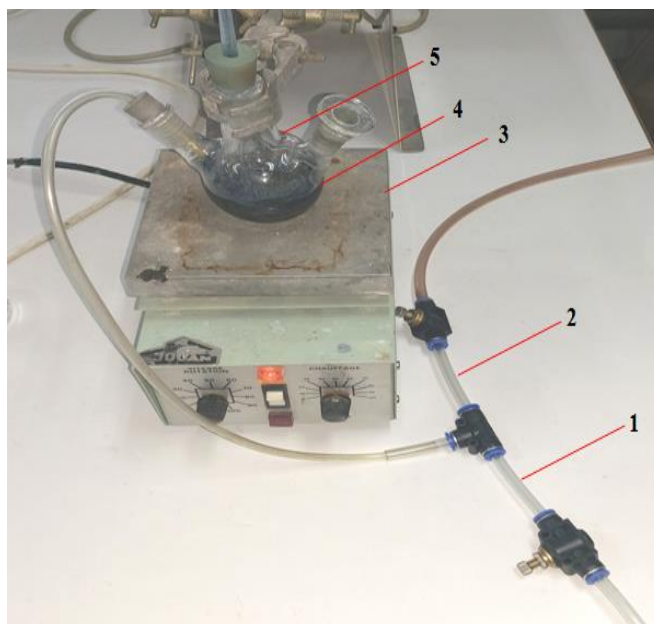


Figure 2-5: Schéma de l'appareil de réaction : (1) entrée H_2 ; (2) entrée CO_2 ; (3) agitateur magnétique ; (4) mélange (catalyseur + Solution nitrates 30 mg/L) ; (5) réacteur en verre.

2.5. Détermination des nitrates et de l'ammoniac au spectrophotomètre

La spectrométrie visible a été utilisée pour déterminer les concentrations en nitrates et en ammonium à la fin des expériences de réduction dans de l'eau traitée avec les catalyseurs bimétalliques supportés. La loi de Beer-Lambert montre que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes dans la solution. Ainsi, la spectroscopie UV / Vis peut être utilisée pour déterminer la concentration de l'absorbant dans une solution. Une alternative au tracé des courbes d'étalonnage consiste à utiliser la relation: $C = k * A$; où C est la concentration de l'inconnu, A est l'absorbance mesurée de l'inconnu et k est un facteur dérivé de la solution de référence ou de la solution standard. On peut immédiatement voir qu'un graphique de l'absorbance en fonction de la concentration sera linéaire. Les concentrations en nitrates et en ammonium ont été déterminées graphiquement à partir des courbes d'étalonnage auxquelles elles se rapportent.

Les sélectivités pour le nitrite, l'ammonium et l'azote sont calculées comme suit :

$$S_{NO_2^-} = \frac{n_{NO_2^-}}{n_{NO_3^-i} - n_{NO_3^-}} \quad (1)$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{n_{NH_4^+}}{n_{NO_3^-i} - n_{NO_3^-}} \quad (2)$$

$$S_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{NO_3^-i} - n_{NO_3^-}} \quad (3)$$

Où $n_{NO_3^-i}$ est la quantité initiale de nitrate et $n_{NO_3^-}$, $n_{NO_2^-}$, et $n_{NH_4^+}$ sont les quantités de chaque espèce à la fin de la réaction. Les mesures d'azote (n_{N_2}) ont été déterminées par une balance molaire.

2.6. Coloration des ions nitrates par analyse spectroscopie visible

2.6.1. Étalons

Tout d'abord il ya préparation des trois solutions [3]:

Solution 1 : solution mère de NO_3^- (30 ppm) :

- Dans un ballon standard de 1 L contenant environ 990 ml d'eau distillée, 0,05 g de

nitrate d ammonium a été dissous.

- 1 ml de chloroforme a été ajouté à la solution.
- Lorsque tout le NaNO_3 a été dissous, nous avons ajusté jusqu'au trait avec de l'eaudistillée et nous avons mélangé la solution de manière homogène.

Solution 2 : Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de potassium et de sodium:

- 40 g d'hydroxyde de sodium et 6 g de tartrate de sodium et de potassium ont été dissous dans une fiole jaugée de 100 ml.

Solution 3: Solution de salicylate de sodium:

- 0,5 g de salicylate de sodium ont été dissous dans une fiole jaugée de 100 ml.

Les six solutions étalons présentant des concentrations en nitrates connues ont été préparées pour l'étalonnage (tableau 2).

Tableau 2-2: préparation des solutions standards.

Standards	1	2	3	4	5	6
Solution 1 (ml)	0	2	4	6	8	10
Eau distillée (ml)	10	8	6	4	2	0
Solution 3 (ml)	1	1	1	1	1	1
Concentration des ions Nitrates (mg/L)	0	6	12	18	24	30

2.6.2. Procédure

La procédure de cette coloration est comme suit :

- La solution étalon a été évaporée dans un four à 75-80 ° C (la surchauffe a été évitée).
- Après refroidissement, 2 ml d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés aux échantillons séchés.
- On a ensuite ajouté 10 ml d'eau distillée et 10 ml de la solution 2 et la couleur jaune est

apparue (figure 6).



Figure 2-6: les solutions étalons présentant des concentrations en nitrates connues.

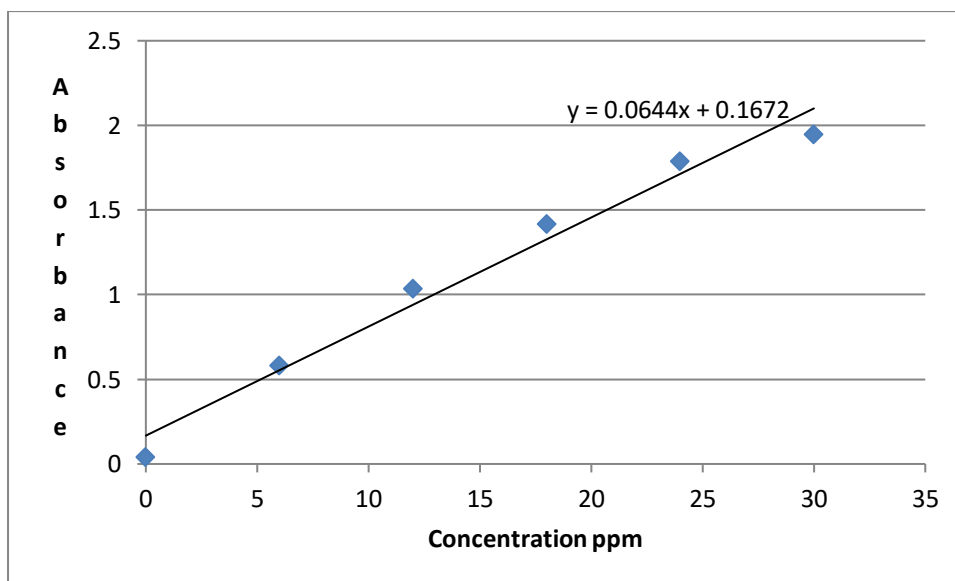


Figure 2-7: Courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration).

Pour les expériences de réduction, 1 ml de salicylate de sodium a été ajouté à 10 ml de l'échantillon traité après avoir été légèrement alcalinisé avec la solution 2. Puis on continue comme pour la coloration des standards de solution.

En se référant à la courbe d'étalonnage ci-dessus (figure 7) et à partir des absorbances mesurées à 415 nm, on peut déduire les concentrations en nitrates $[\text{NO}_3^-]$ pour les catalyseurs utilisés.

2.7. Coloration des ions ammonium par analyse spectroscopie visible

2.7.1. Étalons

La première étape a été la préparation de trois solutions comme suit [4]:

- Solution 1 : Solution mère de chlorure d'ammonium (100 mg/L d'ion ammonium)
- Solution 2 : Solution chlorée
 - 2 g de pastilles d'hydroxyde de sodium et 38 g de citrate de sodium dihydraté ont été dissous dans 80 ml d'eau distillée.
 - La solution est ensuite portée à ébullition pendant 20 minutes.
 - Après refroidissement, 0,4 g d'hypochlorite de sodium a été ajouté.
 - Le mélange a été transféré dans une fiole jaugée de 100 ml et rempli d'eau distillée jusqu'au trait.
 - La solution a été conservée au réfrigérateur.
- Solution 3 : Solution de nitroprussiate de sodium et de phénol
 - 0,04 g de nitroprusside de sodium et 3,5 g de phénol sont dissous dans 100 ml d'eau distillée.
 - La solution a été conservée au réfrigérateur.

Les sept solutions étalons avec des concentrations d'ammoniac connues ont été préparées pour l'étalonnage comme indiqué dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 2-3: Préparation des solution standards.

Standards	1	2	3	4	5	6	7
Solution 1 (ml)	0	0.2	0.4	1	2	3	4
Eau distillée (ml)	20	19.8	19.6	19	18	17	16
Concentration d'ions ammonium (mg/L)	0	1	2	5	10	15	20

2.7.2. Procédure

- 20 ml de chacune des solutions ci-dessus ont été introduits dans différents tubes.
- 1 ml de chacune des solutions (2) et (3) a été ajouté à chaque tube.
- Après avoir agité les tubes, ils ont été placés dans l'obscurité pendant 6 heures, après quoi une couleur bleu clair apparaît.
- L'absorbance des standards a été mesurée à 630 nm et le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration a permis de tracer la courbe d'étalonnage présentée dans la figure 8.

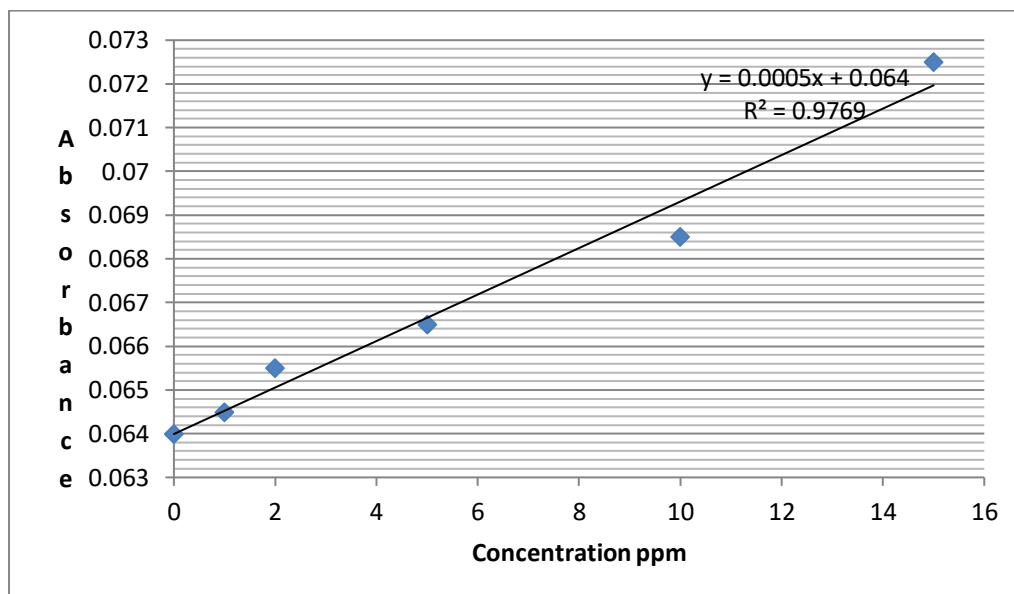


Figure 2-8: Courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration)

Pour les expériences de réduction, la même procédure a été effectuée pour chaque 20 ml des échantillons étudiés.

Références

- (1) Soares, O. S. G. P.; Fan, X.; Órfão, J. J. M.; Lapkin, A. A.; Pereira, M. F. R. Kinetic Modeling of Nitrate Reduction Catalyzed by Pd–Cu Supported on Carbon Nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (13), 4854–4860. <https://doi.org/10.1021/ie202957v>.
- (2) Li, C.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wan, H. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in SBA-15. *Catal Lett* **2008**, *120* (1–2), 126–136. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9263-x>.
- (3) Monteiro, M. I. C.; Ferreira, F. N.; de Oliveira, N. M. M.; Ávila, A. K. Simplified Version of the Sodium Salicylate Method for Analysis of Nitrate in Drinking Waters. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *477* (1), 125–129. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01395-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01395-8).
- (4) Ngo, T. T.; Phan, A. P. H.; Yam, C. F.; Lenhoff, H. M. Interference in Determination of Ammonia with the Hypochlorite-Alkaline Phenol Method of Berthelot. *Anal. Chem.* **1982**, *54* (1), 46–49. <https://doi.org/10.1021/ac00238a015>.

Chapitre 3

3. Pd-Cu Bimetallic Based Catalysts for Nitrate Remediation in Water: Synthesis, Characterization, and the Influence of Supports

The use of Pd-Cu bimetallic catalysts in the reduction of aqueous nitrate ions by hydrogen was studied. The catalysts were supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), activated carbon (AC), and Titania, and the influence of the support on the nitrate reduction activity in water was then investigated. The catalysts were characterized before and after use by FT-IR, XRD, SEM, EDX, and Laser Granulometry. It was found that the surface characteristics of the support have an influence on the catalyst activity, with Pd-Cu supported on MWCNT displaying the highest reduction efficiency.

Article published in *Catalysis Research* 2.

Mouhamad Rachini, Mira Jaafar, Fatima Al Ali, Zahraa Sleiman, Mohammad Kassem, Eugene Bychkov, T. Jean Daou, Joumana Toufaily, Tayssir Hamieh. "Pd-Cu Bimetallic Based Catalysts for Nitrate Remediation in Water: Synthesis, Characterization, and the Influence of Supports." *Catalysis Research* 2, no. 2 (January 29, 2022): 1–1. <https://doi.org/10.21926/cr.2202011>.

3.1. Introduction

Nitrate and nitrite are naturally occurring ions that play active roles in the nitrogen cycle. However, while nitrogen is essential for all living things as it is a component of protein, excessive concentrations of nitrate-nitrogen in drinking water can be hazardous to health [1]. This problem has become acute, as the intensive use of fertilizers and pesticides has led to the presence of extensive nitrate concentrations in groundwater, which is considered the main source of drinking water [2].

Nitrate is highly soluble, so it readily enters soil and groundwater and can be carried directly into surface water in run-off and field run-off [3]. This has led to nitrate levels in many groundwater bodies and rivers around the world to have increased over the past 50 years. While not directly toxic to the human body, nitrate in an anaerobic state, such as when in the human gut, is converted to nitrite, which can lead to so-called “blue baby syndrome”. Nitrates are also precursors to carcinogenic nitrosamines and other N-nitroso compounds [4].

Many physicochemical processes can be used to remove nitrates from the water, such as ion exchange [5], reverse osmosis [6, 7], electrodialysis [8], or adsorption [9, 10]. However, with all these processes, the nitrates require treatment post-removal to be made harmless [11]. Biological treatment can convert nitrates into harmless nitrogen directly, but such processes (either heterotrophic or autotrophic) introduced handling difficulties and can lead to the release of undesirable biomass or toxic by-products [11]. The third approach to nitrate removal is the reduction of nitrates to nitrogen using hydrogen as a reducing agent over a supported bimetallic catalyst. Several studies have been conducted on this approach following early work by Vorlop et al. [12], all of which follow a general scheme of using a promoter metal or bimetal system (preferably Pd-Cu) that allows nitrate adsorption. Following this adsorption, nitrate is first reduced to nitrite; then nitrite is converted to other intermediates (NO, N₂O), before. Finally, nitrogen is formed as the main product, alongside ammonium, which is an unwanted by-product generated due to excessive hydrogenation [13]. Although this general mechanism suggests that the activity of the noble metals must be enhanced (promoted) by a second metal in the first step of nitrate reduction to nitrite, some studies that have used monometallic catalysts supported on metal oxides such as ceria [14] or Titania [15] to reduce nitrates, and the mechanism includes the partly reduced species of the support. In

1989, Vorlop et al. proposed the catalytic hydrogenation of nitrate over a bimetallic palladium catalyst to remove nitrate from drinking water [12]. In this process, nitrate passes through several steps via NO_2^- , NO and N_2O intermediates as it is reduced to molecular nitrogen. Ammonia is also generated as an undesirable by-product, forming from the secondary reaction of hydrogen and NO adsorbed on the catalyst surface. Prüsse et al. [16] proposed a mechanistic model with three principal elements: 1) nitrate reduction occurs primarily at the bimetallic site (Pd-Cu; palladium-tin), 2) nitrite reduction occurs at monometallic sites (Pd), and 3) reaction selectivity is determined by the N/reducer ratio at the single metal site of palladium. According to Prüsse et al., as the promoter metal content increases, the nitrite reduction activity on the bimetallic catalyst decreases [17] - the significant formation of nitrite during the nitrate reduction process supports this conclusion. Later, Illinich et al. [18] proposed an 18-step mechanism for nitrate reduction over supported Pd-Cu bimetallic catalysts. However, the most accepted mechanism is that of Epron et al. [19], who proposed that the promoter metal is responsible for the reduction of NO_3^- by redox reactions, and the primary function of the noble metal (Pd or Pt) is to activate hydrogen, which reduces the promoter metal. Although the noble metals show no activity in reducing NO_3^- , they are very active in the degradation of nitrite (this is thought to occur due to the presence of active hydrogen) [19, 20].

Studies have shown that bimetallic catalysts are more effective than monometallic catalysts [16, 21, 22]. And bimetallic catalysts typically consist of a noble metal (primarily Pd or Pt, but also Ru, Rh, or Ir) and a promoter metal (such as Cu, Sn, Ag, Ni, Fe, or In) deposited on different supports. Pd-Cu, Pd-Sn, and Pt-Cu appear to be the most efficient combinations, but the metals alone are insufficient in their selectivity to nitrogen [23, 24]. To increase their selectivity, they are usually deposited on a support. Many support materials have been used, including alumina [16, 25-27], silica [28, 29], Titania [30], activated carbon [29-32], ceria [14], tin oxide [33], polymers [34], zirconia [35], and alumina membranes [36].

Carbon materials and titanium dioxides have proved to be particularly good supports for nitrate reduction. Yoshinaga et al. [37] reported that Pd-Cu catalysts supported on activated carbon were highly selective to nitrogen, with activities that were higher than those supported on silica or alumina. Similarly, Gao et al. [13] reported that Pd-Cu catalysts supported on TiO_2 were much more active than those supported on Al_2O_3 . While Sá et al. [15] found that palladium supported on titania was also active for this reaction. Nitrate is adsorbed at the

exposed Lewis acid sites (oxygen vacancies) of the support via electrostatic interactions, such that, for example, electrons associated with the reduction process can be located at the Ti^{3+} center of Titania supports. However, Pd catalysts supported on TiO_2 have very low nitrogen selectivity, as shown by the strong hydrogenation properties of this catalyst, which lead to over-reduction. However, according to Soares et al. [38], titanium dioxide provides high activity for nitrate reduction, and the use of composites with carbon nanotubes significantly improves selectivity for nitrogen.

In general, carbon materials are good supports for this process, and, consequently, activated carbon (AC) is one of the most used materials in adsorption and catalysis. This is due to many factors: their high surface areas and pore volume, the variety of surface chemical properties that they have, the rapid recovery of supported metal by simple combustion of the support, and the chemical inertness both in acidic and basic media [33-35]. Carbon nanotubes (CNTs) have also attracted attention as a new support in heterogeneous catalysis due to several unique properties [39, 40, 41]. Combined with the ability to attach (functionalize) essentially any chemical species to their sidewalls, the use of CNTs creates opportunities for unique catalyst supports whose electrical conductivity can also be used to find new catalysts and catalytic behaviors. Supporting transition metal nanoparticles on CNTs for catalytic reactions leads to simple product separation, high atomic efficiency, and ease of catalyst recovery [42]. CNTs offer several advantages over traditional supports, in that, they have a high degree of flexibility in dispersing active phases because their specific surface area or inner diameter can be adjusted, it is easy to chemically functionalize their surfaces and change their chemical composition, and they can catalyze phase deposits on both their outer surface and their inner cavities [43]. Salomé et al. [40] studied the activity and selectivity of Pd-Cu, and Pt-Cu bimetallic catalysts on different carbon material supports for the reduction of nitrate in water. They found by comparing the different supports under the same conditions that carbon nanotubes were the best support. This may be due to the interaction between the precursor and the support during impregnation, which could affect the size of the metallic particles.

Although the focus of the above review has been the role of the support, it must also be acknowledged that several other factors play a role in the activity and selectivity of nitrate reduction, such as the reaction conditions, catalyst preparation, how the noble metals are promoted, etc. [44]. The aim of this present study was to investigate the use of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), activated carbon, and titania as supports for Pd-Cu

bimetallic catalysts for nitrate reduction in water using hydrogen as a reducing agent. The catalyst preparation conditions, catalyst characterization, as well as the effect of the support and pH on the activity of the catalyst, were considered.

3.2. Experimental

3.2.1. Materials

The supports used in this study were multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) (70-80%), Activated carbon (AC), and titanium oxide (Titania, TiO₂), purchased from Sigma-Aldrich. TiO₂ and AC were used as received. However, the MWCNTs were purified and functionalized before use. Nitric acid (69%), palladium chloride (99%), copper nitrate (99%), potassium nitrate (≥99%), and sodium borohydride (≥96%), purchased from Sigma-Aldrich, were used in the preparation of the Pd- Cu supported catalysts. Acetonitrile (99.85%) from Scharlau was used as the solvent. While chloroform (99.0-99.4%), potassium sodium tartrate tetrahydrate (99%), sodium salicylate (99.5%), sulfuric acid (98%), purchased from Sigma-Aldrich, and sodium hydroxide (99%), purchased from Riedel-de Haën, were used in the nitrate coloration.

3.2.2. Purification and Functionalization of the Carbon Nanotubes

The MWCNTs were first heated at 350 °C for 30 min to remove amorphous carbon [45]. Then they were functionalized by using one of two approaches:

Oxidation of the MWCNTs by 8 M Nitric Acid with sonication

The MWCNTs (200 mg) were first sonicated in 8 M nitric acid solution (200 mL) for 1, 2, and 3 h at 40-50 °C to oxidize their surfaces [46], and then filtered and washed with deionized water until a neutral pH was reached [45], before, finally, being dried at 80 °C for 24 h [47, 48].

Oxidation of the MWCNTs by 3 M Nitric Acid at Reflux

The MWCNTs (80 mg) were transferred to a round-bottom flask containing 100 mL of 3 M

nitric acid and equipped with a magnetic stirrer bar and a reflux condenser. Then the flask was immersed in an oil bath at 120 °C. The mixtures were heated at reflux for 3 h, cooled to room temperature, and then filtered before. Finally, the solid filtrate was washed with water until the pH became neutral [46].

3.2.3. Catalyst Preparation

The same procedure was used for all the supports used in this work. The catalysts were first prepared by co-impregnating each support in a mixture of deionized water and acetonitrile (V/V, 3:1) with PdCl₂ and Cu(NO₃)₂ in the required amounts to obtain 4 wt.% Pd - 1 wt.% Cu catalyst. Then NaBH₄ was added dropwise to the solution. After sonication at 65 °C for 1 h, the mixture was filtered and washed several times with deionized water to completely remove any remaining reducing agents before; finally, the solid filtrate was dried at room temperature for several days under vacuum.

3.2.4. Catalyst Characterization

X-Ray Diffraction (XRD) was used to identify the crystalline phases and purities of the different supports and to confirm the deposition of Pd and Cu metals onto them. The XRD patterns were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer operating in the reflection mode with Cu K α ($\lambda = 0.154056$ nm) radiation at 35 kV, 30 mA in a 2θ range of 5° to 80° with a step-size of 0.02° and a count time of 2 s/step. The specific surface areas were measured by N₂ adsorption using a Micromeritics ASAP 2420 analyzer and a multipoint BET method. The morphology and the particles size of the different supports were characterized using Field Emission Gun Scanning Transmission Electron Microscopy (FEG-STEM) on a JEOL JSM7100F instrument. The Pd and Cu content of the catalysts and their distribution were determined using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) on an EDAX SDD operating at 20 kV equipped with an SDD Apollo X detector. Fourier Transform Infra-Red (FTIR) Spectroscopy on a Jasco FT/IR-6300 was used to analyze the chemical bonds and the functional groups grafted onto the nanotubes. The particle size distribution of the MWCNTs before and after functionalization was analyzed using the Partica LA-950V2 laser scattering particle size distribution analysis.

3.2.5. Nitrate Reduction

Reduction experiments have been carried out in a glass reactor, equipped with a magnetic stirrer at room temperature and atmospheric pressure, using hydrogen as the reducing agent and at a pH that varied with the type of support. In a typical run, 25 mg of catalyst was added to a reactor containing 50 mL of sodium nitrate (NaNO_3) solution (30 mg/L NO_3^-) in demineralized water, which was then flushed with H_2 to remove air while being continuously stirred. At the end of the reaction (15 min or 120 min), the solution was filtered with $0.45 \mu\text{m}$ micro-filter paper, and the filtrate was colorized for nitrate determination, which was done using a U-2900 Diodes Array UV-Vis spectrophotometer [44].

3.2.6. Determination of Nitrate Concentration

Beer-Lambert law states that a solution's absorbance is directly proportional to the concentration of the absorbing species it contains. Thus, UV/Vis spectroscopy can be used to determine the concentration of the absorbing species. An alternative to plotting calibration curves is to make use of the relationship:

$$C = k A [1]$$

where C is the concentration of the unknown, A is the measured absorbance of the unknown, and k is a factor derived from the reference or standard solution. A plot of absorbance against concentration will be linear in a certain domain of concentration, and, thus, the concentrations of nitrate can be determined by comparison with the calibration curve.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Catalyst Characterization

Figure 1 shows the XRD pattern of the MWCNTs (after functionalization), AC, and titania. The MWCNTs pattern has typical peaks at 25.9° and 42.7° , corresponding to the graphite (002) and (100) planes [48], respectively, indicating a pristine structure. While the typical peaks at 24° and 42° in the AC pattern correspond to the (002) and (100) planes of activated carbon, respectively [49], their broad widths show that the AC is in an amorphous state. Two phases that can be attributed to titania (anatase (80.5%) and rutile (19.5%)) can be seen in the

titania pattern. Figure S1 shows the XRD patterns of the functionalized MWCNTs and Pd-Cu catalyst deposited on the functionalized MWCNTs. The peaks typical of pristine graphite are again present at 25.9° (reflection 002) and 42.7° (reflection 100). There are also peaks at 40.1° and 46.7° corresponding to the reflection planes (111) and (200), respectively of crystalline Pd with a face centered cubic structure (fcc) [50]. However, there is no clear peak that can be attributed to Cu, which would be expected to appear at 43° , corresponding to the reflection of the (111) plane. This may be due to the low percentage of Cu and/or by overlapping with the graphite peak at 42.7° .

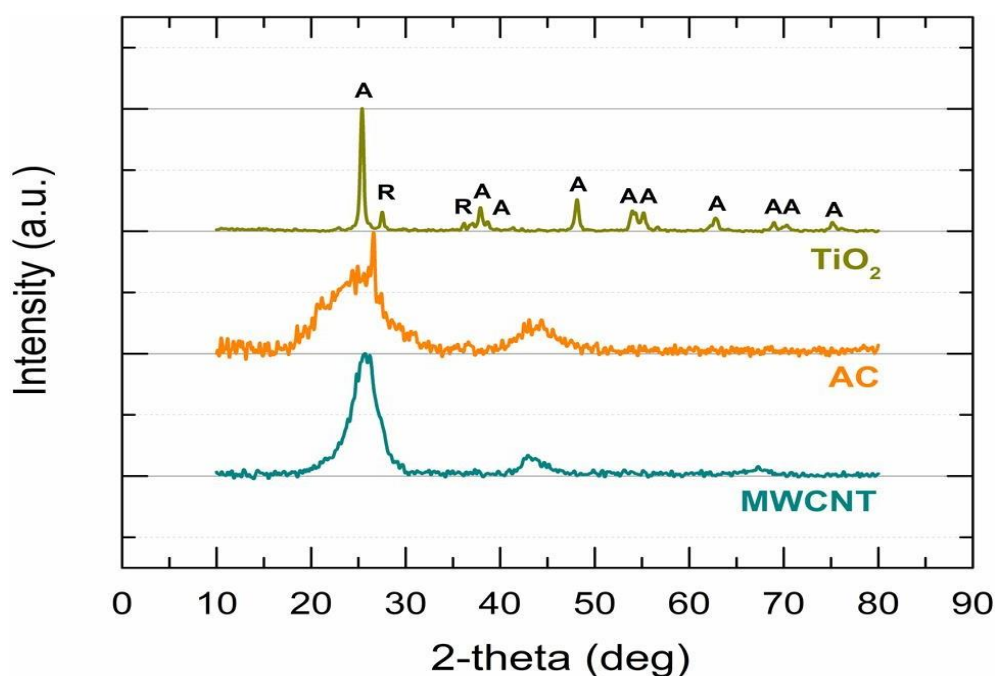


Figure 3-1: XRD patterns of the MWCNTs, AC, and Titania; A: Anatase, R: Rutile.

Surface modification of the MWCNTs with HNO_3 solution was investigated by FTIR to confirm the formation of the functional groups on the surface of the MWCNTs. The results are shown in Figure 2(a). The peak at 1430 cm^{-1} can be assigned to C=C asymmetric stretch [51], while the C-OH stretching mode can be found at 3430 cm^{-1} and the stretching vibration of the C=O double bond can be found close to 1710 cm^{-1} . The peaks at 1710 cm^{-1} and 3430 cm^{-1} , corresponding to the C=O of carboxylic acid and the OH hydroxyl group, indicate oxidation of carbon atoms on the surface of the MWCNTs by the HNO_3 . For comparison, figure 2(b) shows the FTIR spectrum of the AC. The peak at about 3440 cm^{-1} can be assigned to the O-H stretching mode of hydroxyl groups, the band at about 1700 cm^{-1} to C=O

stretching vibrations of ketones, aldehydes, lactones or carboxyl groups, the broad band at 1000-1300 cm^{-1} to C-O stretching in acids, alcohols, phenols, ethers and esters groups; and the peak at 1430 cm^{-1} to C=C asymmetric stretch.

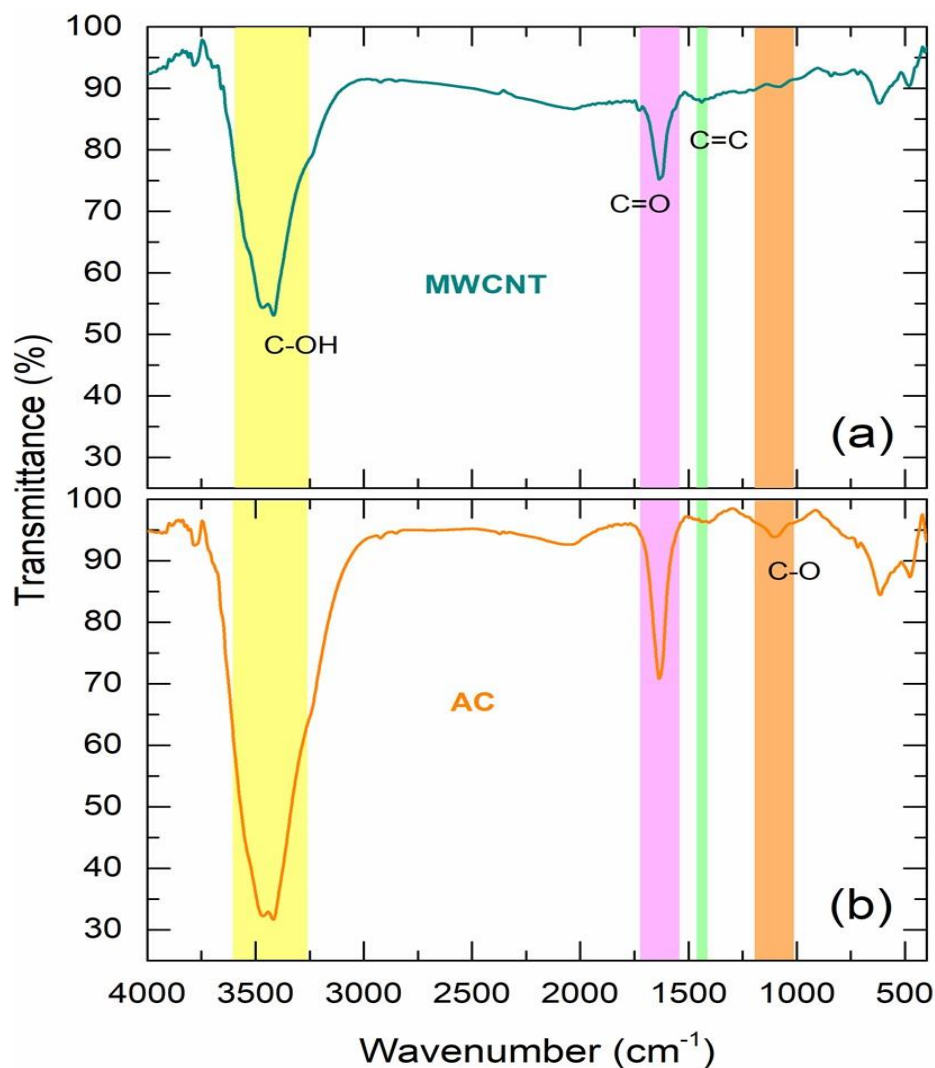


Figure 3-2: FT-IR spectra of (a) the functionalized MWCNTs, and (b) AC.

The evolution of the particle size distribution of MWCNTs during sonication in 8 M HNO_3 solution and after refluxing in 3 M HNO_3 solution is shown in Figure 3. The dispersion of the MWCNTs is noticeably enhanced after 1 h of sonication; however, there is little further increase in dispersion when the sonification period is increased to 3 h. Compared to the sonication process, refluxing seems to be less effective in decreasing the size of the MWCNT particles. And the sizes remain micrometric in both cases, which is due to the length of the carbon nanotubes.

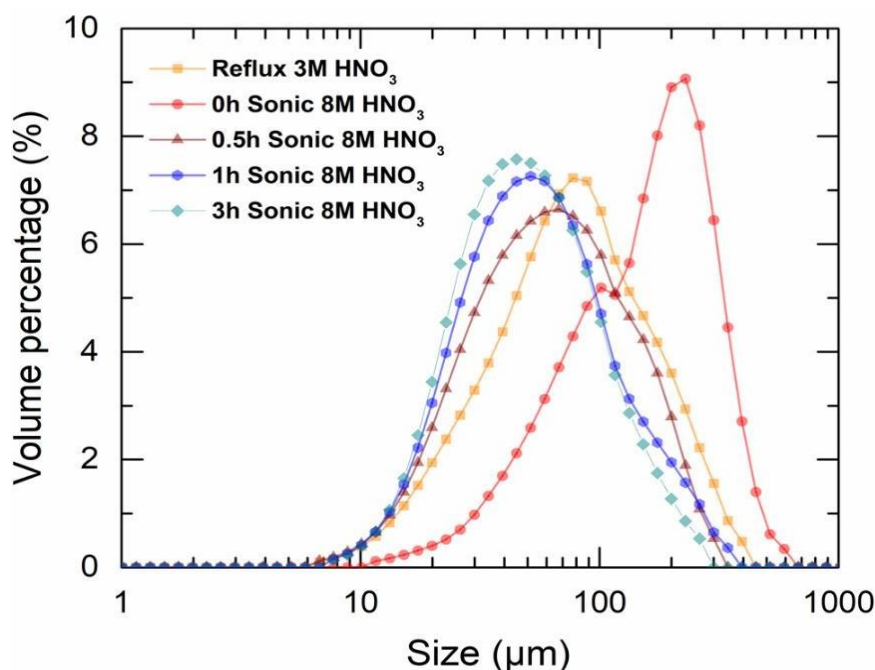


Figure 3-3: Particle size distribution of the MWCNTs functionalized using two different approaches - sonification and refluxing.

SEM micrographs of the as-received MWCNTs, purified MWCNTs, titania, and activated carbon are shown in Figure 4. Curved MWCNTs with a cylindrical shape are visible in the as-received MWCNTs (Figure (4-a)). The cylindrical shape of the MWCNTs, with a nanometric diameter size and micrometric length, becomes more obvious following the purifying step at 350 °C (Figure (4-b)). The surface morphology of the TiO₂ (Figure 4-c) shows a uniform and homogeneous distribution of spherical TiO₂ particles with nanometric size. The activated carbon image reveals particles with micrometric sizes (Figure 4-d). At this magnification, the surface of the AC, which is usually full of irregular cavities that can serve as the main channels to connect to the inner and outer surfaces of the AC, is not well-resolved. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to provide qualitative and semi-quantitative information about the elemental composition of the surface of the catalysts. The EDS spectra are given in supporting information (see Figures S1-S3). The results show that Pd and Cu are present on the surface of all three prepared catalysts.

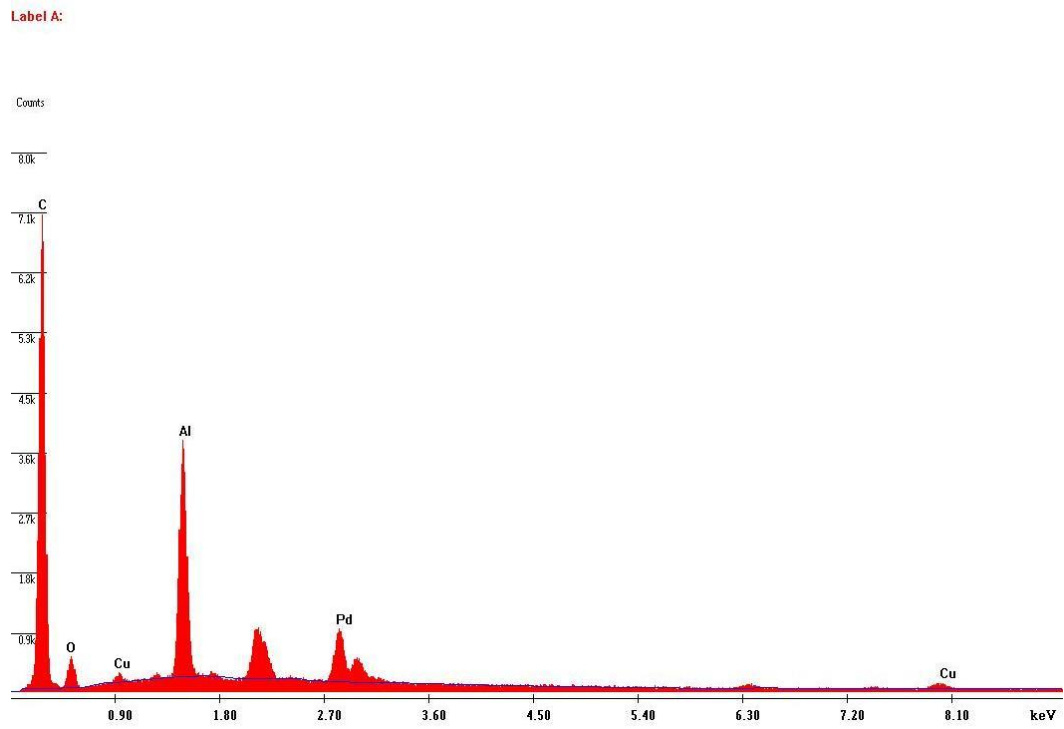


Figure S 1: EDX pattern of Pd-Cu/ MWCNTs.

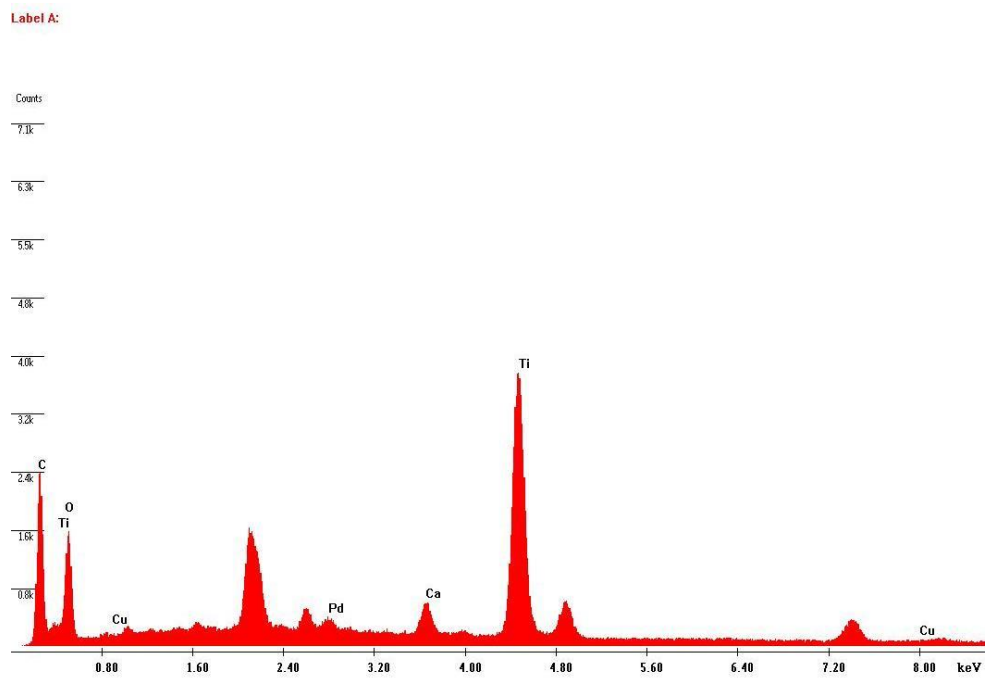


Figure S2: EDX pattern of Pd-Cu/TiO₂.

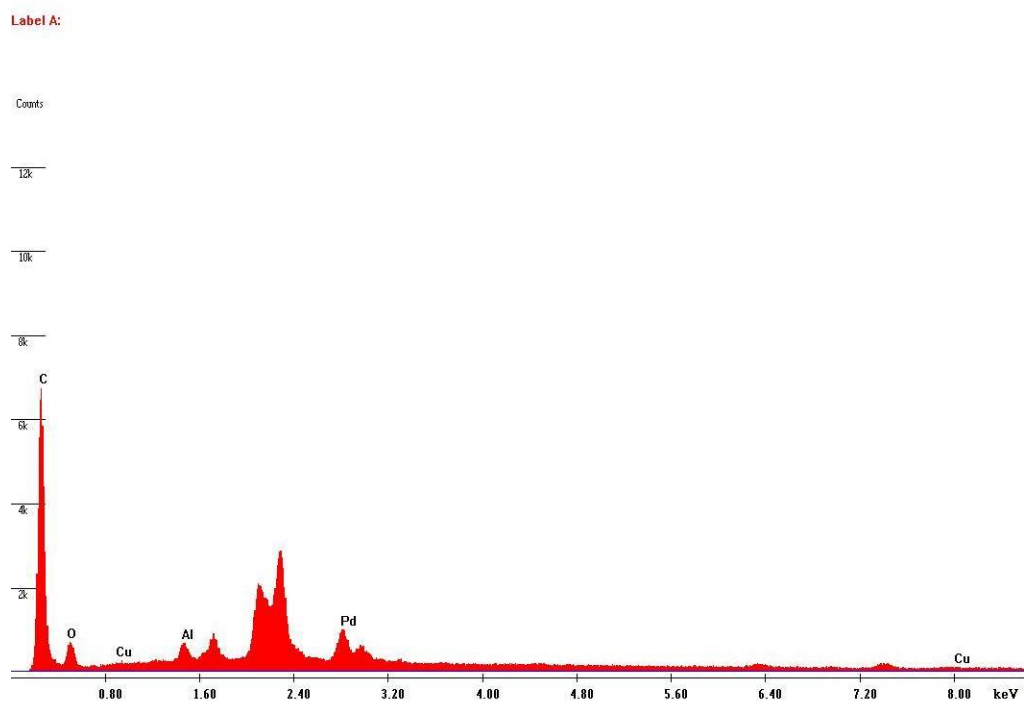


Figure S 3: EDX pattern of Pd-Cu/AC

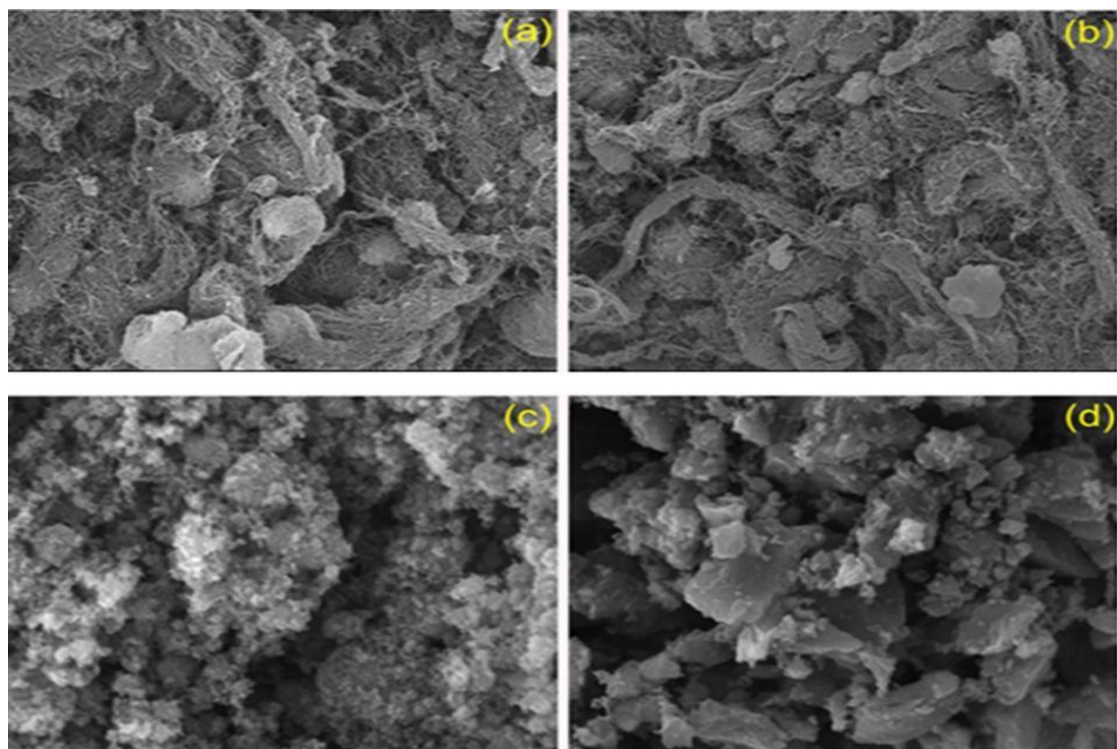


Figure 3-4: Scanning Electron Microscopy (SEM) images of: (a) MWCNTs as-received; (b) Purified MWCNTs; (c) TiO₂; and (d) AC.

To further analyze the morphology of bimetallic Pd-Cu catalysts, TEM of Pd-Cu/MWCNTs was carried out, as shown in Figure 5. Supported active metal particles on the MWCNTs are visible in the TEM images. The EDX elemental mappings of Pd-Cu nanoparticles on the MWCNTs show the dispersion of each metal (Pd and Cu) on the surface of the MWCNTs. This shows that the Cu is dispersed homogeneously, while some of the Pd is present in agglomerations on the surface of the support (Figure S4 in the supporting information).

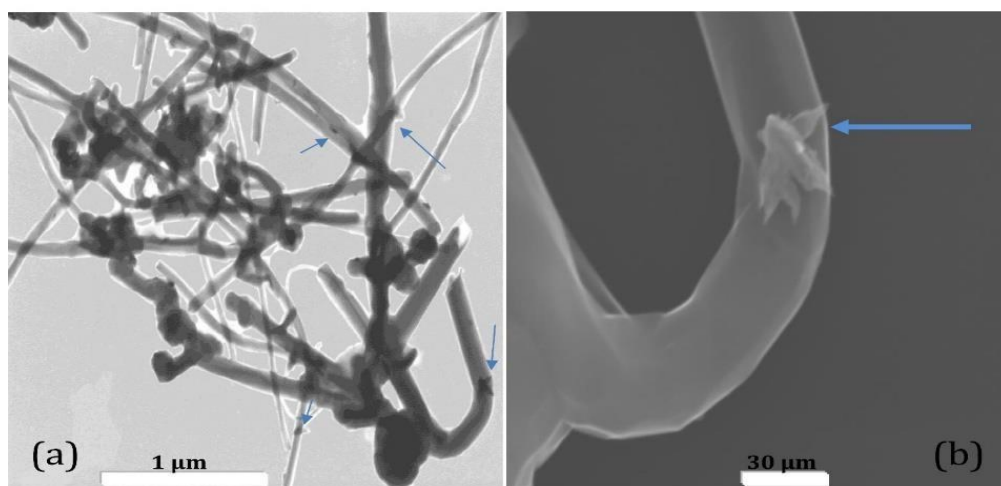


Figure 3-5: TEM micrographs of the Pd-Cu/MWCNTs: a) 1 μm resolution and b) 100 μm resolution.

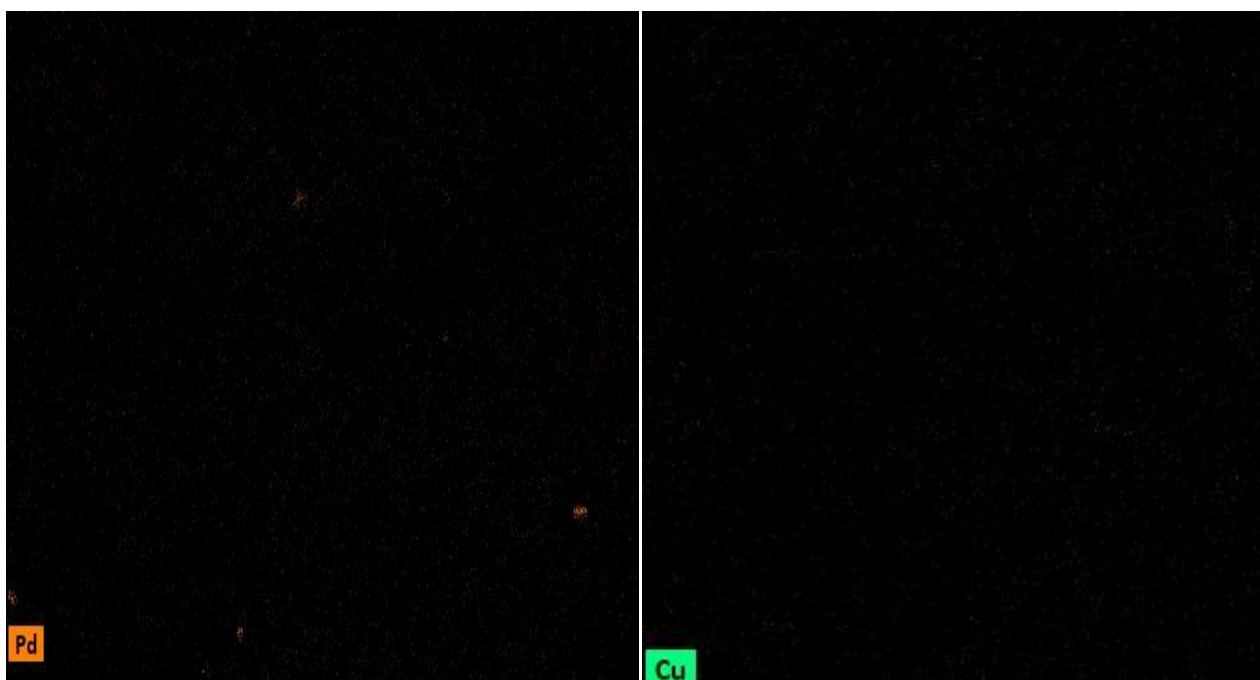


Figure S 4: EDX elemental mappings of Pd-Cu nanoparticles on MWCNTs.

Table 1 summarizes the BET surface areas and the pores volumes of the supports used in this study. The activated carbon support presents both the highest BET surface area and the highest total pore volume. Titania shows the lowest BET surface area and the lowest mesoporous surface area, while MWCNTs show the highest BET mesopore surface area. These differences can, in part, be attributed to the absence of micropores in both TiO_2 and the MWCNTs. To confirm the specific surface area of the samples, N_2 adsorption-desorption isotherms were performed. The MWCNTs and TiO_2 isotherms (Figures 6a and 6c, respectively) are of type IV, characteristic of mesoporous materials with a finite multilayer formation followed by capillarity condensation. At the same time, the AC isotherm (Figure 6b) is of type I, characteristic of microporous materials. The hysteresis loops of the MWCNTs and TiO_2 are close to the H1 type, which corresponds to materials with cylindrical pore geometry and high pore size uniformity. While for the AC, the hysteresis loop is of the H4 type, characteristic of narrow slit-like pores.

Tableau 3-1: Texture properties of the supports.

Support	S_{BET} (m²/g)	V_{micro} (cm³/g)	S_{meso} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)
Functionalized MWCNTs	250	0	264	1,59
AC	837	0.32	88	0.50
TiO₂	53	0	57	0.50

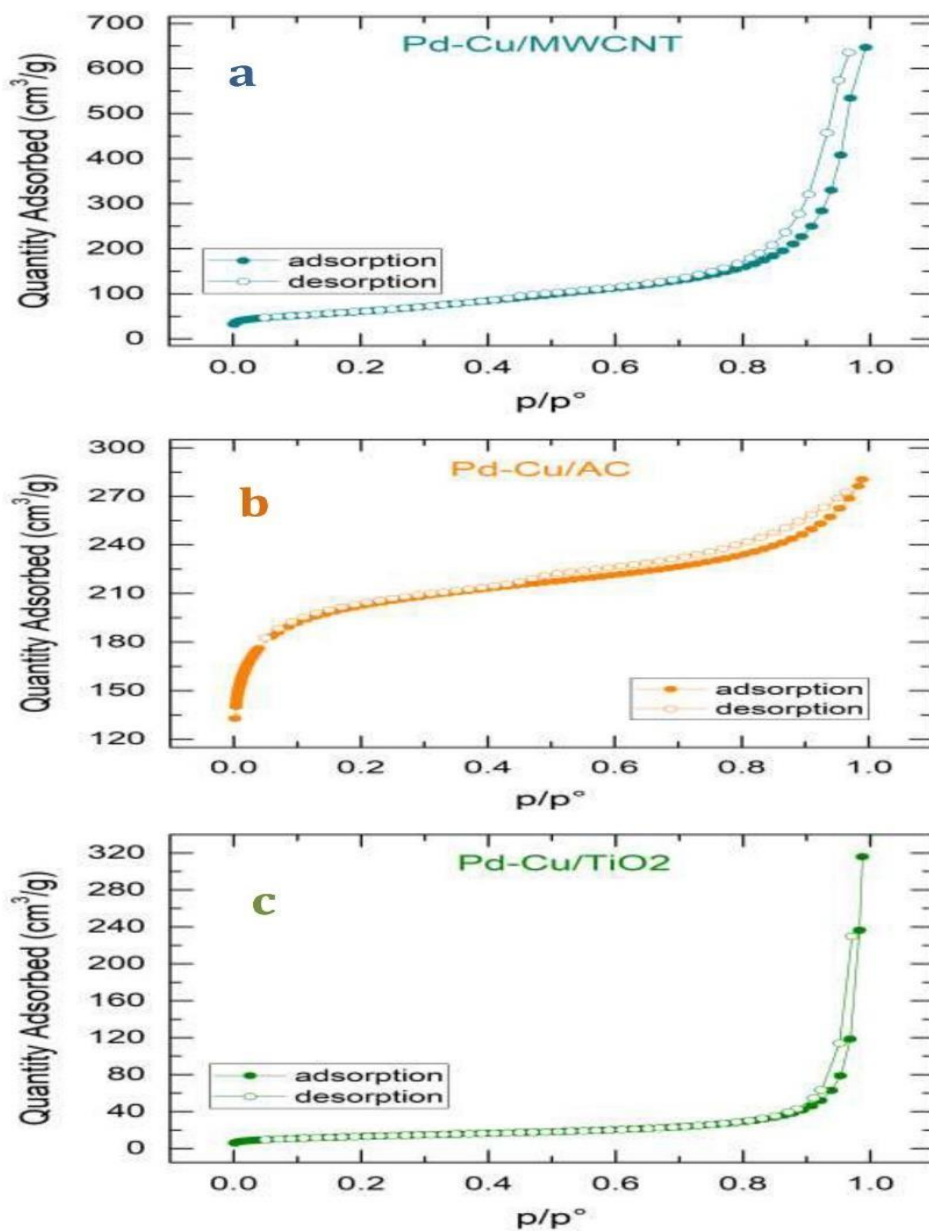


Figure 3-6: Nitrogen adsorption-desorption isotherms for: (a) Pd-Cu/MWCNTs; (b) Pd-Cu/AC; and (c) Pd-Cu/TiO₂.

3.3.2. Catalytic Reduction of Nitrate

Effect of the Support

To study the influence of the support on the performance of nitrate reduction catalysts, catalytic reduction experiments were performed using all three supported bimetallic catalysts (Pd-Cu/MWCNTs, Pd-Cu/AC, and Pd-Cu/TiO₂). The degree of nitrate conversion after 2 h of the reaction using each of these three supports is shown in Figure S5. All experiments were carried out with $C_{\text{NO}_3^-} = 30$ ppm, $C_{\text{catalyst}} = 0.5$ g/L, and $\text{pH} = 7$. The results show that the

MWCNTs-supported catalyst had the best performance, with a nitrate conversion rate of more than 98%. Titania also shows a high nitrate conversion rate (88.7%). However, for the activated carbon, the performance was moderate at best (43%).

The differences in performance can be related to the surface chemistry of each support. For carbon material supports, MWCNTs have advantages over activated carbon, as aggregates of the tubes can act as mesoporous materials with the active metal sites located on the outer walls of the tubes, thus, avoiding the mass transfer limitations common in porous materials such as activated carbon that will decrease the apparent activity and even modify the selectivity of the catalyst [52]. The limitation of mass transfer in AC stems from the fact that most of the adsorption occurs in its micropores, only a few of which are located on the outer surface, with mesopores and macropores acting as channels for the adsorbate into the inner micropores. This interpretation is supported by the BET analysis, as shown in Table 1. Although the activated carbon has the highest BET surface area and the highest total pore volume, it shows the lowest catalytic activity. This is due to the low number of mesopores (low mesopore surface area). In contrast, the high catalytic activity of carbon nanotubes can be attributed to the high numbers of mesopores and the absence of micropores. The presence of specific metal-support interactions may also affect the catalytic activity. The presence of oxygen and hydrogen in the surface groups has a great influence on the adsorption properties of activated carbons, while the random arrangement of incomplete aromatic sheets can lead to incompletely saturated valence states and unpaired electrons, affecting their adsorption behavior [53]. The fact that MWCNTs have a highly oriented structure results in them possessing better adsorption properties after being functionalized.

The good performance shown by Titania can be explained by the nature of the interaction between the metal nanoparticles and the TiO_2 support. Anatase TiO_2 is frequently used as a catalyst support for metal heterogeneous catalysts due to its strong interaction with metal nanoparticles. The XRD pattern of the Titania used in this study shows that it is 80.5% anatase. Although TiO_2 presents the lowest BET surface area and the lowest mesopore surface area, it presents higher catalytic activity than activated carbon. This can be explained by the mechanism proposed by Sá and Anderson [30], in which, in the case of bimetallic catalysts, nitrate adsorption occurs not only on the transition metals but also on the support. It has been proposed that nitrate, after the exchange with OH^- , may be adsorbed on the Lewis acid sites of TiO_2 and reduced by an electron-rich titania species (presumably Ti_4O_7) formed

from hydrogen spillover, which leads to the formation of nitrites.

Effect of pH

The effect of varying the pH on the nitrate conversion rates of the three supported catalysts was studied while keeping $C_{\text{NO}_3^-} = 30\text{ppm}$ and $C_{\text{catalyst}} = 0.5\text{ g/L}$. The results are shown in Figure 7.

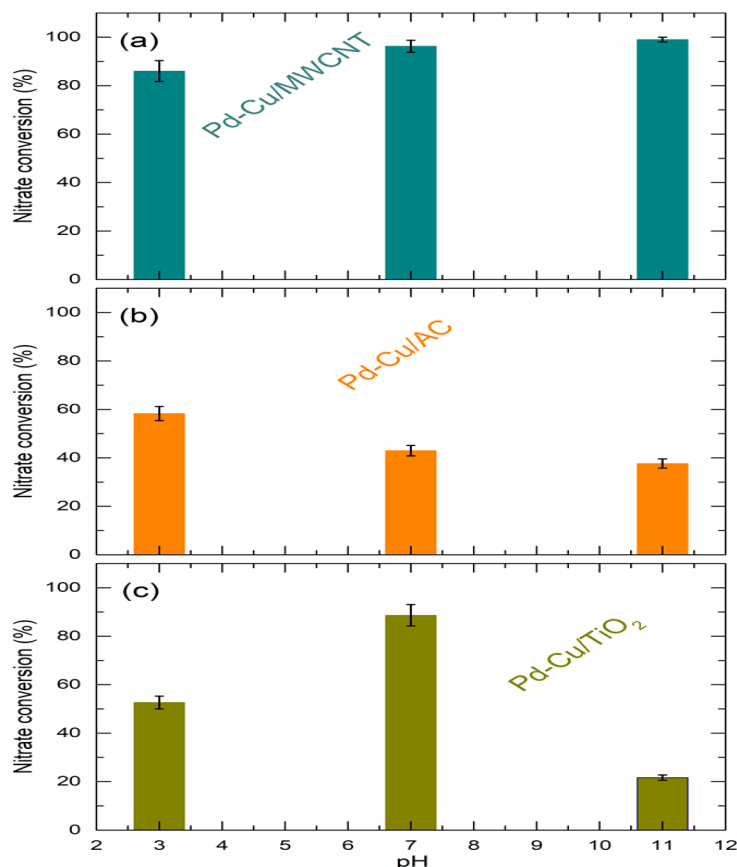


Figure 3-7: Nitrate conversion (%) after 2 h of catalytic reduction using a) Pd-Cu/MWCNTs, b) Pd-Cu/Activated Carbon, and c) Pd-Cu/TiO₂ as catalysts at a range of pH ($C_{\text{NO}_3^-} = 50\text{ppm}$, $C_{\text{catalyst}} = 0.5\text{ g/L}$).

For Pd-Cu/MWCNTs (Figure 7-a), the catalytic activity significantly decreases in an acidic medium. Muataz et al. [54] reported that the point of zero charge “ pH_{PZC} ” of the MWCNTs is 6.6 drops from 6.6 to 3.1 after being functionalized with the carboxylic functional group. Hence, in an acidic medium, the pH is almost equal to that of the point of zero charge (3.1), leading to the neutralization of the surface charge. The resulting agglomeration of carbon nanotubes can lead to a decrease in catalytic activity. It is also possible that, at certain pH, this support might be involved in the nitrate reduction mechanism.

Pd-Cu/TiO₂ (Figure 7-b) shows a decrease in the catalytic activity in a basic medium. According to Sá et al. [15], nitrates adsorb onto exposed Lewis acid sites (oxygen vacancies) of the support via electrostatic interactions. Electrons associated with the reduction process can therefore be found on Ti²⁺ centers, and, thus, nitrate reduction decreases at basic pH due to inhibitory binding of hydroxide ions at these centers at high pH.

The effect of activated carbon surface chemistry is clearly pH-dependent (Figure 7-c). The different interactions of the oxygenated groups found on its surface (carbonyls, hydroxyls, lactones, pyrone, and quinone) in acidic and basic mediums determine the surface charge of the AC and thus its activity in the reduction of nitrate. At high pH (pH > pHPZC), the low absorption is due to electrostatic repulsion between the negatively charged carbon surface and nitrate anions. The improved catalytic activity in an acidic medium can be explained by the fact that the surface is positively charged, which promotes the absorption of nitrate ions [55].

3.4. Conclusions

The catalytic reduction of nitrates in water by the bimetallic catalyst Pd-Cu on three different supports (MWCNTS, AC, and Titania) has been studied. The highest catalytic performance in a neutral pH medium was observed by using MWCNTs as the support, with nitrate conversion of up to 99%. The effect of pH on the surface chemistry of the catalyst was found to have a great influence on their activity, with Pd-Cu/MWCNTs showing better catalytic performance in a basic medium, Pd-Cu/AC better performance in an acidic medium, and Pd-Cu/Titania better performance in a neutral pH medium. These results show that it is very important to select support according to the practical conditions to efficiently reduce nitrate ions in aqueous solutions.

References

1. Fan AM, Steinberg VE. Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: An update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity. *Regul Toxicol Pharmacol.* 1996; 23: 35-43.
2. World Health Organization (W.H.O). Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. World Health Organization: Switzerland; 2004. pp. 398-403.
3. U.S. Geological Survey Web Site (USGS). Nitrogen and Water [Internet]. Available from: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/nitrogen-and-water?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects.
4. Gray FN. Drinking water quality problems and solutions. 2nd Edition. Cambridge University Press; 2008. pp. 538.
5. Schick J, Daou TJ, Caullet P, Paillaud JL, Patarin J, Mangold Callare C. Surfactant-modified MFI nanosheets: A high capacity anion-exchanger. *Chem Commun.* 2011; 47: 902-904.
6. Rautenbach R, Kopp W, Van Opbergen G, Hellekes R. Nitrate reduction of well water by reverse osmosis and electro dialysis - studies on plant performance and costs. *Desalination.* 1987; 65: 241-258.
7. Häyrynen K, Pongrácz E, Väisänen V, Papa N, Mänttari M, Langwaldt J, et al. Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination.* 2009; 240: 280-289.
8. El Midaoui A, Elhannouni F, Taky M, Chay L, Sahli MAM, Echihabi L, et al. Optimization of nitrate removal operation from ground water by electro dialysis. *Sep Purif Technol.* 2002; 29: 235-244.
9. El Hanache L, Lebeau B, Nouali H, Toufaily J, Hamieh T, Daou TJ. Performance of surfactant- modified *BEA-type zeolite nanosponges for the removal of nitrate in contaminated water:

Effect of external surface. *J Hazard Mater.* 2019; 364: 206-217.

10. El Hanache L, Sundermann L, Lebeau B, Toufaily J, Hamieh T, Daou TJ. Surfactant-modified MFI- type nanozeolites: Super-adsorbents for nitrate removal from contaminated water. *Micro Meso Mater.* 2019; 283: 1-13.

11. Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water. *J Environ Eng.* 1997; 123: 371-380.

12. Vorlop K, Tacke T. First steps towards the removal of nitrate and nitrite from drinking water with noble metal catalysts. *Chem Eng Technol.* 1989; 61: 836-837.

13. Gao W, Guan N, Chen J, Guan X, Guan X, Jin R, et al. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Appl Catal B.* 2003; 46: 341-351.

14. Epron F, Gauthard F, Barbier J. Catalytic reduction of nitrate in water on a monometallic Pd/CeO₂ catalyst. *J Catal.* 2002; 206: 363-367.

15. Sá J, Berger T, Föttinger K, Riss A, Anderson JA, Vinek H. Can TiO₂ promote the reduction of nitrates in water? *J Catal.* 2005; 234: 282-291.

16. Prüsse U, Vorlop KD. Supported bimetallic palladium catalysts for waterphase nitrate reduction. *J Mol Catal A Chem.* 2001; 173: 313-328.

17. Deganello F, Liotta LF, Macaluso A, Venezia AM, Deganello G. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd–Cu catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2000; 24:265-273.

18. Ilinitch OM, Nosova LV, Gorodetskii VV, Ivanov VP, Trukhan SN, Gribov EN, et al. Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: Investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts. *J Mol Catal A Chem.* 2000; 158: 237-249.

19. Epron F, Gauthard F, Pinéda C, Barbier J. Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: Role of the interaction between copper and platinum in the reaction. *J Catal.* 2001; 198: 309-318.

20. Gauthard F, Epron F, Barbier J. Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: Effect of copper, silver, or gold addition. *J Catal.* 2003; 220: 182-191.

21. Gholinejad M, Khosravi F, Afrasi M, Sansano JM, Nájera C. Applications of bimetallic PdCu catalysts. *Catal Sci Technol.* 2021; 11: 2652-2702.

22. Gholinejad M, Bahrami M, Nájera C, Pullithadathil B. Magnesium oxide supported bimetallic Pd/Cu nanoparticles as an efficient catalyst for Sonogashira reaction. *J Catal.* 2018;

363: 81-91.

23. Lemaigen L, Tong C, Begon V, Burch R, Chadwick D. Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. *Catal Today*. 2002; 75: 43-48.

24. Mikami I, Sakamoto Y, Yoshinaga Y, Okuhara T. Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support. *Appl Catal B Environ*. 2003; 44: 79-86.

25. Sá J, Gasparovicova D, Hayek K, Halwax E, Anderson JA, Vinek H. Water denitration over a Pd- Sn/Al₂O₃ catalyst. *Catal Lett*. 2005; 105: 209-217.

26. Pintar A, Batista J, Levec J. Catalytic denitrification: Direct and indirect removal of nitrates from potable water. *Catal Today*. 2001; 66: 503-510.

27. Sá J, Vinek H. Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst. *Appl Catal B Environ*. 2005; 57: 247-256.

28. Garron A, Lazar K, Epron F. Effect of the support on tin distribution in Pd-Sn/Al₂O₃ and PdSn/SiO₂ catalysts for application in water denitration. *Appl Catal B Environ*. 2005; 59: 57-69.

29. Marchesini FA, Irusta S, Querini C, Miro E. Nitrate hydrogenation over Pt,In/Al₂O₃ and Pt,In/SiO₂. Effect of aqueous media and catalyst surface properties upon the catalytic activity. *Catal Commun*. 2008; 9: 1021-1026.

30. Sá J, Anderson JA. FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO₂. *Appl Catal B Environ*. 2008; 77: 409-417.

31. Barrabés N, Just J, Dafinov A, Medina F, Fierro JLG, Sueiras JE, et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor - the effect of copper nanoparticles. *Appl Catal B Environ*. 2006; 62: 77-85.

32. Sakamoto Y, Kanno M, Okuhara T, Kamiya Y. Highly selective hydrogenation of nitrate to harmless compounds in water over copperpalladium bimetallic clusters supported on active carbon. *Catal Lett*. 2008; 125: 392-395.

33. Gavagnin R, Biasetto L, Pinna F, Strukul G. Nitrate removal in drinking waters: The effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO₂ catalysts. *Appl Catal B Environ*. 2002;38: 91-99.

34. Gasparovicova D, Kralik M, Hronec M, Vallusova Z, Vinek H, Corain B. Supported Pd-Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina. *J Mol Catal A Chem*. 2007; 264: 93-102.

-
35. Xu Z, Chen L, Shao Y, Yin D, Zheng S. Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate over Pd-Cu/ZrO₂ catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2009; 48: 8356-8363.
 36. Strukul G, Gavagnin R, Pinna F, Modaferrri E, Perathoner S, Centi G, et al. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: From powders to membranes. *Catal Today.* 2000; 55: 139-149.
 37. Yoshinaga Y, Akita T, Mikami I, Okuhara T. Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon. *J Catal.* 2002; 207: 37-45.
 38. Soares OSGP, Órfão JJM, Pereira MFR. Nitrate reduction in water catalyzed by Pd-Cu on different supports. *Desalination.* 2011; 279: 367-374.
 39. Rodríguez Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon.* 1998; 36: 159-175.
 40. Soares SOGP, Órfão JJM, Pereira MFR. Pd-Cu and Pt-Cu catalysts supported on carbon nanotubes for nitrate reduction in water. *Ind Eng Chem Res.* 2010; 49: 7183-7192.
 41. Yoon B, Pan HB, Wai CM. Relative catalytic activities of carbon nanotube-supported metallic nanoparticles for room-temperature hydrogenation of benzene. *J Phys Chem C.* 2009; 113: 1520-1525.
 42. Serp P, Castillejos E. Catalysis in carbon nanotubes. *Chemcatchem.* 2010; 2: 41-47.
 43. Tokazhanov G, Ramazanova E, Hamid S, Bae S, Lee W. Advances in the catalytic reduction of nitrate by metallic catalysts for high efficiency and N₂ selectivity: A review. *Chem Eng J.* 2020; 384: 123252.
 44. Job N, Heinrichs B, Léonard A, Colomer JF, Marien J, Pirard JP. Avoiding mass transfer limitation on carbon supported catalysis by using carbon xerogel as supports. *Chem Sustainable Dev.* 2006; 14: 571-575.
 45. Ruiz MP, Faria J, Shen M, Drexler S, Prasomsri T, Resasco DE. Nanostructured carbon-metal oxide hybrids as amphiphilic emulsion catalysts. *ChemSusChem.* 2011; 4: 964-974.
 46. Abdelbaki R, Bouguettoucha A, Chebli D, Amrane A. Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes, wild carob. *Desalin Water Treat.* 2016; 57: 9859-9870.
 47. Calahorra FJ, Extramiana J, de la Rosa F, Díaz González R, Leiva O, Borobia V. Bladder hernias. *Actas Urol Esp.* 1986; 10: 505-508.
 48. Ganiyu SA, Tanimu A, Azeez MO, Alhooshani K. Hierarchical porous nitrogen-doped carbon modified with nickel nanoparticles for selective ultradeep desulfurization. *ChemistrySelect.* 2020; 5: 8483-8493.

-
49. Naoe K, Kataoka M, Kawagoe M. Preparation of water-soluble palladium nanocrystals by reverse micelle method: Digestive ripening behavior of mercaptocarboxylic acids as stabilizing agent. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2010; 364: 116-122.
50. Dai YM, Pan TC, Liu WJ, Jehng JM. Highly dispersed Ag nanoparticles on modified carbon nanotubes for low-temperature CO oxidation. *Appl Catal B Env.* 2011; 103: 221-225.
51. Soares OSGP, Órfão JJM, Pereira MFR. Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition. *Appl Catal B Env.* 2009; 91: 441-448.
52. Atieh MA, Bakather OY, Al Tawbini B, Bukhari AA, Abuilawi FA, Fettouhi MB. Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. *Bioinorg Chem Appl.* 2010; 2010: 603978.
53. Bandosz TJ. Surface chemistry of carbon materials. In: *Carbon materials for catalysis.* John Wiley and Sons: Hoboken; 2009. pp. 45-92.
54. Iida T, Amano Y, Machida M, Imazeki F. Effect of surface property of activated carbon on adsorption of nitrate ion. *Chem Pharm Bull.* 2013; 61: 1173-1177.
55. Chungsyng L, Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *ChemEng Sci.* 2006; 61: 1138-1145.
56. Matatov Meytal U, Sheintuch M. The relation between surface composition of Pd-Cu/ACC catalysts prepared by selective deposition and their denitrification behavior. *Catal Commun.* 2009; 10: 1137-1141.
57. Soares SOGP, Órfão JJM, Pereira MFR. Nitrate reduction catalyzed by Pd-Cu and Pt-Cu supported on different carbon materials. *Catal Lett.* 2010; 139: 97-104.
58. Cataldo DA, Maroon M, Schrader LE, Youngs VL. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissues by nitration of salicylic acid. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 1975; 6: 71-80.

Chapitre 4

4. Comparative study between supported bimetallic catalysts for Nitrate remediation in Water

The removal of nitrate ions from aqueous media by hydrogen using bimetallic catalysts with different supports was studied. Multi-walled carbon nanotubes, activated carbon, titanium dioxide, titanium dioxide/multi-walled carbon nanotubes, and SBA-15 were used as supports to synthesize these bimetallic catalysts. The effects of support type, supported metal and catalyst reduction method on the nitrate reduction activity in water were investigated. The catalysts were characterized by XRD, FT-IR, BET isotherm and SEM. It was seen that that the method 2 of preparation of the catalysts (reduction of the catalysts at high temperature under hydrogen) is the best method of preparation considering the improvement of the efficiency of the catalysts prepared by this method in the reduction of nitrates. The catalysts 1Pd-1Cu/TiO₂ and 1Pd-Cu/SBA-15 presented the highest catalytic activity but the latter was the most selective to nitrogen.

Article submitted to the journal of Microporous and Mesoporous Materials.

Mouhamad Rachini, Mira Jaafar, Nabil Tabaja, Sami Tlais, Rasha Hamdan, Fatima Al-Ali, Ola Haidar, Christine Lancelot, Mohamad Kassem, Eugene Bychkov, Lucette Tidahy, Renaud Cousin, Dorothée Dewaele, Mohamad Hmadeh, Tayssir Hamieh, Joumana Toufaily, Bimetallic catalysts based on SBA-15 for nitrate reduction in Water. (Submitted 2022)

4.1. Introduction

The worldwide nitrogen cycle has changed altogether over the past 200 years. And pollution by the excessive use of nitrate is the major disrupter of this natural cycle. Nitrate enters the environment through various human activities, such as agricultural and urban activities, use of pesticides, improper disposal and dumping of industrial waste, etc. Nitrate is highly soluble in water and readily enters groundwater reservoirs and nearby water systems. At a concentration above 50 mg/l, nitrate causes many health complications such as methemoglobinemia, diabetes, and the spread of infectious diseases [1,2]. In open water systems, nitrate promotes eutrophication.

Non-destructive nitrate treatment methods, such as electrodialysis, ion exchange, and reverse osmosis, produce residual streams with high nitrate concentrations that require proper disposal [3–6]. The commonly used destructive method, biological denitrification, produces water that necessitates deep post-disinfection and waste sludge that needs to be dealt with [7,8]. Catalytic reduction is a promising non-destructive method. The absence of post-treatment requirements and sludge production, along with energy and space-saving, are advantages of catalytic reduction over the previously stated methods. However, optimization of catalyst N_2 selectivity, activity, and lifetime is still needed before catalytic reduction can be implemented as a full-scale method for effective water treatment [3,9,10].

Several reasons behind catalyst deactivation have been reported, including surface fouling of the catalyst surface, promoter irreversible oxidation, and decomposition of the bonding between the catalyst and the support [11]. Furthermore, catalyst deactivation is aggravated in the presence of other ions and pollutants. Metal impregnation and metal aggregation during the catalyst preparation are among the reasons that affect the catalyst reactivity and N_2 selectivity. Catalyst support appears to influence all the aforementioned issues. To overcome these challenges, many active and passive supports have been tested, such as calcined alumina [12], silica [13], titania-ceria [14], niobium oxide Nb_2O_5 , Hydrotalcite [15], zeolites [16], pumice [17], resins [18], and carbon materials [19,20].

In this study, the catalytic activity of bimetallic Pd-Cu, Pt-Cu, and Pd-Sn catalysts on different supports was evaluated under the same experimental conditions. Titanium oxide, SBA-15, activated carbon, carbon nanotubes and composites of titanium oxide with carbon nanotubes were used as supports for the bimetallic phase. The fundamental objective of this

work was to screen supports in which the active phase was prepared and tested, changing the conditions of the reaction and the preparation method to further study their effect on the efficiency of different supports on nitrate reduction and selectivity towards nitrogen to select the most promising supports, the best preparation method, and the optimal reaction conditions for further development.

4.2. Experimental

4.2.1. Materials

SBA-15 synthesized at our laboratory, three types of carbon nanotubes (CNT) which differ between them by different properties: CNT1 (SMW 210 ; $\geq 98\%$ Carbon-based, O.D. \times I.D. \times L 10 nm \pm 1 nm \times 4.5 nm \pm 0.5 nm \times 3~6 μ m), CNT2 (NA.230; $> 90\%$ Carbon-based, D \times L 110-170 nm \times 5-9 μ m) and CNT3 (Nanocyl 3100 ; $< 5\%$ metal oxide (TGA), 9.5 nm \times 1.5 μ m) purchased from Sigma-Aldrich. Activated carbon (AC) originated from Fluka Analytical, and titanium oxide (Titania, TiO₂) *Degussa* P25, purchased from Sigma-Aldrich, were used as supports. TiO₂ and AC were used as received. However, the MWCNTs were purified and functionalized before use in some experiments. Nitric acid (69%), palladium chloride (99%), copper nitrate (99%), Sodium nitrate ($\geq 99\%$), sodium borohydride ($\geq 96\%$), and *Titanium* isopropoxide Ti(OC₃H₇)₄ purchased from Sigma-Aldrich, were used in the preparation of the bimetallic supported catalysts. Acetonitrile (99.85%) from Scharlau was used as the solvent. While chloroform (99.0-99.4%), potassium sodium tartrate tetrahydrate (99%), sodium salicylate (99.5%), and sulfuric acid (98%), purchased from Sigma-Aldrich, and sodium hydroxide (99%), purchased from Riedel-de Haën, were used in the nitrate coloration, hydroxide pellets originated from UNI-CHEM, ammonium chloride, sodium nitroprusside and phenol purchased from Sigma-Aldrich for the ammonia coloration.

4.2.2. SBA-15 synthesis

In an open container, 500 ml of ultrapure water is acidified with 79.36 ml of HCl (37%). Then 16.69 grams of the precursor "P123" was dissolved in the acidic solution. P123 is a tri-block polymer (PEOPPO-PEO). The thermostat attached to the reactor was set at 35°C and the solution was kept under mechanical stirring. After complete dissociation of P123, a clear

solution was obtained. Then 39 ml of "TEOS" silica source was added slowly to the solution using a graduated burette.

Immediately after the addition of TEOS, stirring was stopped and the temperature was maintained at 35°C for 24 hours, keeping the container open to evaporate the ethanol formed. After that, the solution was transferred to a sealed polypropylene container, hydrothermally treated at 130°C for 33 hours, and then cooled to room temperature. The solid material was recovered by Buchner filtration, washed 3 times with ultrapure water, and dried 24 hours at room temperature overnight, then recovered and stored. The resulting white powder was then calcined at 500°C in an oven at a heating rate of 2°C/min for 6 hours [21].

4.2.3. Catalyst Preparation

The supports used in this work are: SBA-15, titanium oxide (TiO₂), activated carbon (AC), and 3 types of carbon nanotubes (CNT) which differ between them by different properties: CNT1 ($\geq 98\%$ Carbon-based, O.D. \times I.D. \times L 10 nm \pm 1 nm \times 4.5 nm \pm 0.5 nm \times 3-~6 μ m), CNT2 ($> 90\%$ Carbon-based, D \times L 110-170 nm \times 5-9 μ m) and CNT3 originated from Nanocyl (Nanocyl 3100: $< 5\%$ metal oxide (TGA), 9.5 nm \times 1.5 μ m). All the supports are used as is without modification except for carbon nanotubes which in some cases have undergone functionalization with HNO₃ (8M) before the metal impregnation (FCNT).

In addition, The MWNTC / TiO₂ composite was prepared using an acid catalyzed sol-gel method from an alkoxide precursor. The preparation was performed at room temperature as follows: First, 1.86 ml of Ti(OC₃H₇)₄ was dissolved in 12.6 ml of ethanol. The solution was magnetically stirred for 30 minutes, and then we add 0.1 ml of nitric acid. The mixture was coated and kept under stirring until a homogeneous gel was formed. The gel was matured in air for a few days, and the subsequent xerogel was ground into a fine powder. The CNT/TiO₂ composite catalyst was produced using a CNT/TiO₂ weight ratio of 1:5 then the CNT/TiO₂ composite catalyst is calcined under vacuum at 550 °C.

Two methods of preparation were used for the supports used in this work.

Procedure 1: Reduction by NaBH₄

The catalysts were first prepared by co-impregnating each support in a mixture of ultrapure

water and acetonitrile (V/V,3:1) with PdCl₂ or PtCl₂ and Cu(NO₃)₂ or SnCl₂ in the required amounts to obtain the following bimetallic catalysts: 1 wt.%Pd-1 wt.%Cu, 4 wt.%Pd-1 wt.%Cu, 1 wt.%Pt-1 wt.%Cu and 1 wt.%Pd-1 wt.%Sn. Then an excess amount of NaBH₄ was added dropwise to the solution. After sonication at 65°C for 1h, the mixture was filtered and washed several times with ultrapure water to completely remove any remaining reducing agents before; finally, the solid filtrate was dried at room temperature for 5 days under vacuum.

Procedure 2: Reduction by thermal treatment under H₂

The catalysts were also prepared by co-impregnating each support in ultrapure water only this time with PdCl₂ and Cu(NO₃)₂ in the required amounts to obtain 1 wt.%Pd -1wt.%Cu catalyst. After sonication at 65 °C for 1h, the mixture was filtered and washed several times with ultrapure water. Finally, the solid filtrate was dried at room temperature for several days under vacuum, and then reduced at 100 or 200 °C for 3h under an H₂ gas flow after being calcinated for 1 h under an N₂ gas flow.

In table 1, the prepared catalysts are listed with the conditions of preparation.

Tableau 4-1: The prepared catalysts and their preparation conditions.

Catalyst	Preparation method	Reduction temperature
4Pd-1Cu/FCNT1	1	-----
4Pd-1Cu/FCNT2	1	-----
2Pt-1Cu/FCNT 2	1	-----
2Pd-1Sn/FCNT 2	1	-----
2Pd-1Cu/FCNT 2	1	-----
1Pd-1Cu/FCNT 2	1	-----
1Pd-1Cu/FCNT3	1	-----
1Pd-1Cu/CNT3	1	-----
4Pd-1Cu/AC	1	-----
4Pd-1Cu/TiO ₂	1	-----
4Pd-1Cu/SBA-15	1	-----
4Pd-1Cu/SBA-15	2	100 °C
1Pd-1Cu/SBA-15	2	200 °C
1Pd-1Cu/FCNT3	2	200 °C
1Pd-1Cu/TiO ₂	2	200 °C
1Pd-1Cu/CNT3-TiO ₂	2	200 °C
1Pd-1Cu/AC	2	200 °C

4.2.4. Catalyst characterization

The XRD diffractometer was adjusted to identify the crystal phase and purity of the supports used in this study and to show the presence of various metals deposited on them. XRD patterns were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer operating in reflection mode, wavelength ($\lambda = 0.154056$ nm) Cu K α (35 Kv, 30 mA) radiation in the 2θ range 5° to 80° in 0.02° increments, and a count time of 2 sec/step. Surface area and isotherms were measured by N₂ adsorption using the multipoint BET method on a Micromeritics ASAP 2420 analyzer. The morphology of the used supports was characterized by FEG-TSEM electron microscopy using a JEOL JSM7100F instrument. The Jasco FT/IR-6300 was used to analyze chemical bonds and functional groups of the different supports.

The Pd and Cu content of the catalysts and their distributions were determined using energy dispersive spectroscopy (EDS) on an EDAX SDD operating at 20 kV and equipped with an SDD Apollo X detector. Metal loading for some catalysts was measured by ICP-OES (ICAP 6300DUO, Thermo).

TPR experiments were performed in an AMI-200 apparatus (Altamira Instruments); samples (150 mg) to 600°C . H₂ consumption was monitored using a thermal conductivity detector (TCD) and mass spectrometer (Dymaxion 200 amu, Ametek).

4.2.5. Nitrate reduction

To evaluate the catalytic activity of the nitrate reduction reaction in water, a glass reactor equipped with a magnetic stirrer and gaseous hydrogen and carbon dioxide inlet, capable of generating a reducing atmosphere and fixing the pH at approximately 5.5 in the reactor, at room temperature and atmospheric pressure. Some reduction experiments were performed at approximately constant pH (5.5) using different catalysts (with CO₂ flow), while other catalysts are tested in the reduction of nitrates without pH fixation (without CO₂ flow) for comparison. In a typical run, 25 mg of catalyst was loaded into a reactor containing 50 ml of sodium nitrate NaNO₃ solution (30 mg/l NO₃⁻) in demineralized water by continuously stirring the reactor using an H₂ stream as a reducing agent and CO₂ as buffer solution in some cases. To measure nitrates converted and nitrites or ammonium formed at the end of the

reaction, the solution was filtered through a 0.45 μm micro-filter and analyzed by UV and sometimes by ion chromatography (IC) (Hitachi Elite Lachrom, auto sampler 2200) for the kinetic study.

The selectivities for nitrite, ammonium and nitrogen are calculated as follows:

$$S_{NO_2^-} = \frac{n_{NO_2^-}}{n_{NO_3^-} - n_{NO_3^-}} \quad (1)$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{n_{NH_4^+}}{n_{NO_3^-} - n_{NO_3^-}} \quad (2)$$

$$S_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{NO_3^-} - n_{NO_3^-}} \quad (3)$$

Where $n_{NO_3^-}$ is the initial amount of nitrate and $n_{NO_3^-}$, $n_{NO_2^-}$, and $n_{NH_4^+}$ are the amount of each species at the end of the reaction. The measures of nitrogen (n_{N_2}) were determined by a mole balance.

4.2.6. Adsorption

For the comparison with catalytic reduction, adsorption experiments are made with some supports and supported catalysts under the same conditions of catalytic reduction in absence of H_2 in order to assess the support adsorption capacity despite the catalytic activity.

4.2.7. Determination of nitrate and ammonium concentrations by UV-Vis

At the end of the reduction experiments, the nitrate and ammonium concentrations in water treated with different catalysts were determined using a visible spectrophotometer. The following reagents were used to color the nitrate for visible spectroscopic analysis: sodium hydroxide, potassium sodium tartrate solution, and sodium salicylate solution. The absorbance is measured at a wavelength of 415 nm.

In the case of ammonium coloration, the following reagents were used for visible spectroscopic analysis: chlorinated solution (sodium hydroxide pellets + sodium citrate dihydrate + sodium hypochlorite, solution of sodium nitroprusside and phenol). The absorbance is measured at a wavelength of 630 nm.

Nitrate or ammonia concentrations were determined graphically from the calibration curve.

4.3. Results and discussion

4.3.1. Catalyst characterization

Figure 1 shows the XRD patterns of CNT1, CNT2, AC, and TiO₂, the patterns of the two types of carbon nanotubes CNT1 and CNT2 are almost similar and both show typical peaks at 25.9° and 42.7°, corresponding to the (002) and (100) planes of graphite [22], respectively, indicating a pristine structure. The typical peaks at 24° and 42° in AC correspond to the (002) and (100) planes of activated carbon[23], and their widths indicate that AC is in an amorphous state. Two phases can be seen in the TiO₂ pattern, which can be assigned to TiO₂ (anatase (80.5%) and rutile (19.5%)). The small-angle XRD pattern (0-5° 2θ) of the SBA-15 sample in figure 2 shows three characteristic peaks at 0.96°, 1.45°, and 1.7° at 2θ relative to the (100), (110), and (200) planes. These peaks characterize the two-dimensional hexagonal structure of SBA-15, which is consistent with SBA-15 synthesized using TEOS as the silica source. This means that the SBA-15 materials have been successfully synthesized.

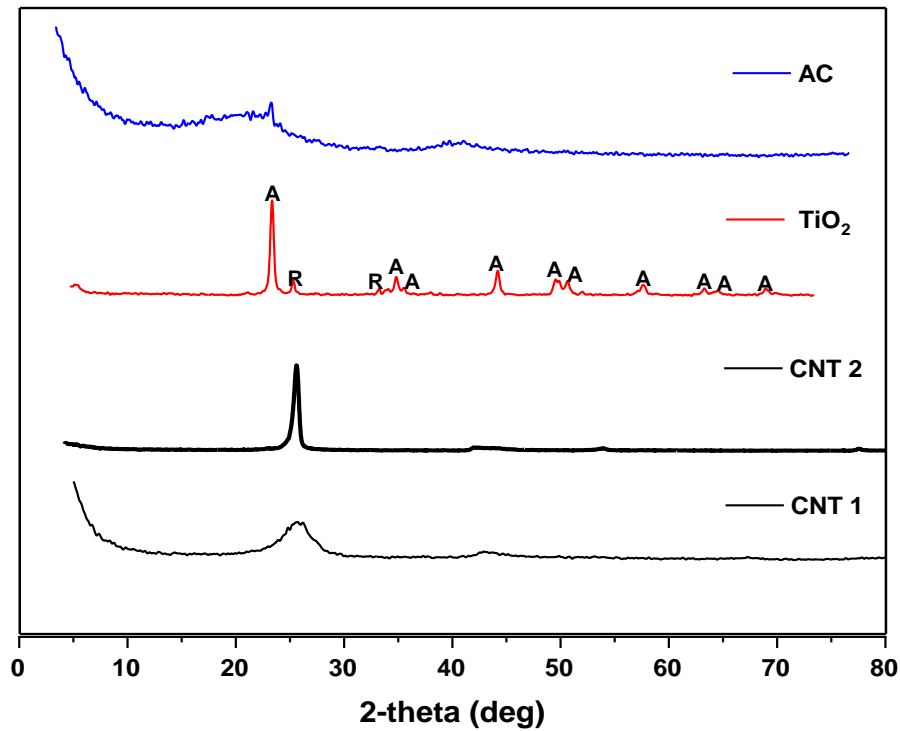


Figure 4-1: XRD patterns of CNT2, TiO₂, CNT1 and AC.

The XRD small angle pattern ($0-4^\circ 2\theta$) of the SBA-15 sample is shown in Figure 2. The typical XRD pattern of SBA-15 has three characteristic peaks relative to the (100), (110), and (200) planes at 2θ of 0.96° , 1.6° , and 1.9° . These peaks characterize the two-dimensional hexagonal structure of SBA-15, which is consistent with SBA-15 synthesized using TEOS as the silica source. So far, SBA-15 material has been successfully synthesized.

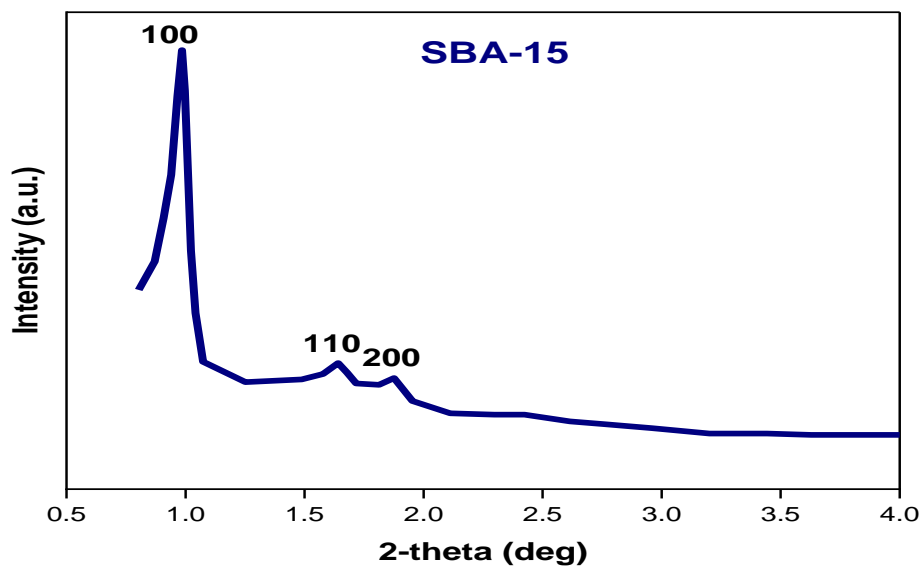


Figure 4-2: XRD small angle pattern of SBA-15.

Figures (SI 1,2) in the supplementary information shows the XRD patterns of the FCNT 1 (after functionalization), 4Pd-1Cu/FCNT 1, and FCNT 2, 4Pd-1Cu/FCNT 2 respectively. The CNTs patterns in this two figures, has typical peaks at 25.9° and 42.7° , corresponding to the graphite (002) and (100) planes[22], respectively, indicating a pristine structure. There are also peaks at 40.1° and 46.7° corresponding to the reflection planes (111) and (200), respectively of crystalline Pd with a face-centered cubic structure (fcc) [24]. However, there is no distinct peak that can be attributed to Cu, which would be expected to appear at 43° , which corresponds to the reflection of the (111) plane. This may be due to the low copper content and/or by overlapping with the graphite peak at 42.7° .

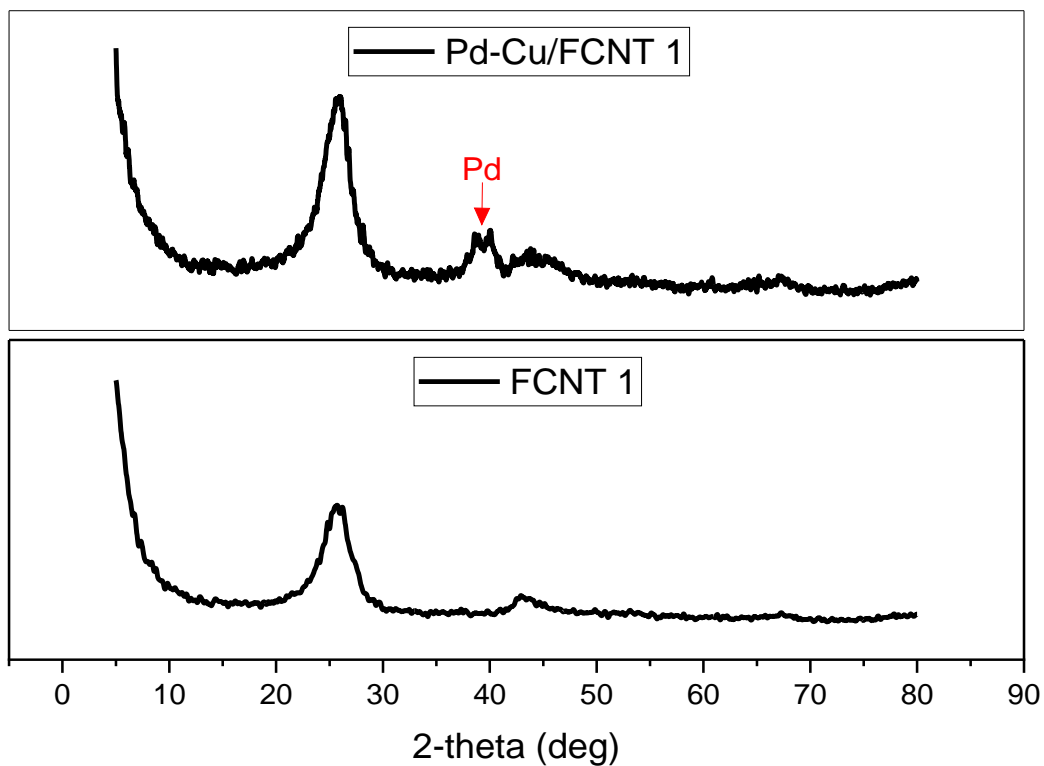


Figure SI 1: XRD patterns of FCNT1, and 4Pd-1Cu/FCNT1.

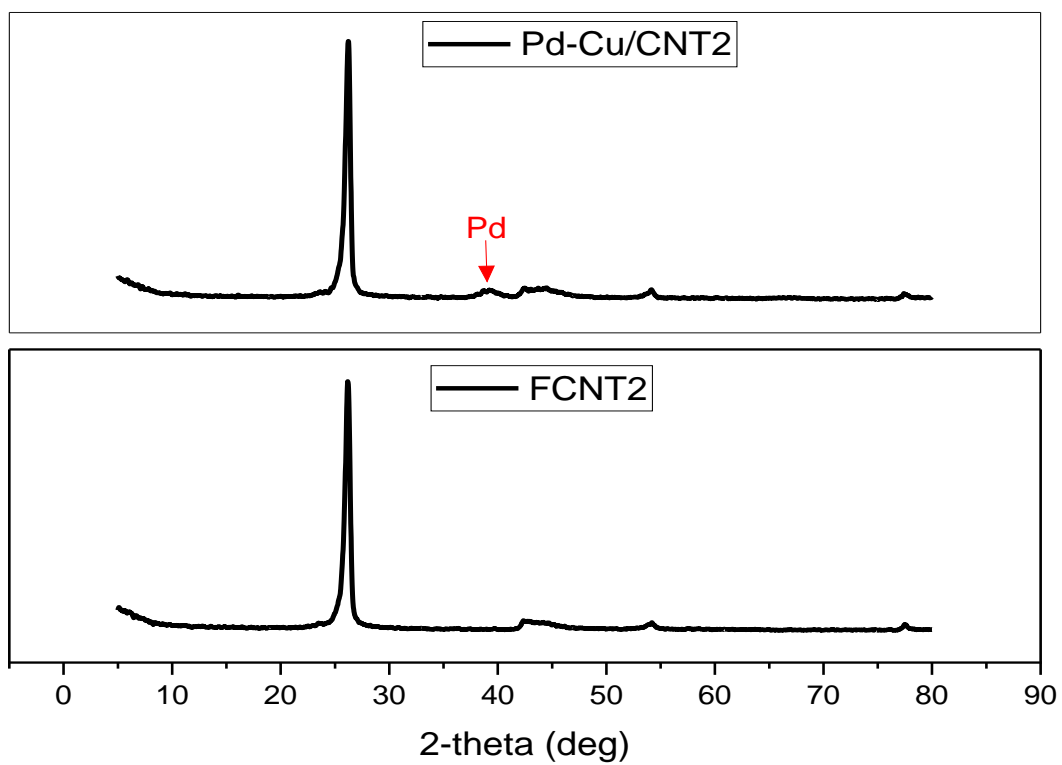


Figure SI 2: XRD patterns of FCNT2, and 4Pd-1Cu/FCNT2.

The same results for Pd and Cu are shown in the figure (SI 3) that shows the XRD patterns of AC, and 4Pd-1Cu/AC, and figure (SI 4) that shows the XRD patterns of TiO₂, and 4Pd-1Cu/TiO₂.

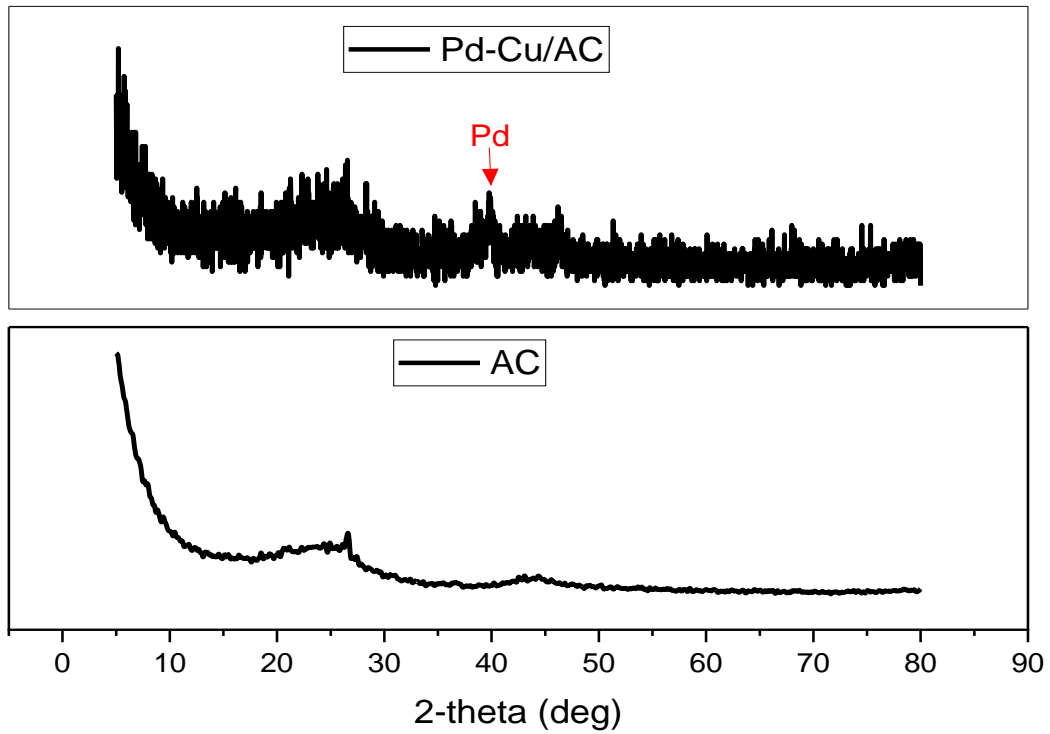


Figure SI 3: XRD patterns of AC, and 4Pd-1Cu/AC.

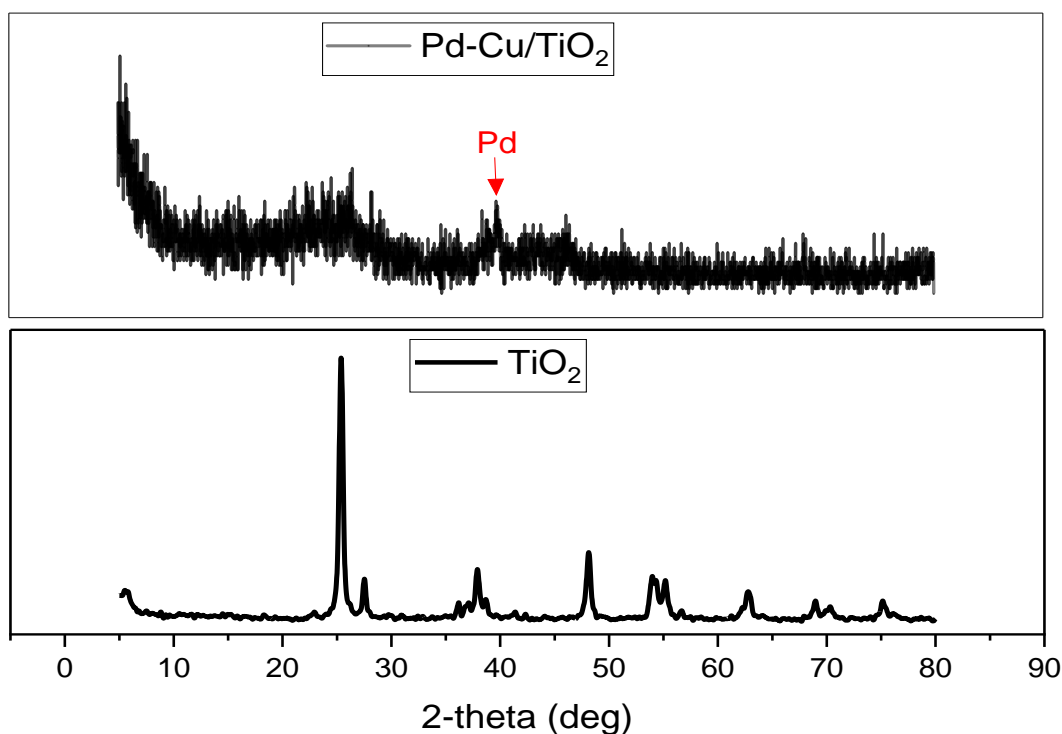


Figure SI 4: XRD patterns of TiO₂, and 4Pd-1Cu/TiO₂.

The surface modification of multi-walled carbon nanotubes by HNO₃ solution was studied by FTIR to detect the presence of surface functional groups of multi-walled carbon nanotubes. The FTIR results of FCNT1, CNT1, CNT 3, SBA-15, and AC are shown in figure 3; the same peaks are noticed in the spectrums of the CNTs: the peak at 1430 cm⁻¹ can be assigned to an asymmetric C=C stretch [25], while the C-OH stretch is located at 3430 cm⁻¹, and the nearby C=O double bond is found to have a stretch of 1710 cm⁻¹. The peaks at 1710 cm⁻¹ and 3430 cm⁻¹ correspond to the C=O and OH hydroxyl groups of the carboxylic acid. Thus we can confirm the presence of these groups even before oxidation with HNO₃. In the FTIR spectrum of AC, the peak at about 3440 cm⁻¹ is assigned to the O-H stretching vibration of the hydroxyl group, the band at about 1700 cm⁻¹ is assigned to the C=O stretching vibration of the ketone, aldehyde, lactone or carboxyl group, and the broad band at 1000-1300 cm⁻¹ to C-O stretching in acid, alcohol, phenol, ether and ester groups; The FT-IR spectrum of the calcined SBA-15 sample shows the absorption bands at 1082 and 800 cm⁻¹ belong to the asymmetric and symmetrical extensions of the Si-O-Si framework, respectively. The strong

band at 3456 cm^{-1} and the weak band at 965 cm^{-1} represent the stretching and bending modes of Si-OH, respectively [26]. The presence of small absorption peaks corresponding to the C-H stretching mode (2852 and 2926 cm^{-1}) and bending mode (1384 cm^{-1}) of the triblock copolymer was also observed [27]. The band at 1636 cm^{-1} is assigned to the stretching vibration of the carboxyl group (C=O). This indicates that a small amount of surfactant is still present in the sample after calcination.

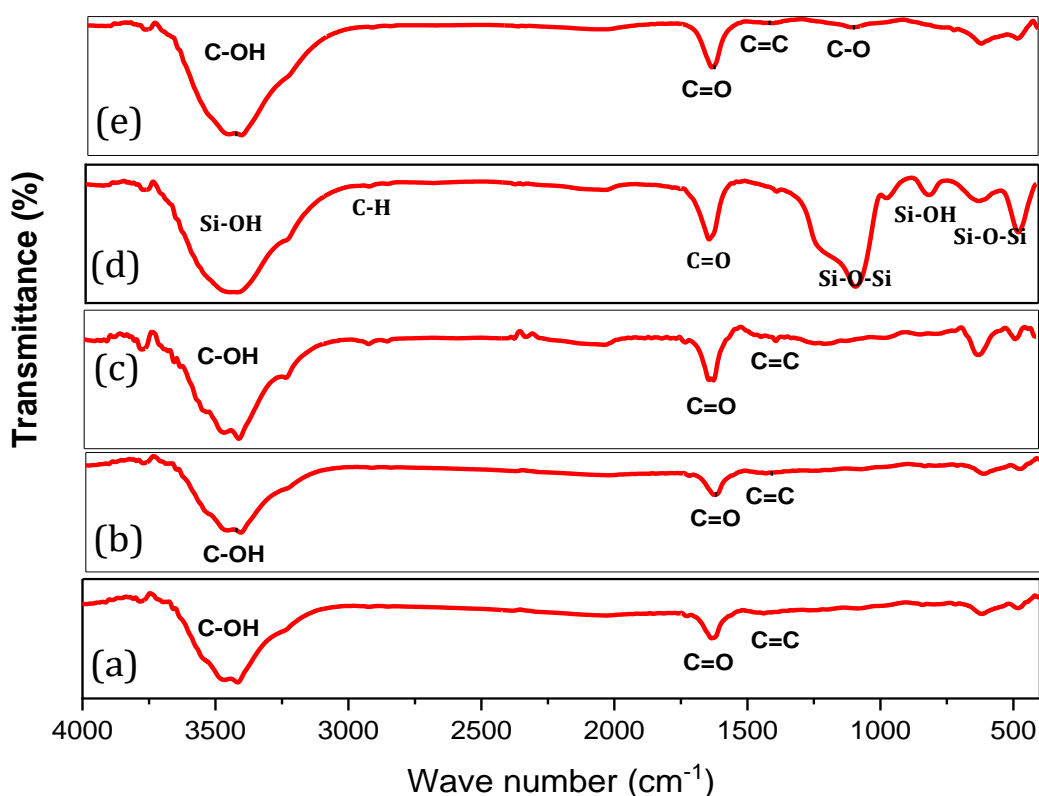


Figure 4-3: FTIR a) FCNT 1; b) CNT 1; c) CNT 3; d) SBA-15; e) AC.

Figures (SI 5) in the supplementary information shows The FTIR results of FCNT1, CNT1, and Pd-Cu/FCNT1, and it can be noted that there is not a big difference between the three results.

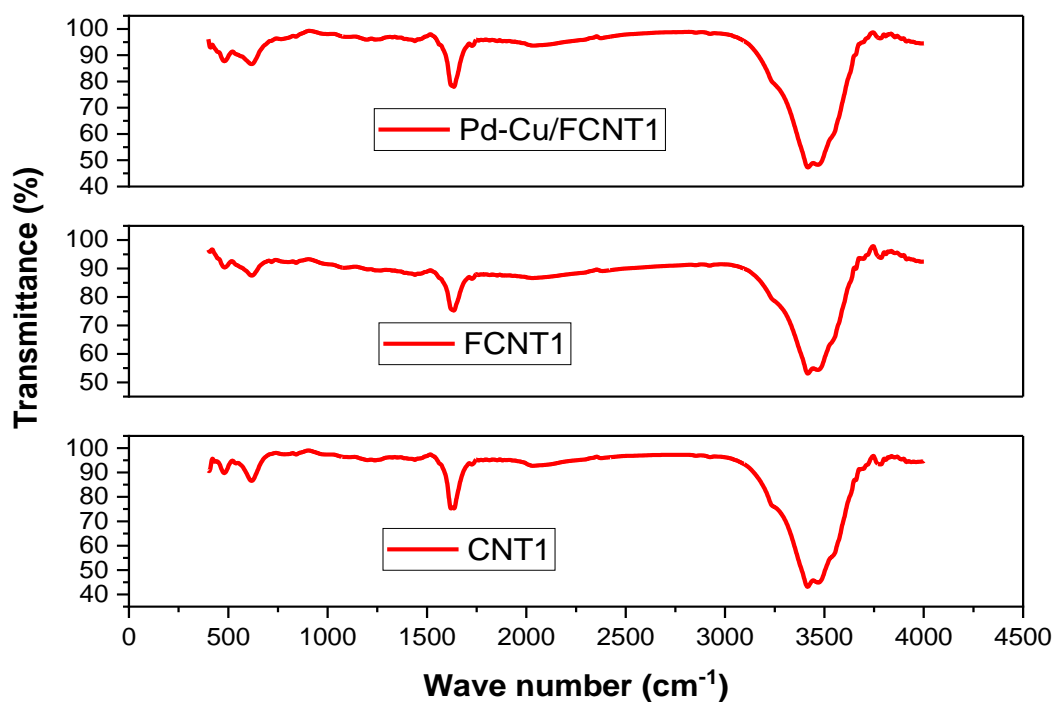


Figure SI 5 : FTIR results of FCNT1, CNT1, and Pd-Cu/FCNT1.

The SEM images of the as-received CNT1, CNT2 and CNT3 are shown in Figure 4. CNTs are of cylindrical shape with nanometric diameter and micrometric length can be seen in the as-received CNTs. We can see clearly the active metals deposited on the surface of the nanotubes in the case of 4Pd-1Cu/CNT 2 (Figure 3-d,e).

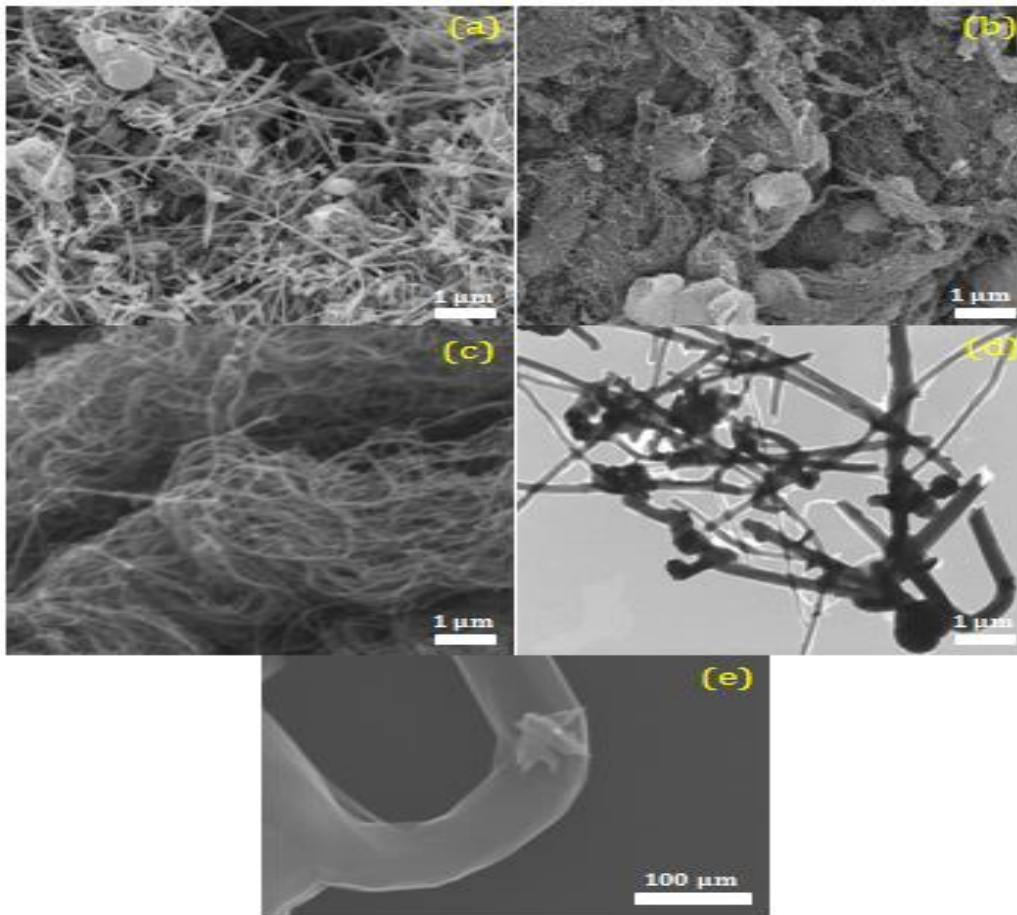


Figure 4-4: Scanning Electron Microscopy (SEM) images: (a) CNT 2; (b) CNT1; (c) CNT 3; (d) (e) 4Pd-1Cu/CNT 2.

Figure 5 shows the SEM images of: titanium dioxide, SBA-15, 1Pd-1Cu/SBA-15 and activated carbon. The surface morphology of TiO_2 (Fig.4-c) shows a uniform distribution of nanoscale spherical TiO_2 particles. The activated carbon image shows micron-sized particles (Fig.4-d). At this magnification, the surface of the AC is often filled with irregular cavities that can act as primary channels connecting the inner and outer surfaces of the AC, which are not well resolved. SEM images show clearly visible supported active metals on SBA-15 (Fig.4-b).

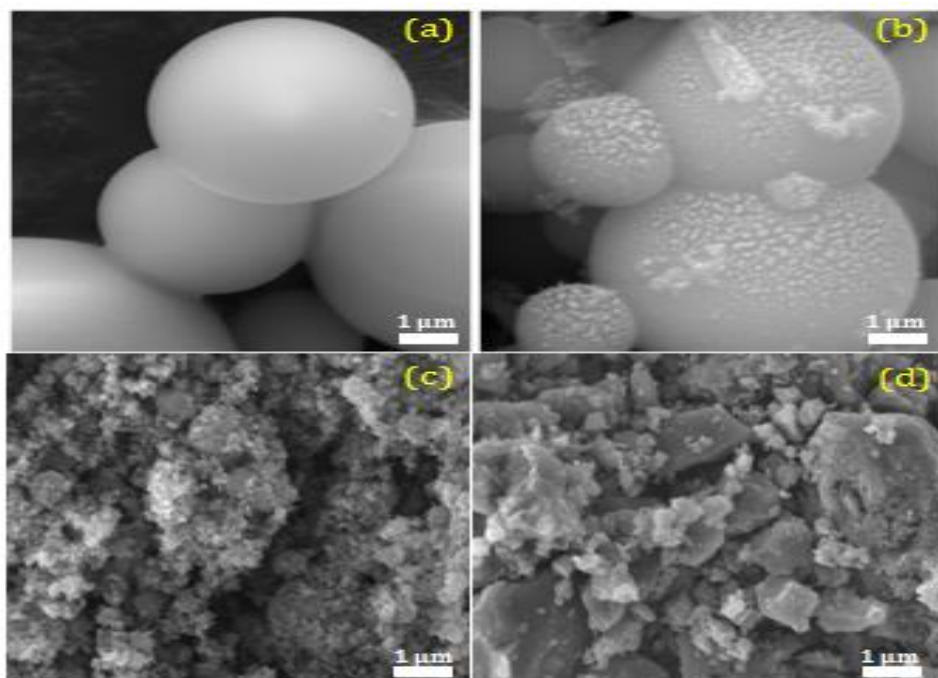


Figure 4-5: Scanning Electron Microscopy (SEM) images: (a) SBA-15; (b) 1Pd-1Cu/ SBA-15; (c) TiO₂; (d) AC.

Table 2 summarizes the BET surface area and total pore volume of the supports used in this study before and after impregnation of Pd-Cu metals. Activated carbon and SBA-15 media have the two highest BET surfaces respectively. CNT2 has the lowest specific surface area among carbon nanotubes and among all other substrates (11 m²/g) but CNT1 has the largest specific surface area and the largest pore volume among the 3 types of carbon nanotubes, Titanium dioxide exhibits a low BET surface area.

In cases where metals are deposited on the surface of the supports, it can be seen that the BET surfaces area decrease a little (Pd-Cu/SBA-15, Pd-Cu/AC, and Pd-Cu/TiO₂).

Table 4-2: BET properties of the used catalysts

Sample	BET surface area (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)
SBA-15	699	0.985
4Pd-1Cu/SBA-15	686	1.09
1Pd-1Cu/SBA-15	684	1.07
AC	977	0.51
4Pd-1Cu/AC	837	0.5
TiO ₂	54	0.5
4Pd-1Cu/ TiO ₂	53	0.5

CNT 1	198	1.003
FCNT 1	250	1.59
FCNT 2	11	N. D.*
FCNT 3	186	0.405
CNT 3	197	1.284
CNT 3-TiO₂	95	0.105

*N. D. : Not determined

To study the specific surface area of the samples, N₂ adsorption-desorption isotherms were performed. The CNT 1, CNT3 and TiO₂ isotherms (Fig. SI 6-a, SI 6-b, and SI 7-b in the supplementary information respectively) belong to type IV, characteristic of mesoporous materials formed by finite multilayers, followed by capillary condensation. Meanwhile, the AC isotherm (Fig. SI 7-a) belongs to type I, which is characteristic of microporous materials. The hysteresis loops of CNTs and TiO₂ are close to H1 type, which corresponds to materials with cylindrical pore geometry and high pore size uniformity. In AC, however, the hysteresis loops are H4-type, characterized by slit-like pores. In addition, Figure (SI 7-c) shows the nitrogen adsorption-desorption analysis results of SBA-15 with a good hysteresis and the adsorption isotherms correspond to type IV [28]. At 0.78, the nitrogen adsorption varies greatly, which is attributed to the capillary condensation of nitrogen through the mesopores. This phenomenon is known as the change that occurs when there is a uniform distribution of the pore size [29].

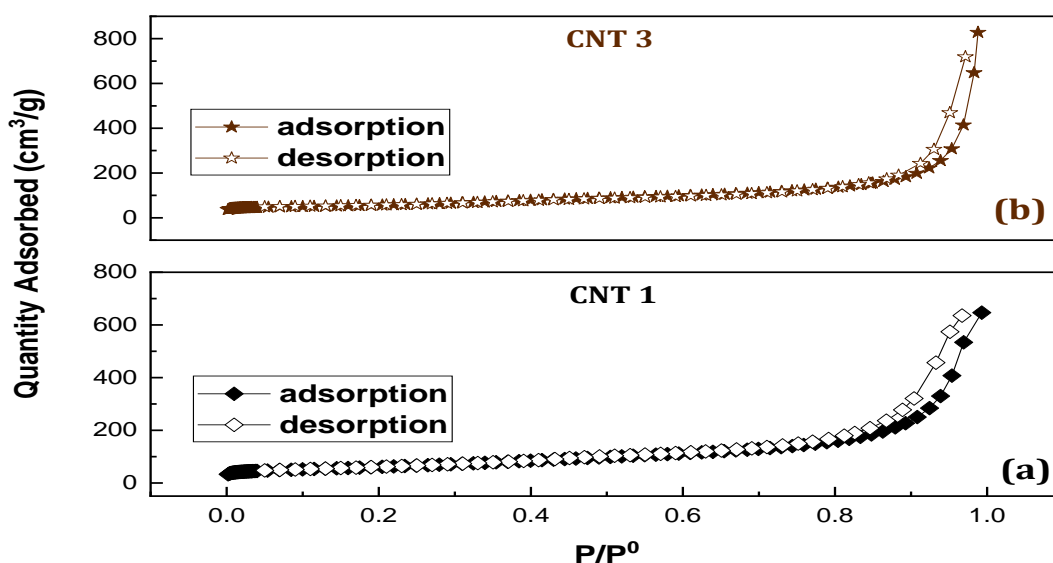


Figure SI 6: Nitrogen adsorption-desorption isotherm of: (a) CNT 1; (b) CNT 3.

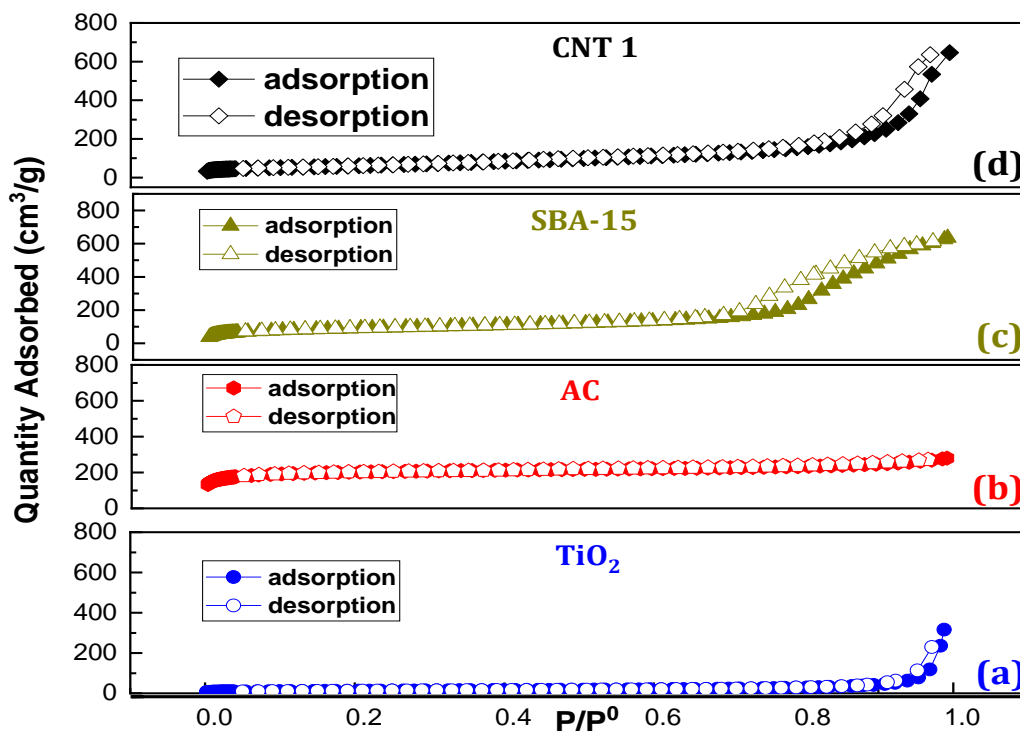


Figure SI 7: Nitrogen adsorption-desorption isotherm of: (a) AC; (b) TiO₂; (c) SBA-15; (d) CNT 1.

Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to provide qualitative and semi-quantitative information on the elemental composition of the catalyst surface. The EDS spectra of 4Pd-1Cu/CNT1, 4Pd-1Cu/CNT2, 4Pd-1Cu/AC and 4Pd-1Cu/TiO₂, are presented in the figures (6-9) respectively. The results show that Pd and Cu are present on the surface of these catalysts.

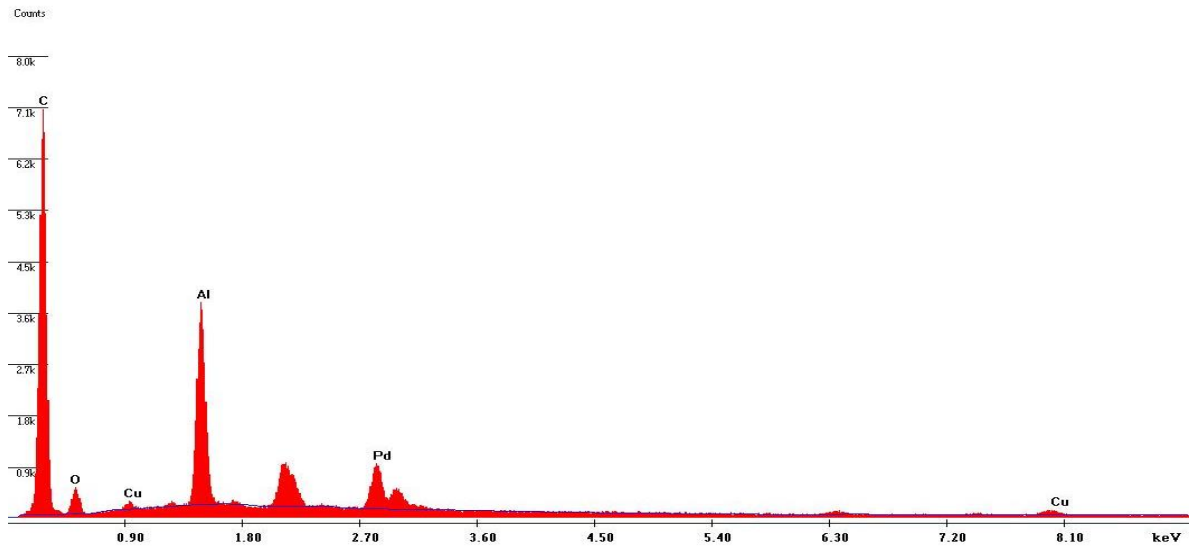


Figure 4-6: EDX pattern of 4Pd-1Cu/CNT 1

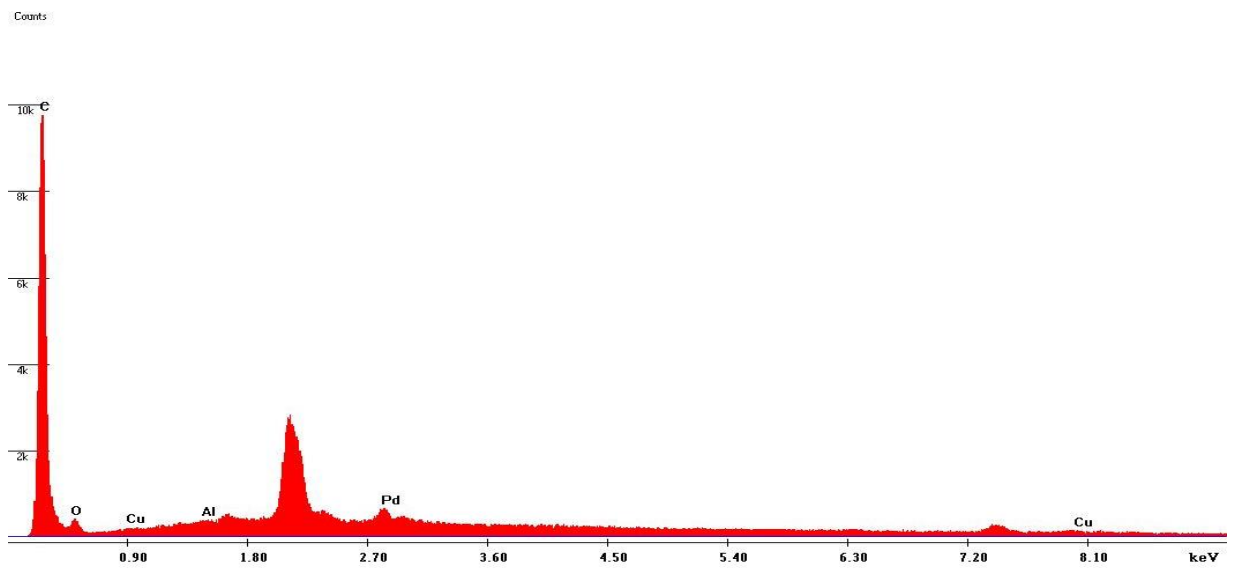


Figure 4-7: EDX pattern of 4Pd-1Cu/CNT 2

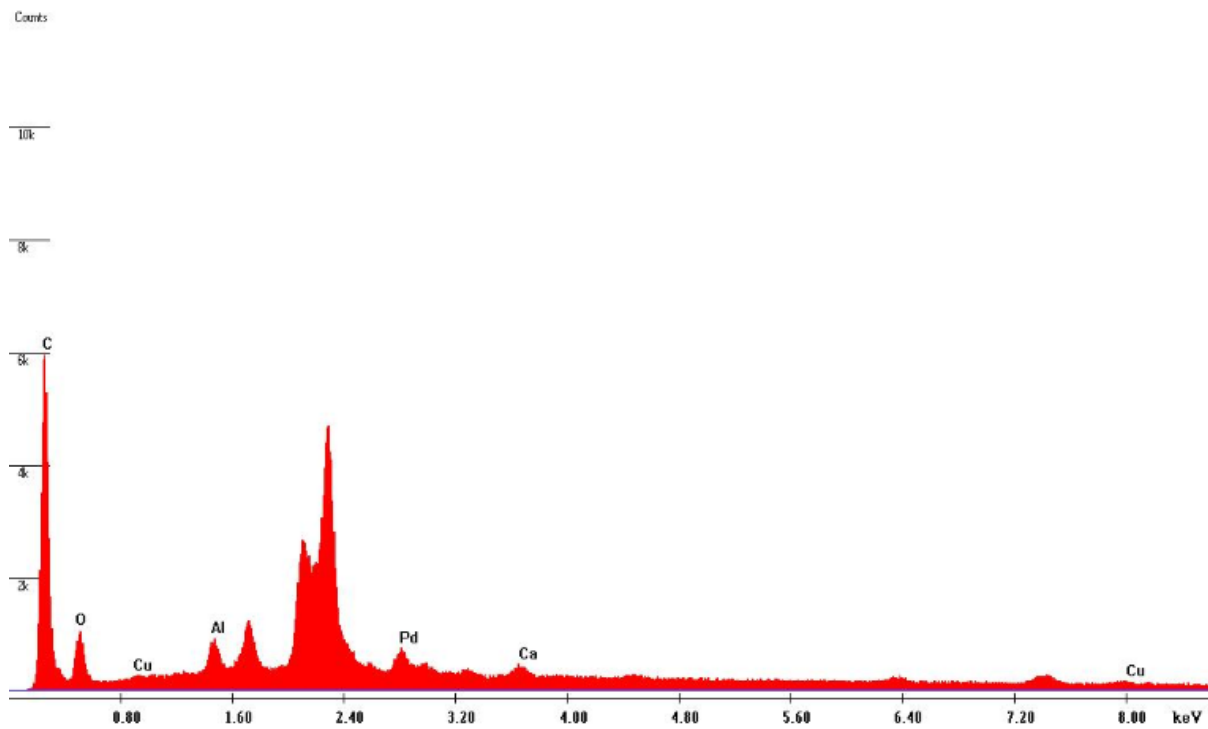


Figure 4-8: EDX pattern of 4Pd-1Cu/AC

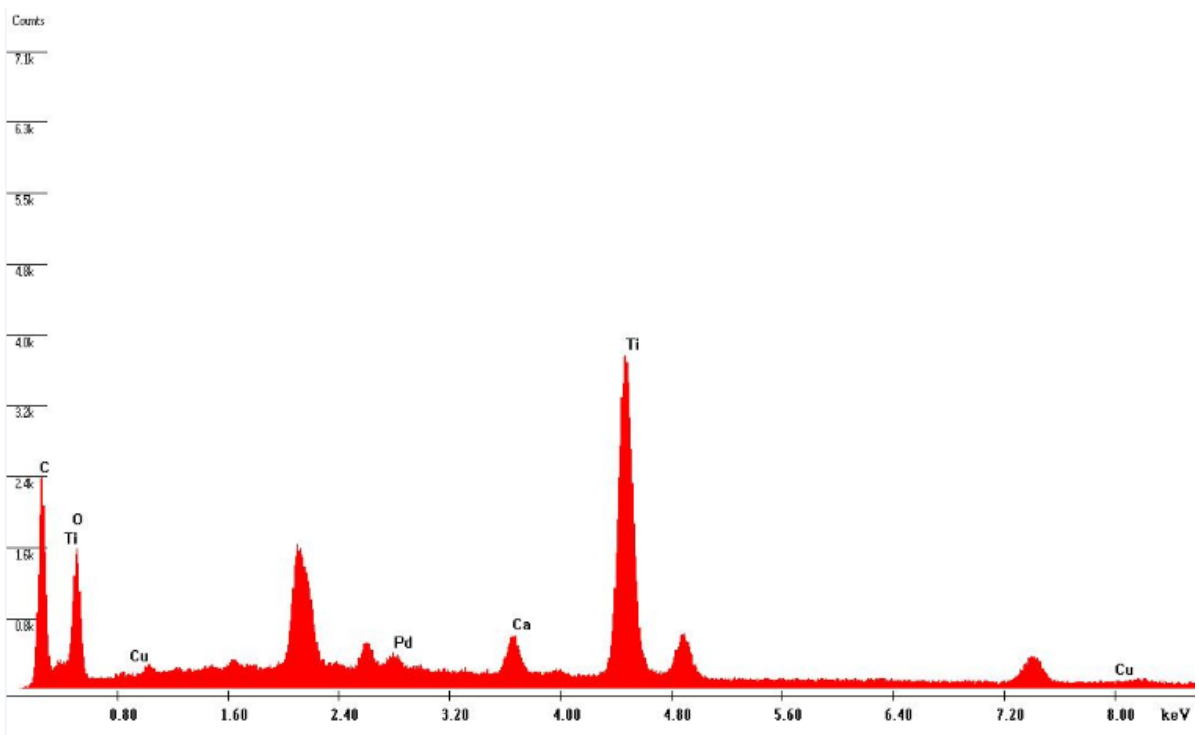


Figure 4-9: EDX pattern of 4Pd-1Cu/TiO₂

4Pd-1Cu/CNT1 catalyst was chosen to study its TPR profile before its reduction under H₂ in order to select the appropriate reduction temperature for the bimetallic catalyst and to study the effect of the temperature on the catalyst activity. The result is shown in Figure (SI 8).

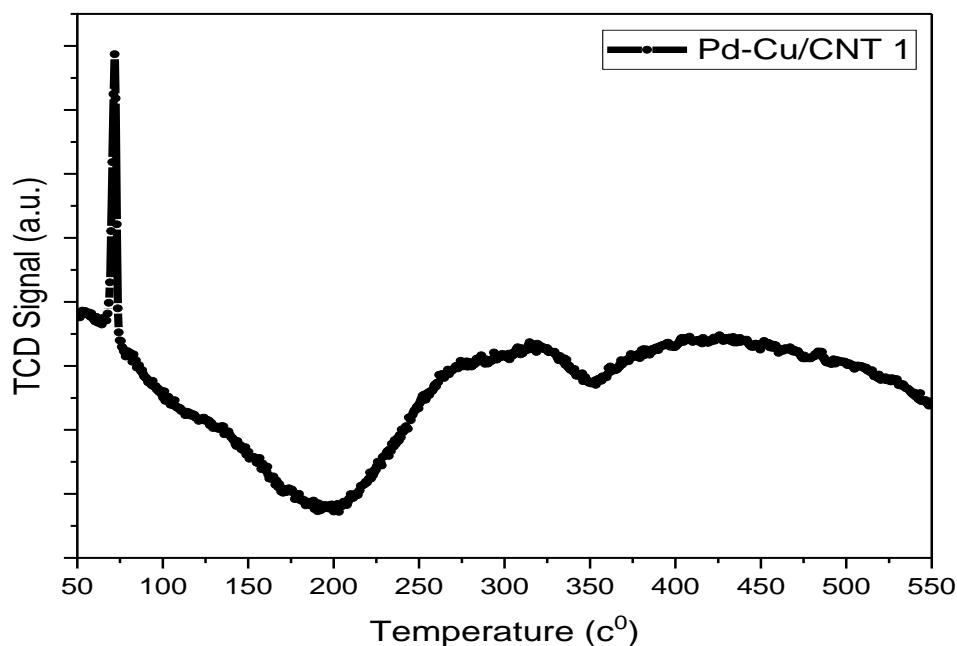


Figure SI 8: TPR profile of the 4Pd-1Cu/CNT 1.

The reduction peaks attributed to Pd β -hydride decomposition were observed around 60 °C [30,31], which may indicate that Pd is not well dispersed on the support [32]. 4Pd-1Cu/CNT 1 catalyst show reduction peak in the range of 140 to 200 °C, which can be attributed to the reduction of copper oxides [30,32]. The presence of palladium leads to a decrease in the reduction temperature of copper in bimetallic catalysts, which indicates that intimate contact between copper and palladium species is achieved [32].

Table 3 summarizes the measured ICP results of active metal loading for some selected catalysts. The results show that the loaded metal values differ from the nominal values in all the catalysts except in the case of 4P-1Cu/TiO₂ prepared by Method 1 and in the case of the catalysts supported on SBA-15 where the deposited metal percentage is close to the set values. In the case of 4Pd-1Cu/AC prepared by method 1, 1Pd-1Cu/AC prepared by method 2, 2Pd-1Sn/CNT2 prepared by method 1, the transition metal is not loaded. This can be related to the method of preparation, the support surface chemistry and the type of metal. The nitrate reduction results will be discussed in relation with these ICP results.

Table 4-3: ICP results of some of the prepared catalysts

Catalyst	Palladium content (wt %)	Platinum content (wt %)	Copper content (wt %)	Tin content (wt %)
2%Pd-1%Cu/CNT 2 (Method 1)	1.13		0.87	
2%Pd-0.6%Cu/CNT 2 (Method 1)	1.05		0.59	
1%Pd-1%Cu/CNT 2 (Method 1)	1.09		0.46	
2%Pd-1%Sn/CNT 2 (Method 1)	1.88			0.05
2%Pt-1%Cu/CNT 2 (Method 1)		0.81	0.46	
4%Pd-1%Cu/TiO₂ (Method 1)	3.47		0.84	
4%Pd-1%Cu/AC (Method 1)	4.19		0.05	
4%Pd-1%Cu/SBA-15 (Method 1)	3.96		0.9	
1%Pd-1%Cu/TiO₂ (Method 2- 200 °C)	0.44		0.62	
1%Pd-1%Cu/CNT 3 (Method 2- 100 °C)	0.76		0.41	
1%Pd-1%Cu/AC (Method 2- 100 °C)	0.71		0.09	
1%Pd-1%Cu/SBA-15 (Method 2- 200 °C)	0.85		0.89	

4.3.2. Catalytic Reduction of nitrate

3.3.2.1. Catalysts prepared by method 1

i. Effect of support

To investigate the effect of supports on the performance of nitrate reduction catalysts, catalytic reduction experiments were performed on the following supported bimetallic catalysts prepared by method 1 (4Pd-1Cu/FCNT1, 4Pd-1Cu/FCNT2, 4Pd-1Cu/AC, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 4Pd-1Cu/TiO₂). All experiments were carried out under the same

conditions: $C_{\text{NO}_3^-} = 30$ ppm, $C_{\text{catalyst}} = 0.5$ g/L in absence of CO_2 . The nitrate conversion levels after 3 h of reaction with each of these supports analyzed by UV-Vis are shown in table 4. The results showed that the order of efficiency of the supported catalysts is the following: 4Pd-1Cu/TiO_2 (92%) > 4Pd-1Cu/AC (22%) = 4Pd-1Cu/FCNT_1 (22%) > 4Pd-1Cu/SBA-15 (4%) = 4Pd-1Cu/FCNT_2 (4%).

Table 4-4: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 4Pd-1Cu/FCNT1, 4Pd-1Cu/FCNT2, 4Pd-1Cu/AC, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 4Pd-1Cu/TiO₂ prepared by method 1. ($C_{\text{NO}_3^-} = 30$ ppm, $C_{\text{catalyst}} = 0.5$ g/L)

Catalyst	Support	Preparation method	Reduction temperature	UV% of conv-3h
4Pd-1Cu/AC	AC	1	-----	22
4Pd-1Cu/FCNT1	FCNT1	1	-----	22
4Pd-1Cu/FCNT2	FCNT2	1	-----	6
4Pd-1Cu/SBA-15	SBA-15	1	-----	4.3
4Pd-1Cu/TiO ₂	TiO ₂	1	-----	92

The differences in performance can be related to the surface chemistry of each support. The good properties of TiO_2 can be explained by the nature of the interaction between the metal nanoparticles and the TiO_2 support. Anatase TiO_2 is widely used as a catalyst support for heterogeneous metal catalysts due to its strong interaction with metal nanoparticles [33]. The XRD pattern of the titanium dioxide used in this study indicates that it is 80.5% anatase. Although TiO_2 has the lowest BET surface area and lowest mesopore surface area, it exhibits higher catalytic activity than activated carbon. This can be explained by the mechanism proposed by Sá and Anderson [34], in which nitrate adsorption occurs not only on transition metals but also on supports of bimetallic catalysts. It has been proposed that nitrate, after exchange with OH^- , adsorbs on the Lewis acid sites of TiO_2 and is reduced by the electron-rich titania species (presumably Ti_4O_7) formed by hydrogen spillover, leading to the formation of nitrite. The low conversion in the presence of AC supported catalyst could be attributed to the absence of transition metal Cu as seen in ICP results. It is well known that the presence of transition metal is mandatory for the conversion of nitrate [6]. As we can see, 4Pd-1Cu/FCNT_2 and 4Pd-1Cu/SBA-15 show the lowest catalytic activity although they have

advantages in terms of smooth mass transfer of reactants and products during the reaction due to its mesopores. As we can see from S_{BET} results in table 1, FNTC2 has a very low specific surface area which can decrease the catalytic activity. In contrast, 4Pd-1Cu/SBA-15 has a very good specific surface area ($686 \text{ m}^2/\text{g}$). The bad conversion on 4Pd-1Cu/FCNT1 and 4Pd-1Cu/SBA-15 supports could be attributed to the presence of oxygen surface groups on their surface which result in a high interaction between copper and O groups [35] avoiding the close contact of Cu with Pd. Thus the reductive power is decreased as observed on oxidized carbon nanotubes in the work of Soares et al. [25]. In the presence of TiO_2 supported catalyst, the catalytic activity remains high although the presence of hydroxyl groups due to the intervention of TiO_2 in the nitrate reduction as we explained above. Moreover, the obtained results in this work are in contradictory to those obtained in our previous work concerning the catalytic activity of 4Pd-1Cu/FCNT1 [36] where this latter catalyst showed the highest efficiency among the other supported catalysts (4Pd-1Cu/ TiO_2 , 4Pd-1Cu/AC). We should notice that the batch of CNT1 used in this work was opened two years before. Probably, their properties have been changed or it has been damaged with time. In addition, the production of these carbon nanotubes (CNT1) was interrupted by the company (Sigma Aldrich) for unknown reasons. Furthermore, even by repeating the preparation of this catalyst in the same conditions used in the previous work, the high catalytic activity couldn't be obtained anymore with this support (FCNT1). Thus, this support will not be further used or discussed in this work. Soares et al. [37] have reported that CNT is effective as a catalyst support for the reduction of nitrate which it's not verified under the conditions used in this work. We conclude that under the same conditions of preparation, the formation of active metals is achieved depending on the type of support and thus on the interaction metal-support. Thus the catalytic activity is related to the preparation method as well to the type of support.

Regarding the formation of nitrites during the reaction, it was observed in figure 10 that the amount of formed nitrite is high in the presence of 4Pd-1Cu/ TiO_2 where the nitrate conversion is high.

ii. Effect of metal type and loading

To study the effect of the type of supported metals on the performance of the catalysts in nitrate reduction, catalytic reduction experiments were performed on bimetallic catalysts prepared by method 1 and supported on FCNT2 by changing the type of supported metals (2Pt-1Cu/FCNT2, 2Pd-1Sn/FCNT2, 2Pd-1Cu/FCNT2), and the metal loading (1Pd-1Cu/FCNT2 and 4Pd-1Cu/FCNT2). The nitrate conversion levels after 3 h of reaction with each one of these catalysts is presented in table 5. All experiments were performed under the same conditions: $\text{CNO}_3^- = 30 \text{ ppm}$, $\text{C}_{\text{catalyst}} = 0.5 \text{ g/L}$ in absence of CO_2 flow.

Table 4-5: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 2Pt-1Cu/FCNT2, 2Pd-1Sn/FCNT2, 2Pd-1Cu/FCNT2, 1Pd-1Cu/FCNT2, and 4Pd-1Cu/FCNT2 prepared by method 1. ($\text{C}_{\text{NO}_3^-} = 30 \text{ ppm}$, $\text{C}_{\text{catalyst}} = 0.5 \text{ g/L}$)

Catalyst	Support	Preparation method	Reduction temperature	UV% of conv-3h
1Pd-1Cu/FCNT 2	FCNT2	1	-----	0
2Pd-1Cu/FCNT 2	FCNT2	1	-----	3
2Pd-1Sn/FCNT 2	FCNT2	1	-----	19
2Pt-1Cu/FCNT 2	FCNT2	1	-----	1
4Pd-1Cu/FCNT2	FCNT2	1	-----	6

Generally, due to the low specific surface area of CNT2 shown in Table 2 (BET), catalysts based on this support seems inactive in the reduction of nitrate even by changing the metal loading. However, by comparing the different metals tested on this support, it can be noticed that Pd-Sn supported on FCNT2 gave a slight better conversion of nitrates.

3.3.2.2. Catalysts prepared by method 2

i. Effect of support

a) Without CO_2 flow

To investigate the effect of supports on the performance of nitrate reduction catalysts, catalytic reduction experiments were performed on the following supported bimetallic catalysts prepared by method 2 (1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/ TiO_2 , and 1Pd-1Cu/CNT3- TiO_2)

at 200 °C. All experiments were carried out under the same conditions: $C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L, and without CO₂ flow. The nitrate conversion levels after 3 h of reaction with each one of these supports analyzed by UV-Vis are shown in table 6.

Table 4-6: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/TiO₂, 1Pd-1Cu/CNT3-TiO₂, 1Pd-1Cu/SBA-15, and 1Pd-1Cu/AC prepared by method 2. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L)

Catalyst	Support	Preparation method	Reduction temperature	UV% of conv-3h
1Pd-1Cu/AC	AC	2	200 °C	22 with CO ₂
1Pd-1Cu/CNT3-TiO ₂	CNT3-TiO ₂	2	200 °C	77.7 without CO ₂
1Pd-1Cu/CNT3-TiO ₂	CNT3-TiO ₂	2	200 °C	65.5 with CO ₂
1Pd-1Cu/FCNT3	FCNT3	2	200 °C	47 without CO ₂
1Pd-1Cu/FCNT3	FCNT3	2	200 °C	57 with CO ₂
1Pd-1Cu/SBA-15	SBA-15	2	200 °C	96 with CO ₂
1Pd-1Cu/TiO ₂	TiO ₂	2	200 °C	85.5 without CO ₂
1Pd-1Cu/TiO ₂	TiO ₂	2	200 °C	100 with CO ₂

The results show that 1Pd-1Cu/TiO₂ presents the highest nitrate conversion (85.5%) and 1Pd-1Cu/FCNT3 presents the lowest nitrate conversion (47%). These results are in agreement with those obtained with the catalysts prepared by method 1 (paragraph 3.2.1) and those obtained in a previous work [38], where TiO₂ showed the best catalytic activity. The catalyst supported on the composite CNT3-TiO₂ gave an intermediate conversion (78%).

b) With CO₂ flow

The effect of supports on the performance of nitrate reduction catalysts, was studied this time using CO₂ flow (fixed pH≈5.5). Catalytic reduction experiments were performed on the following supported bimetallic catalysts, prepared by method 2 [1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/TiO₂, 1Pd-1Cu/CNT3-TiO₂, 1Pd-1Cu/SBA-15, and 1Pd-1Cu/AC] at 200 °C. The nitrate conversion after 5 h of reaction with each one of these supports analyzed by UV-Vis is shown

in table 6. All experiments were carried out under the same conditions: $\text{CNO}_3^- = 30$ ppm, $\text{C}_{\text{catalyst}} = 0.5$ g/L, $\text{pH} \approx 5.5$.

The order of catalyst efficiency is as follows: 1Pd-1Cu/TiO₂ (100%) > 1Pd-1Cu/SBA-15(97%) > 1Pd-1Cu/TiO₂-CNT3 (66%) > 1Pd-1Cu/FCNT3 (57%) > Pd-1Cu/AC (22%). As we can see from these results, TiO₂ remain the most efficient support. SBA-15 that is mesoporous silica also shows a high catalytic activity whereas the activated carbon showed the lower activity. FCNT3 also presents a good activity but the nitrate reduction is enhanced on the composite FCNT3-TiO₂. The catalysts supported on AC and CNT have given better results in previous works [14,19,25,37,38] and therefore the preparation conditions used in this work are not suitable for these supports, while in the case of catalysts supported on TiO₂ or SBA-15, the result of TiO₂ is the same when comparing it with works already [38–40] done but for SBA-15 there is an improvement in the percentage of nitrate conversion when comparing it with the only work done using this support in nitrate reduction [41]. The low activity in the presence of 1Pd-1Cu/AC can be explained by the absence of the transition metal Cu as seen in ICP results. Additionally, the presence of CO₂ flow seems to be effective in the nitrate reduction since the nitrate conversion increases for all the catalysts comparing to the results obtained in absence of CO₂ (paragraph 3.2.1 a). In general, pH fixation using CO₂ flow has a positive effect on the efficiency of catalysts in the reduction of nitrates present in water. This can be explained by the fact that nitrate reduction increases pH values to basic medium [42] (pH increases to 8 during reaction) which could have a negative effect on the conversion of nitrates due to the anionic groups generated which repel the nitrate ions from the support. Whereas the increased catalytic activity in acidic medium can be explained by the fact that the surface is positively charged, which favors the absorption of nitrate ions [43]. CO₂ is known to have an ideal buffer effect near a pH value of 5 (in this work pH=5.5 in the presence of CO₂) [44]. Also, the use of CO₂ reduces the formation of the ammonia which is an undesired by-product.

It is important to conclude that the surface chemistry of the support affects the formation of metals and thus the catalytic activity [45–47].

The selectivity to nitrite/nitrogen is presented in the table 7, only for the catalysts showing a conversion higher than 50%. Although the selectivities should be compared at the same conversion, it was showed in the work of soares et al. [37] that the selectivities remained practically constant after a conversion of 50%.

Table 4-7: Nitrate conversions ($X_{NO_3^-}$) and nitrite, ammonium and nitrogen selectivities ($S_{NO_2^-}$, $S_{NH_4^+}$, S_{N_2}) of some of the prepared supported catalysts prepared by method 2 and reduced at 200 °C at the end of the catalytic reduction. ($C_{NO_3^-} = 30$ ppm, $C_{catalyst} = 0.5$ g/L, $pH \approx 5.5$).

t= 300 min				
Catalyst	$X_{NO_3^-}$	$S_{NO_2^-}$	$S_{NH_4^+}$	S_{N_2}
1Pd-1Cu/FCNT3	0.57	0.04	0.75	0.25
1Pd-1Cu/TiO ₂	1.00	-----	0.84	0.2
1Pd-1Cu/CNT3-TiO ₂	0.65	0.00	0.21	0.79
1Pd-1Cu/SBA-15	0.96	-----	0.13	0.87

Therefore the selectivities at 50% conversion are compared to those at 90-100% conversion. It was observed that the catalyst 1Pd-1Cu/SBA-15 is the most selective to nitrogen while the catalyst 1Pd-1Cu/TiO₂ is the most selective to ammonium. The catalyst supported on FCNT3 is also highly selective to ammonium. However, the selectivity to nitrogen increases in the presence of the catalyst supported on the composite CNT3-TiO₂. These results are probably related to the surface chemistry of the supports and are in agreement with a previous work [48]. It is important to notice that the catalyst supported on SBA-15 present a high catalytic activity with high selectivity to nitrogen in contrast to the catalyst supported on TiO₂ that presents a high catalytic efficiency but a low selectivity to nitrogen.

ii. Effect of concentration

To investigate the effect of the initial concentration of nitrates on the performance of nitrate reduction catalysts, catalytic reduction experiments were performed with two different initial concentrations of nitrates (30 ppm and 100 ppm), using the same catalyst 1Pd-1Cu/CNT3-TiO₂, prepared by method 2 at 200 °C. These two experiments were carried out under the same conditions: $C_{catalyst} = 0.5$ g/L, with CO₂ flow ($pH \approx 5.5$).

We noticed that the initial concentration of nitrates affected the conversion results using the same catalyst, in the case where the initial concentration of nitrates is 100 ppm, the conversion of nitrates is greater (74%) than that obtained by the same catalyst (65.5%) but with a lower initial concentration of nitrates (30 ppm).

iii. Effect of the preparation method

The effect of the preparation method on the performance of nitrate reduction catalysts was studied in the catalytic reduction experiments using catalysts prepared by the two methods 1 and 2. The nitrate conversion levels after 3 h of reaction with each one of the catalysts are shown in tables 4 and 6. The result shows us that all the catalysts prepared by method 2 have a higher catalytic activity in the reduction of nitrates, than those prepared by method 1 that seems inactive. We can conclude that NaBH_4 used as a reducing agent is not the best choice to reduce the precursor salts when carbon nanotubes or SBA-15 are used as supports. This may be due to the fact that carbon nanotubes and SBA-15 have a large amount of O groups that interact with copper avoiding the close contact between Cu and Pd which decreases the reducing power and thus, thermal reduction under hydrogen will be more effective in reducing the precursor metals since the temperature decomposes some of the oxygenated groups and since H_2 reduces CuO at an appropriate temperatures [37]. It is important to notice that method 1 was effective when TiO_2 was used as support (pagraph 3.2.1). Thus the formation of active metals and their catalytic activity depend on the support surface chemistry which affect the metal-support interaction.

4.3.3. Kinetic study

The nitrate conversion levels and the formed nitrites percentage during 3 h of reaction with the following supports prepared by method 1 (4Pd-1Cu/FCNT1, 4Pd-1Cu/FCNT2, 4Pd-1Cu/AC, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 4Pd-1Cu/ TiO_2) analyzed by IC are shown in Figure 10.

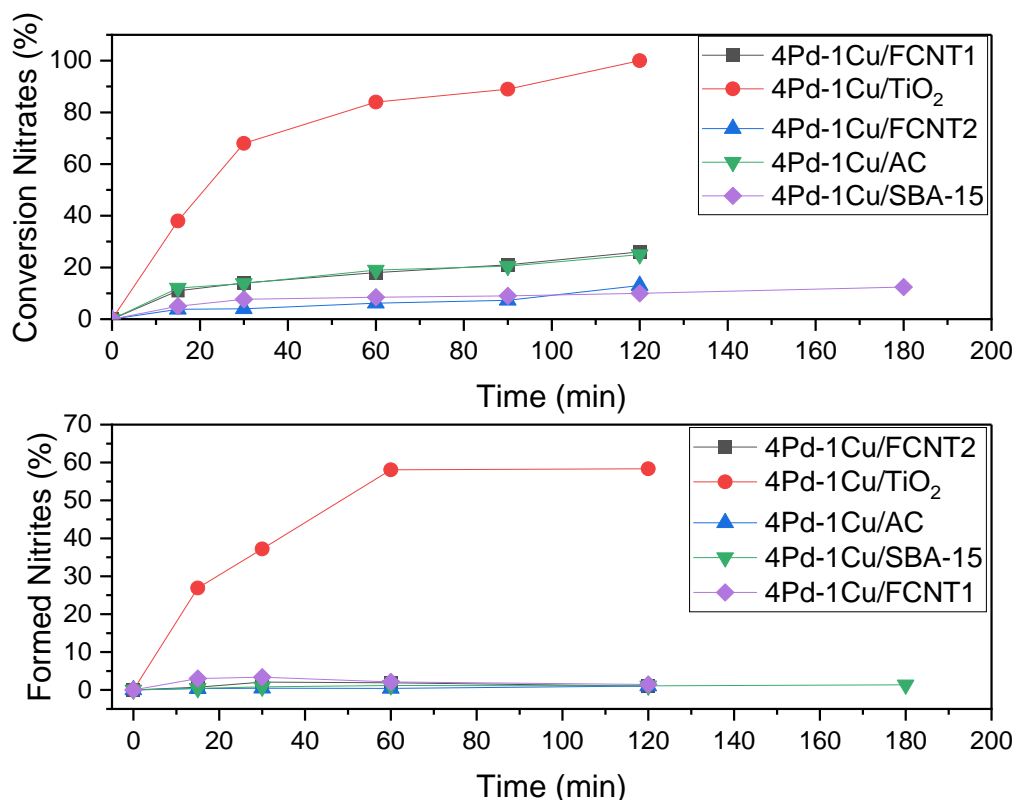


Figure 4-10: Nitrates conversion (%) and formed nitrites percentage (%) analyzed by Ion Chromatography (IC) after 2 or 3 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 4Pd-1Cu/FCNT1, 4Pd-1Cu/FCNT2, 4Pd-1Cu/AC, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 4Pd-1Cu/TiO₂ prepared by method 1. (C_{NO₃⁻} = 30 ppm, C_{catalyst} = 0.5 g/L)

The results are almost similar to those of the UV analysis, where the TiO₂ supported catalyst gave the best conversion of nitrates (100%) and we can see a very fast increase of the conversion during the first 30 mins, and we can see from figure 10, that despite its high conversion of nitrates, the concentration of nitrites remains high even at the end of the reaction after 2 hours, unlike other catalysts, and this means that nitrites in this case is not converted into final products (N₂ or NH₄⁺).

The nitrate conversion levels and the formed nitrites percentage during 3h of reaction with each one of the supported catalysts (1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/TiO₂, and 1Pd-1Cu/CNT3-TiO₂) prepared by method 2 tested with or without CO₂ flow, analyzed by IC are shown in Figure 11. The results of the nitrate conversion are almost close to those analyzed by UV spectrophotometer.

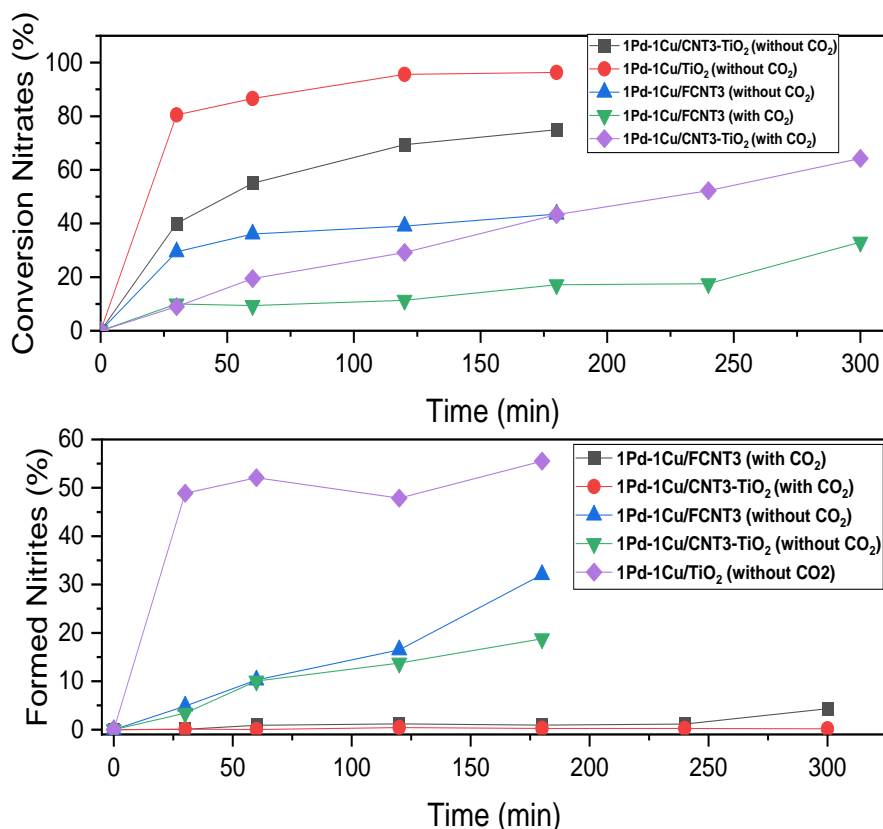


Figure 4-11: Nitrates conversion (%) and formed nitrites percentage (%) analyzed by IC after 3 h or 5h of catalytic reduction using the supported catalysts: 1Pd-1Cu/FCNT3, 1Pd-1Cu/TiO₂, and 1Pd-1Cu/CNT3-TiO₂ prepared by method 2 with and without CO₂ flow. (C_{NO₃⁻} = 30 ppm, C_{catalyst} = 0.5 g/L)

We can follow the conversion of nitrates and the nitrites concentrations of each catalyst tested without CO₂ flow during the reaction (3h), firstly for the nitrate conversion, we can notice that for these three catalysts, the fast increase is made during the first 30 minutes, and then the conversion increases slowly until the end of reaction. Secondly, for the nitrites concentrations, it can be noted that in the case where 1Pd-1Cu/TiO₂ is used as a catalyst, the nitrite is formed with the highest percentage during the reaction till the end of the reaction after 3h, while the percentage of formed nitrite is lower but remains high in the case of 1Pd-1Cu/CNT3-TiO₂ and 1Pd-1Cu/FCNT3. We conclude that the nitrite is the product of nitrate reduction in the absence of CO₂ flow.

We can see that the conversion of the two supported catalysts on FCNT3 and CNT3-TiO₂ tested with CO₂ flow increases slowly with time until the end of the reaction after 5 hours. According to figure 11 we can notice that the concentration of nitrites is low during the reaction in the case of 2 catalysts, and this is explained by the continuous transformation of

nitrites into the final product (N_2 or NH_4^+) which is not observed in the absence of CO_2 flow in the same figure. Thus we conclude that the presence of CO_2 help to decrease the nitrite concentration during the nitrate reduction.

4.4. Conclusions

In this study we tested bimetallic catalysts based on different supports by changing the metals deposited, the methods of preparation of catalysts and the reaction conditions to study the effect of all these parameters on the efficiency of catalysts, and to choose the best catalyst in the reduction of nitrates in terms of efficiency and selectivity towards nitrogen in the best reaction conditions. The results obtained showed that SBA-15 is a suitable supported catalyst for nitrate reduction where complete conversion of nitrate is obtained for 4Pd-1Cu/SBA-15 reduced with H_2 at $100\text{ }^\circ\text{C}$ and 96% conversion for 1Pd-1Cu/SBA-15 reduced with H_2 at $200\text{ }^\circ\text{C}$ and the highest selectivity towards nitrogen when compared with other supported catalysts. In spite of the total conversion of nitrates using the supported catalysts on TiO_2 whatever the method of preparation, the high selectivity shown by these catalysts towards ammonium is a great disadvantage because they solve a problem on the one hand and create a greater problem in terms of toxicity on the other hand.

In general, the catalytic activity and selectivity towards nitrogen or ammonium depend on the many factors such as the support type, the metal type, the preparation method, the reduction temperature of the catalysts and the experimental conditions of nitrate reduction. It has been observed that the preparation of the catalysts with H_2 at high temperature allows the formation of active metals and thus improves the efficiency of these supported catalysts in nitrate conversion. The pH fixation using CO_2 flow improved the efficiency of supported catalysts except in the case of CNT- TiO_2 composite.

The mesoporous silica SBA-15 is a very suitable catalyst support for nitrate reduction in terms of catalytic activity and selectivity to nitrogen. This opens up new opportunities in the development of new supported catalysts to improve the catalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction.

References

- (1) Council Directive (91/676/EEC). Council Directive of 12 December 1991 Concerning the Protection of Waters against Pollution Caused by Nitrates from Agricultural Sources (91/676/EEC); 2010.
- (2) M.-O. Ratel. Elimination Des Nitrates Des Eaux Potables. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de La Pêche et Des Affaires Rurales.
- (3) Hörold, S.; Vorlop, K.-D.; Tacke, T.; Sell, M. Development of Catalysts for a Selective Nitrate and Nitrite Removal from Drinking Water. *Catalysis Today* **1993**, 17 (1–2), 21–30. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80004-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80004-K).
- (4) Kapoor, A.; Viraraghavan, T. Nitrate Removal From Drinking Water—Review. *Journal of Environmental Engineering* **1997**, 123 (4), 371–380. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:4\(371\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:4(371)).
- (5) K.D. Vorlop; T. Tacke. 1st Steps towards Noble-Metal Catalyzed Removal of Nitrate and Nitrite from Drinking-Water. *Chem. Ing. Tech.* **1989**, 61, 836–837.
- (6) Huang, Y. H.; Zhang, T. C. Effects of Dissolved Oxygen on Formation of Corrosion Products and Concomitant Oxygen and Nitrate Reduction in Zero-Valent Iron Systems with or without Aqueous Fe²⁺. *Water Research* **2005**, 39 (9), 1751–1760. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.002>.
- (7) Matějů, V.; Čížinská, S.; Krejčí, J.; Janoch, T. Biological Water Denitrification—A Review. *Enzyme and Microbial Technology* **1992**, 14 (3), 170–183. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(92\)90062-S](https://doi.org/10.1016/0141-0229(92)90062-S).
- (8) Moreno, B.; Gómez, M. A.; González-López, J.; Hontoria, E. Inoculation of a Submerged Filter for Biological Denitrification of Nitrate Polluted Groundwater: A Comparative Study. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, 117 (2–3), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.027>.
- (9) Jung, S.; Bae, S.; Lee, W. Development of Pd–Cu/Hematite Catalyst for Selective Nitrate Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (16), 9651–9658. <https://doi.org/10.1021/es502263p>.
- (10) Prüsse, U.; Vorlop, K.-D. Supported Bimetallic Palladium Catalysts for Water-Phase Nitrate Reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 173 (1–2), 313–328. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00156-X).

-
- (11) Sanchis Pérez, I.; Díaz Nieto, E.; Pizarro, A. H.; Rodriguez, J. J.; Mohedano, A. F. Nitrate Reduction with Bimetallic Catalysts. A Stability-Addressed Overview. **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120750>.
- (12) Zhao, W.; Zhu, X.; Wang, Y.; Ai, Z.; Zhao, D. Catalytic Reduction of Aqueous Nitrates by Metal Supported Catalysts on Al Particles. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 254, 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.144>.
- (13) Epron, F.; Gauthard, F.; Barbier, J. Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst. *Journal of Catalysis* **2002**, 206 (2), 363–367. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3498>.
- (14) Matatov-Meytal, U.; Sheintuch, M. Activated Carbon Cloth-Supported Pd–Cu Catalyst: Application for Continuous Water Denitrification. *Catalysis Today* **2005**, 102–103, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.015>.
- (15) Sa, J.; Berger, T.; Föttinger, K.; Riss, A.; Anderson, J.; Vinek, H. Can TiO₂ Promote the Reduction of Nitrates in Water? *Journal of Catalysis* **2005**, 234 (2), 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.015>.
- (16) Sá, J.; Vinek, H. Catalytic Hydrogenation of Nitrates in Water over a Bimetallic Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 57 (4), 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.019>.
- (17) Deganello, F.; Liotta, L. F.; Macaluso, A.; Venezia, A. M.; Deganello, G. Catalytic Reduction of Nitrates and Nitrites in Water Solution on Pumice-Supported Pd–Cu Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 24 (3–4), 265–273. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00109-5).
- (18) Park, H.; Park, Y.-M.; Yoo, K.-M.; Lee, S.-H. Reduction of Nitrate by Resin-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Water Science and Technology* **2009**, 59 (11), 2153–2157. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.243>.
- (19) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water. *Catal Lett* **2008**, 126 (3–4), 253–260. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9612-4>.
- (20) Soares, O. S. G. P.; Rocha, R. P.; Gonçalves, A. G.; Figueiredo, J. L.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Easy Method to Prepare N-Doped Carbon Nanotubes by Ball Milling. *Carbon* **2015**, 91, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.050>.
- (21) Li, C.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wan, H. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in SBA-15. *Catal Lett* **2008**, 120 (1–2), 126–136. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9263-x>.

-
- (22) Ganiyu, S. A.; Tanimu, A.; Azeez, M. O.; Alhooshani, K. Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Carbon Modified with Nickel Nanoparticles for Selective Ultradeep Desulfurization. *ChemistrySelect* **2020**, 5 (28), 8483–8493. <https://doi.org/10.1002/slct.202000921>.
- (23) Naoe, K.; Kataoka, M.; Kawagoe, M. Preparation of Water-Soluble Palladium Nanocrystals by Reverse Micelle Method: Digestive Ripening Behavior of Mercaptocarboxylic Acids as Stabilizing Agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 364 (1–3), 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.004>.
- (24) Yan, W.; Chen, B.; Mahurin, S. M.; Schwartz, V.; Mullins, D. R.; Lupini, A. R.; Pennycook, S. J.; Dai, S.; Overbury, S. H. Preparation and Comparison of Supported Gold Nanocatalysts on Anatase, Brookite, Rutile, and P25 Polymorphs of TiO₂ for Catalytic Oxidation of CO. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (21), 10676–10685. <https://doi.org/10.1021/jp044091o>.
- (25) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Bimetallic Catalysts Supported on Activated Carbon for the Nitrate Reduction in Water: Optimization of Catalysts Composition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 91 (1–2), 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.013>.
- (26) Nakada, Y.; Aksenov, I.; Okumura, H. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Formation of 8×5 Reconstructed Structure of Ga on the Si(001) Surface. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, 17 (1), 1. <https://doi.org/10.1116/1.590509>.
- (27) Tao, Y.; Endo, M.; Ohsawa, R.; Kanoh, H.; Kaneko, K. High Capacitance Carbon-Based Xerogel Film Produced without Critical Drying. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (19), 193112. <https://doi.org/10.1063/1.2976684>.
- (28) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry* **1982**, 54 (11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- (29) Parida, K. M.; Rath, D. Structural Properties and Catalytic Oxidation of Benzene to Phenol over CuO-Impregnated Mesoporous Silica. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 321 (2), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.054>.
- (30) Batista, J.; Pintar, A.; Mandrino, D.; Jenko, M.; Martin, V. XPS and TPR Examinations of γ -Alumina-Supported Pd-Cu Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 206 (1), 113–124. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00589-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00589-5).

-
- (31) Gurrath, M.; Kuretzky, T.; Boehm, H. P.; Okhlopkova, L. B.; Lisitsyn, A. S.; Likholobov, V. A. Palladium Catalysts on Activated Carbon Supports. *Carbon* **2000**, 38 (8), 1241–1255. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00026-9).
- (32) Mendez, C. M.; Olivero, H.; Damiani, D. E.; Volpe, M. A. On the Role of Pd β -Hydride in the Reduction of Nitrate over Pd Based Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 84 (1–2), 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.019>.
- (33) Bagheri, S.; Shameli, K.; Abd Hamid, S. B. Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method. *Journal of Chemistry* **2013**, 2013, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2013/848205>.
- (34) Sá, J.; Anderson, J. A. FTIR Study of Aqueous Nitrate Reduction over Pd/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 77 (3–4), 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.08.013>.
- (35) Effect of Activated Carbon Surface Oxygen- and/or Nitrogen-Containing Groups on Adsorption of Copper(II) Ions from Aqueous Solution | *Langmuir*. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la9815704> (accessed 2022-09-14).
- (36) Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods (MCEMA), EDST, FS, Lebanese University, P.O. Box 11-2806, Hariri Campus, Hadath, Lebanon; Rachini, M. Pd-Cu Bimetallic Based Catalysts for Nitrate Remediation in Water: Synthesis, Characterization, and the Influence of Supports. *CR* **2022**, 2 (2), 1–1. <https://doi.org/10.21926/cr.2202011>.
- (37) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Pd–Cu and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (16), 7183–7192. <https://doi.org/10.1021/ie1001907>.
- (38) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Nitrate Reduction in Water Catalysed by Pd–Cu on Different Supports. *Desalination* **2011**, 279 (1–3), 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.037>.
- (39) Gao, W.; Guan, N.; Chen, J.; Guan, X.; Jin, R.; Zeng, H.; Liu, Z.; Zhang, F. Titania Supported Pd-Cu Bimetallic Catalyst for the Reduction of Nitrate in Drinking Water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 46 (2), 341–351. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00226-1).
- (40) Bagheri, S.; Muhd Julkapli, N.; Bee Abd Hamid, S. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *The Scientific World Journal* **2014**, 2014, 1–21. <https://doi.org/10.1155/2014/727496>.

-
- (41) Min-Sung, K.; Lee, Myung Suk; Lee, Kwan-Young. Catalytic Nitrate Reduction in Water over Mesoporous Silica Supported Pd-Cu Catalysts. *Clean Technology* **2013**, 19 (1), 65–72. <https://doi.org/10.7464/KSCT.2013.19.1.065>.
- (42) Garron, A.; Lázár, K.; Epron, F. Effect of the Support on Tin Distribution in Pd–Sn/Al₂O₃ and Pd–Sn/SiO₂ Catalysts for Application in Water Denitration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 59 (1–2), 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.01.002>.
- (43) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Ruiz-Martínez, J.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Pereira, M. F. R. Pd–Cu/AC and Pt–Cu/AC Catalysts for Nitrate Reduction with Hydrogen: Influence of Calcination and Reduction Temperatures. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 165 (1), 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.065>.
- (44) Centi, G.; Perathoner, S. Remediation of Water Contamination Using Catalytic Technologies. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 41 (1–2), 15–29. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00198-4).
- (45) Somorjai, G. A.; Li, Y. Impact of Surface Chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108 (3), 917–924. <https://doi.org/10.1073/pnas.1006669107>.
- (46) Catalyst Surface - an overview | ScienceDirect Topics. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/catalyst-surface> (accessed 2022-09-28).
- (47) Supported Metal Catalyst - an overview | ScienceDirect Topics. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/supported-metal-catalyst> (accessed 2022-09-28).
- (48) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Nitrate Reduction in Water Catalysed by Pd–Cu on Different Supports. *Desalination* **2011**, 279 (1–3), 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.037>.

Chapitre 5

5. Bimetallic catalysts based on SBA-15 for nitrate reduction in Water

Nitrate from the application of nitrogen-based fertilizers in intensive agriculture is a notorious waste product, though it lacks cost-effective solutions for its removal from potential drinking water resources. Catalytic reduction appears to be a promising technique for converting nitrates to benign nitrogen gas. Mesoporous silica SBA-15 is a frequently used catalyst support that has large surface areas and highly ordered nanopores. In this work, mesoporous silica SBA-15 bimetallic catalysts for nitrate reduction were investigated. The catalyst was optimized for the selection of promoter metal (Sn and Cu), noble metal (Pd and Pt) and loading ratios of these metals at different temperature and reduction conditions. The catalysts prepared were characterized by FT-IR, N₂ physisorption, XRD, SEM, and ICP. All catalysts showed the presence of cylindrical mesoporous channels and uniform pore structure that remained even after metals loading. In the presence of a CO₂ buffer, the catalysts 4Pd-1Cu/SBA-15 and 1Pt-1Cu/SBA-15 reduced at 100 °C under H₂ and 1Pd-1Cu/SBA-15 reduced at 200 °C under H₂ demonstrated very high nitrate conversion. Furthermore, the forementioned Pd catalysts had higher N₂ selectivity (88-87%) compared to Pt catalyst (80%). Nitrate conversion by the 4Pd-1Cu/SBA-15 catalyst was significantly decreased to 81% in the absence of CO₂.

Article submitted to the journal Catalysts@MDPI.

Mouhamad Rachini, Mira Jaafar, Nabil Tabaja, Sami Tlais, Racha Hamdan, Fatima Al-Ali, Ola Haidar, Ali Jaber, Mohamad Kassem, Eugene Bychkov, Lucette Tidahy, Renaud Cousin, Dorothée Dewaele, Mohamad Hmadeh, Tayssir Hamieh, Joumana Toufaily, Bimetallic catalysts based on SBA-15 for nitrate reduction in Water. (Submitted 2022).

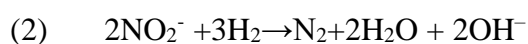
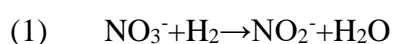
5.1. Introduction

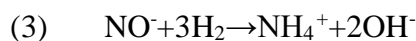
Water quality has been and will continue to be a key global-scale environmental issue, threatening human health, limiting food production, and hindering economic growth [1,2]. This issue will become more pressing as the world's population continues to grow, the effects of climate change intensify, and the pollution of freshwater resources worsens [3]. Recently, nitrate has emerged as one of the most widespread pollutant in freshwater in many countries [4]. The sources of nitrate contamination originate mainly from the excessive use of fertilizers and uncontrolled land discharges of treated wastewater [5]. Nitrate is highly soluble and stable in water and exposure to elevated levels ($> 50 \text{ mg/L NO}_3^-$ in the EU) causes methemoglobinemia in newborns and alimentary canal cancer; no other group of carcinogens produces such a broad types of tumors [6–8].

Removing nitrate from drinking water is carried out mainly by biological, physicochemical such as electrodialysis (ED) [9], reverse osmosis (RO) [10] or ion exchange (IE) [11], and electro-reduction technologies [6]. The use of biological denitrification [12], which reduces the nitrates to nitrogen using microorganisms in a biological reactor, is generally preferred to physicochemical methods as it completely removes nitrate by converting it into nitrogen gas; however bacterial contamination and sludge formed limits the wide application of this method [13]. While physicochemical technologies offer high removal efficiency of nitrates, they suffer from low nitrate selectivity. Therefore, the concentrated brine produced by these methods must be post-treated at a high cost. Electro-reduction is another technique to convert nitrates into nitrogen, but nitrite and ammonia are two possible undesired byproducts. So, to make up for the deficiency of the treatment methods developed in the past, nitrate reduction technology using catalysts has appeared [14].

Compared with other methods, the catalyst treatment method showed a higher nitrate reduction rate under relatively different reaction conditions and was evaluated as a cost-effective treatment method [15].

Nitrate reduction reaction using a catalyst is presented as the following formulas (1), (2), and (3).





After nitrate is reduced to nitrite as an intermediate, it is eventually converted into ammonium and nitrogen.

Conversion of nitrates and selectivity towards nitrogen depends mainly on the metal loadings, pH, and catalyst support identity and structure. Several metal loadings and ratios of noble metals (Pd, Pt, Ir, Rh, Ru) and promoter metals (Cu, Sn, In, Ag, Au, Ni) have been used to optimize nitrate reduction into nitrogen gas selectively. However, Pd and Pt as noble metals and Cu and Sn as promoter metals were mainly used with different supports [6].

Recently, several studies highlighted the relevance of the structure and geometry of the support to the catalyst performance reported that supports with high surface area brought about high catalytic activity for nitrate reduction [16,17]. Also, the noble/promoter metals ratio can differ according to the support used and thus affect both the activity and selectivity of the catalyst [18]. Yoshinaga et al. showed that the stability of the metals on the surface of the support at different pH levels depends on the support type [19]. Certain supports have been extensively used in the literature, such as alumina, as it provides a high surface area and stability of metallic particles, while silica offers high selectivity towards nitrogen [20–23]. Also, carbon-based supports show special surface properties that promote high metal loading and control of porosity [24]. Other supports such as resin [16], Niobium oxide (Nb_2O_5) [25], titanium oxide (TiO_2) [26], calcined alumina [27], silica [28], titania-ceria [26], hydrotalcite [27], and zeolites [28] were explored as well. However, few studies [21] were published on medium-sized porous silica supports, which have advantages in terms of smooth mass transfer of reactants and products, large surface area, chemical resistance, and high chemical and thermal stability. Therefore, more research into medium-sized porous silica supports is required to improve their catalyst performance.

The present study aims to investigate the efficiency of SBA-15 as a support for bimetallic catalyst to reduce nitrate. SBA-15 catalysts were prepared with different noble and promoter metals at different conditions. The prepared bimetallic-SBA-15 catalysts were characterized using several techniques. The performance of bimetallic-SBA-15 catalysts were examined for the conversion of nitrate in water and nitrogen selectivity.

5.2. Experimental

5.2.1. Materials

Palladium chloride (99%), copper nitrate (99%), platinum (II) chloride (99%), tin (II) chloride (99%), sodium nitrate ($\geq 99\%$), and sodium borohydride ($\geq 96\%$), obtained from Sigma-Aldrich, were used in the preparation of the bimetallic supported catalysts. Acetone (99.5%), obtained from Scharlau was used for the washing. While chloroform (99.0-99.4%), potassium sodium tartrate tetrahydrate (99%), sodium salicylate (99.5%), sulfuric acid (98%), purchased from Sigma-Aldrich, and sodium hydroxide (99%), purchased from Riedel-de Haën, were used in the nitrate coloration for the analysis by UV-Vis spectroscopy, hydroxide pellets originated from UNI-CHEM, ammonium chloride, sodium nitroprusside and phenol purchased from Sigma-Aldrich for the ammonia coloration.

5.2.2. SBA-15 synthesis

In an open container, 500 ml of ultrapure water is acidified with 79.36 ml of HCl (37%). Then 16.69 grams of the precursor "P123" which is a tri-block polymer (PEOPPO-PEO) was dissolved in the acidic solution. The thermostat attached to the reactor was set at 35°C and the solution was kept under mechanical stirring until a clear solution was obtained. Then 39 ml of "TEOS" silica source was added slowly to the solution using a graduated burette.

Immediately after the addition of TEOS, stirring was stopped and the temperature was maintained at 35 °C for 24 hours. After that, the solution was transferred to a sealed polypropylene container, hydrothermally treated at 130 °C for 33 hours, and then cooled to room temperature. The solid material was recovered by Buchner filtration, washed 3 times with ultrapure water, and dried 24 hours at room temperature, then recovered and stored. The resulting white powder was then calcined at 500 °C in an oven at a heating rate of 2 °C/min for 6 hours [29].

5.2.3. Catalyst preparation

The bimetallic catalysts with different loadings (1%Pd-1%Cu, 4%Pd-1%Cu, 2%Pd-0.6%Cu, 1%Pd-1%Sn or 1%Pt-1%Cu), were prepared according to Li et al. method [30]. Typically, the solution of the appropriate metal precursors [PdCl₂;Cu(NO₃)₂, PtCl₂;Cu(NO₃)₂ or PdCl₂;SnCl₂], is prepared with the required amount. Then, the pH value of the solution was

adjusted to 11-12 by the addition of ammonium hydroxide. Thereafter, 0.2 g of the synthesized SBA-15 was slowly added to the precursor solution, and the mixture was sonicated until it became homogeneous. After stirring for an additional 24 hours, the resulting solid was carefully isolated by filtration, washed with ultrapure water and acetone, dried under vacuum at 65 °C for 12 h, the resultant catalyst was reduced with either one of the following two methods:

Method 1: Excess 0.12g of NaBH₄ dissolved in 20 ml ultrapure water, was added dropwise to the heterogeneous solution (x mg Pd or Pt + y mg Cu or Sn + 200 mg SBA-15 + 250 ml ultrapure water). After sonication at 65°C for 1 h, the mixture was filtered and washed several times with ultrapure water to remove the unreacted reducing agent. Finally, the filtrate was dried under vacuum at room temperature for 5 days.

Method 2: Reduction of the catalyst at 100 or 200 °C for 3h under an H₂ gas flow after being calcinated for 1h under an N₂ gas flow [31,32]. Table 1 summarizes the prepared catalysts based on their reduction method with its used temperature.

Tableau 5-1: The prepared catalysts and their preparation conditions.

Catalyst	Reduction method	Reduction temperature
4Pd-1Cu/SBA-15	NaBH ₄	-----
4Pd-1Cu/SBA-15	H ₂	100 °C
1Pd-1Cu/SBA-15	H ₂	100 °C
1Pd-1Cu/SBA-15	H ₂	200 °C
1Pt-1Cu/SBA-15	H ₂	100 °C
1Pd-1Sn/SBA-15	H ₂	100 °C
2Pd-0.6Cu/SBA-15	H ₂	100 °C

5.2.4. Catalyst characterization

The XRD diffractometer small angle (SAXS) was adjusted to identify pores distribution at the surface of SBA-15 used as support for metals. XRD patterns were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer operating in reflection mode at wavelength ($\lambda = 0.154056$ nm) Cu K α (35 Kv, 30 mA) radiation in the 2 θ range from 0.8° to 5° in 0.02° steps and a

count time of 2 seconds/step. Surface area and isotherms of the supports with or without metals were measured by N₂ adsorption at -196 °C, on a Micromeritics ASAP 2420 analyzer using the multipoint BET method. The morphology and particle size of the supports used were characterized by FEG-TSEM electron microscopy using a JEOL JSM7100F instrument. The Jasco FT/IR-6300 was used to analyze chemical bonds and functional groups of SBA-15. Metal loading for some catalysts was measured by ICP-OES (ICAP 6300 DUO, Thermo).

5.2.5. Nitrate reduction

To evaluate the catalytic activity of the nitrate-nitrogen reduction reaction in water, a glass reactor equipped with a magnetic stirrer and gaseous hydrogen (flow rate: 90ml/min) and carbon dioxide inlet (flow rate: 30ml/min), and gaseous hydrogen and carbon dioxide inlet, capable of generating a reducing atmosphere at 5.5 buffer pH, at room temperature. In a typical run, 25 mg of catalyst was charged into a reactor with magnetic stirrer, containing 50 mL of NaNO₃ solution (30 mg/L NO₃⁻) in ultrapure water. Some reduction experiments were performed in absence of CO₂ flow. After 0.45 μm microfiltration, the concentration of the unreduced nitrate [33], and ammonium [34] determination respectively, and analyzed with a U-2900 diode array UV-Vis spectrophotometer, where the nitrite is determined using IC chromatography Hitachi Elite Lachrom, auto sampler 2200.

The selectivities for nitrite, ammonium and nitrogen are calculated as follows:

$$S_{NO_2^-} = \frac{n_{NO_2^-}}{n_{NO_3^-} - n_{NO_3^-}} \quad (1)$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{n_{NH_4^+}}{n_{NO_3^-} - n_{NO_3^-}} \quad (2)$$

$$S_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{NO_3^-} - n_{NO_3^-}} \quad (3)$$

Where $n_{NO_3^-}$ is the initial amount of nitrate and $n_{NO_3^-}$, $n_{NO_2^-}$, and $n_{NH_4^+}$ are the amount of each species at the end of the reaction. The measures of nitrogen (n_{N_2}) were determined by a mole balance.

5.3. Results and discussion

5.3.1. Catalyst characterization

The XRD small angle pattern ($0-4^\circ 2\theta$) of the calcined SBA-15 sample is shown in Figure 1. The typical XRD pattern of SBA-15 has three characteristic peaks relative to the (100), (110), and (200) planes at 2θ of 0.96° , 1.6° , and 1.9° . These peaks characterize the two-dimensional hexagonal structure of SBA-15, which is consistent with the previously prepared SBA-15 using TEOS as the silica source [35].

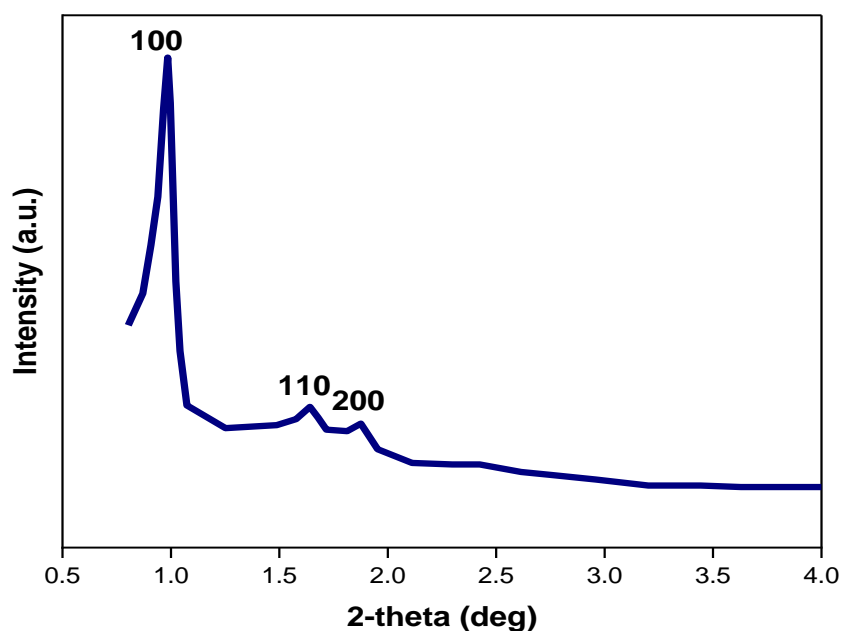


Figure 5-1: XRD pattern of SBA-15

Figure 2 shows the FT-IR spectrum of the calcined SBA-15 sample prepared in this study. The absorption bands of 1082 and 800 cm^{-1} belong to the asymmetric and symmetric extension of the Si-O-Si framework, respectively. The strong band at 3456 cm^{-1} and the weak

band at 965 cm^{-1} represent, the stretching and bending vibrations of Si-OH respectively [35,36]. The presence of small absorption peaks corresponding to the C-H stretching mode (2852 and 2926 cm^{-1}) and bending mode (1384 cm^{-1}) of the tri-block copolymer was also observed [37]. The band at 1636 cm^{-1} is assigned to the stretching vibration of the carbonyl group (C=O) due to the presence of a small amount of surfactant in the sample after calcination.

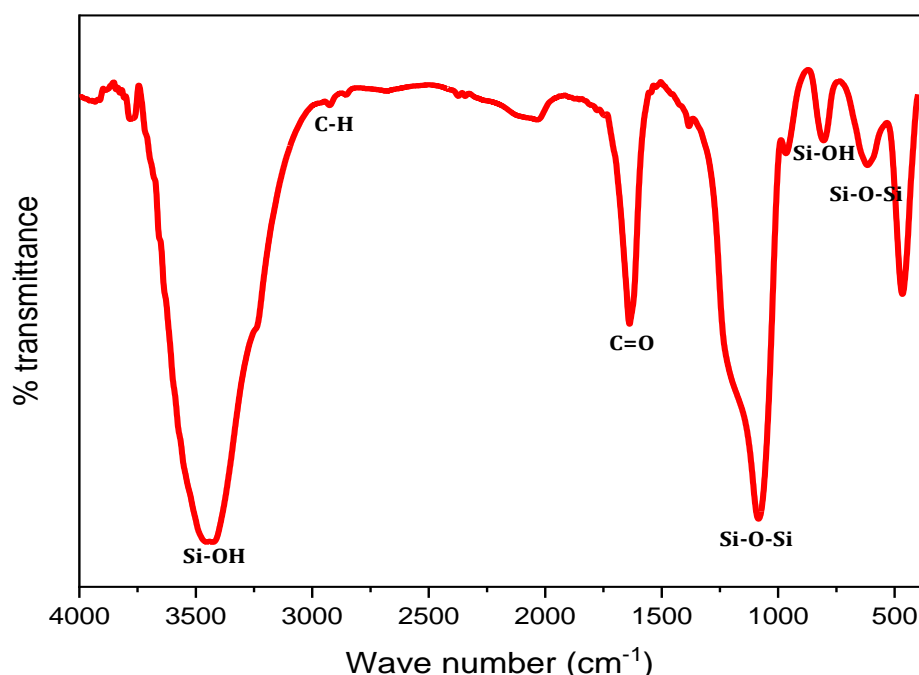


Figure 5-2: FT-IR spectra of SBA-15

Table 2 lays out the specific surface area (BET), and average pore size (V total) of the SBA-15 and all of the prepared catalysts. We can notice a slight decrease ($\approx 5\%$, and $\approx 9\%$) of the specific surface area of SBA-15 after the co-impregnation of Pd-Cu and Pt-Cu metals respectively, while a slight increase ($\approx 4\%$) was observed in the case of Pd-Sn metals. These slight specific changes are caused by the metals impregnation [38]. In addition, figure 3 shows the results of nitrogen adsorption-desorption analysis for SBA-15, 1Pd-1Cu/SBA-15 and 1Pt-1Cu/SBA-15. All samples revealed type-IV isotherms with an H1 hysteresis loop at relative pressures (p/p_0) of 0.7 to 1, confirming the presence of cylindrical mesoporous

channels [39] and showings uniform pore structure that remains even after metals loading [40].

Table 5-2: BET properties of SBA-15 before and after co-impregnation of metals.

Sample	Reduction temperature	BET surface area (m²/g)	V_{total} (cm³/g)
SBA-15	-----	699	0.985
4Pd-1Cu/SBA-15	100 °C	686	1.09
1Pd-1Cu/SBA-15	200 °C	684	1.07
1Pt-1Cu/SBA-15	100 °C	673	1.03
1Pd-1Sn/SBA-15	100 °C	710	1.018

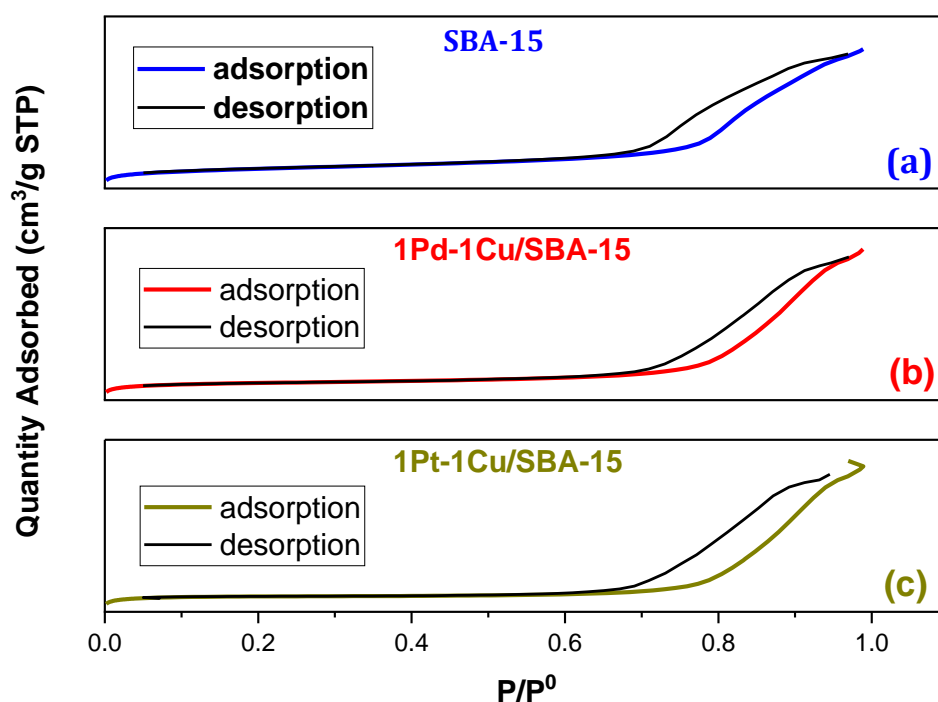


Figure 5-3: Nitrogen adsorption-desorption isotherm of: (a) SBA-15; (b) 1Pd-1Cu/SBA-15; (c) 1Pt-1Cu/SBA-15

Table 3 summarizes the measured ICP results of active metal loading for catalysts reduced by NaBH_4 or under H_2 at 100 °C and 200 °C. The results show that 4Pd-1Cu/SBA-15 reduced by NaBH_4 and 1Pd-1Cu/SBA-15 reduced at 100 and 200 °C have a measured percentage of both metals close to the nominal values. For 2Pd-0.6Cu/SBA-15 and 1Pd-1Sn/SBA-15, only 1 wt% and 0.87 wt% of Pd are loaded on the support, respectively, while Cu and Sn promoters are not detected (<0.05) in both cases. The difference between nominal percentage and obtained values can be attributed to the interaction between ion metals and the support [41].

Table 5-3: ICP results of the prepared catalysts

Prepared catalysts	Palladium content (wt %)	Copper content (wt %)	Tin content (wt %)
4%Pd-1%Cu/SBA-15 (NaBH ₄)	3.96	0.9	

2%Pd-0.6%Cu/SBA-15 (100 °C)	0.93	<0.05	
1%Pd-1%Sn/ SBA-15 (100 °C)	0.87		<0.05
1%Pd-1%Cu/SBA-15 (100 °C)	1.07	0.93	
1%Pd-1%Cu/SBA-15 (200 °C)	0.85	0.89	

According to FTIR results, SBA-15 is highly hydroxylated which results in a high interaction between copper and oxygen surface groups presents on SBA-15, avoiding the close contact of copper with palladium [42–44]. As a result, active sites could not be completely formed at low reduction temperature (100 °C) on hydroxylated surface [42] so the reduction should be displaced at higher temperatures as observed in the work of Soares et al. [45]. It is important to notice that the reduction of copper oxide is promoted by the presence of Pd [45–47]. Herein we report, the enhancement of active metal loading when 1Pd-1Cu/SBA-15 is reduced at a higher temperature (200 °C).

SEM of SBA-15 and 1Pd-1Cu/ SBA-15 are carried out, and the representative photos are shown in Figure 4. SEM image of SBA-15 show spherical particles of micrometric size whereas the image of Pd-Cu/SBA-15 shows clearly well dispersed nanosized particles on the surface of SBA-15 that are referred to the supported active metals.

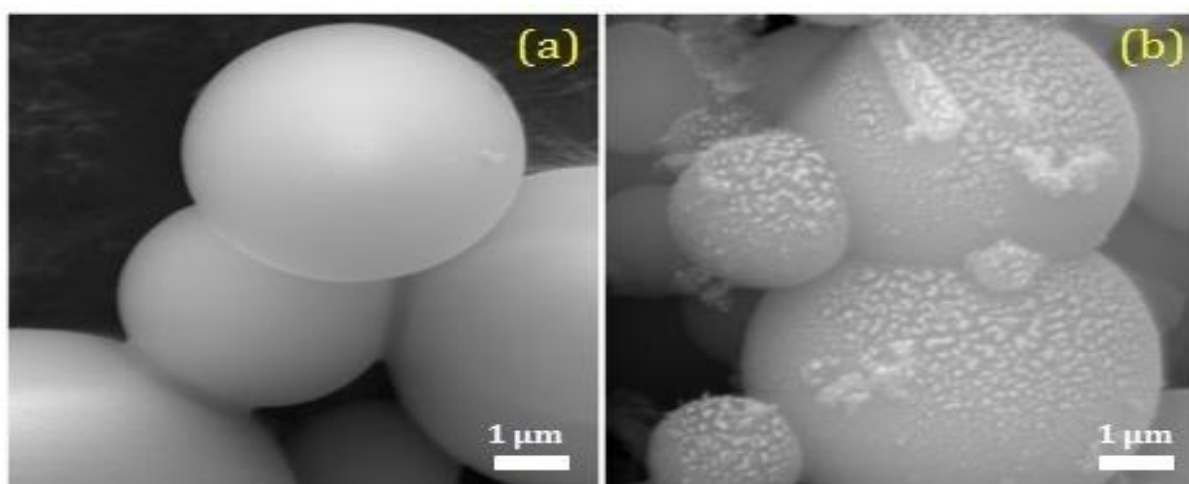


Figure 5-4: Scanning Electron Microscopy (SEM) images: (a) SBA-15; (b) Pd-Cu/ SBA-15.

5.3.2. Catalytic Reduction of nitrate

5.3.2.1. Effect of the reduction method and the temperature

Hydrogen gas, commonly used as a reducing agent in bimetallic catalyst preparation, is a highly flammable gas. In an attempt to find an alternative reducing agent, NaBH₄ was used. The nitrate conversion percent for the two catalysts (4Pd-1Cu/SBA-15), prepared under H₂ (at 100 °C) and NaBH₄ (at 65 °C), is shown in figure 5. The catalyst 4Pd-1Cu/SBA-15 reduced by H₂ converted 81% of nitrate, while the catalyst reduced by NaBH₄ converted only 4.3%. This might be due to the fact that SBA-15 has high amount of hydroxyl groups that interact with copper which decreases the reduction power. Thus, thermal reduction under hydrogen is more effective in reducing precursor metals since H₂ reduces CuO at higher temperatures [42]. To further investigate the effect of the reduction temperature on the activity of the supported SBA-15 catalyst, 1Pd-1Cu/SBA-15 was reduced under H₂ at 100 °C and 200 °C. The results of the nitrate conversion are shown in figure 6. 1Pd-1Cu/SBA-15 reduced at 200 °C shows a very high nitrate conversion (96%) compared to 1Pd-1Cu/SBA-15 reduced at 100 °C (13%). This result can be explained by the fact that changing the reduction temperature can modify the metal-metal and metal-support interactions that affect the catalytic behavior in nitrate reduction experiments [48–51], and according to the TPR results already done, it can be noticed that the reduction range of Pd-Cu metals is closer to 200 °C where CuO formation in the presence of an oxygenated surface requires a higher temperature to be reduced, as previously demonstrated for Pd-Cu and Pt-Cu supported catalysts [48].

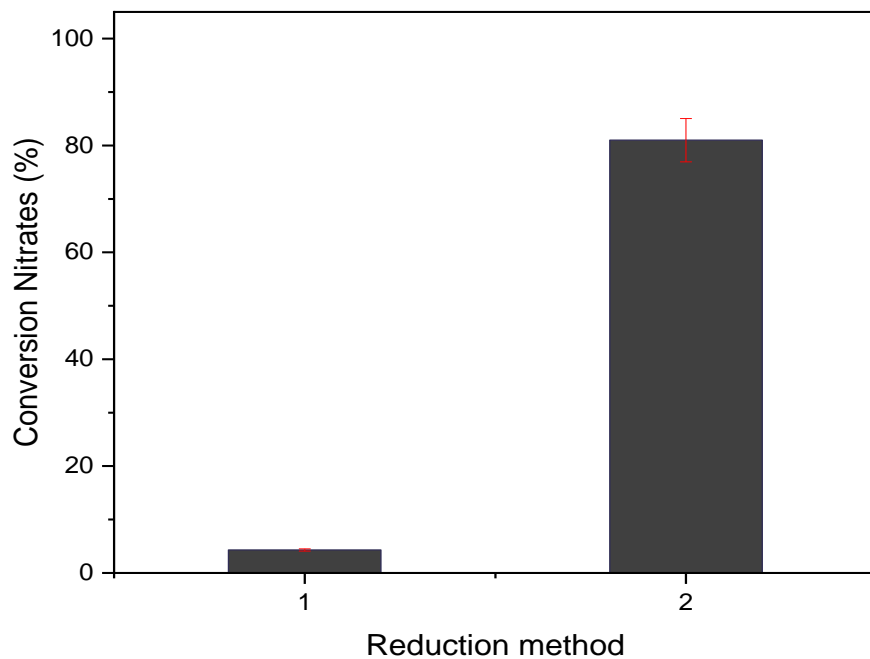


Figure 5-5: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using 4Pd-1Cu as a catalyst reduced by two methods. ($\text{CNO}_3^- = 30 \text{ ppm}$, $\text{C}_{\text{catalyst}} = 0.5 \text{ g/L}$, Absence of CO_2)

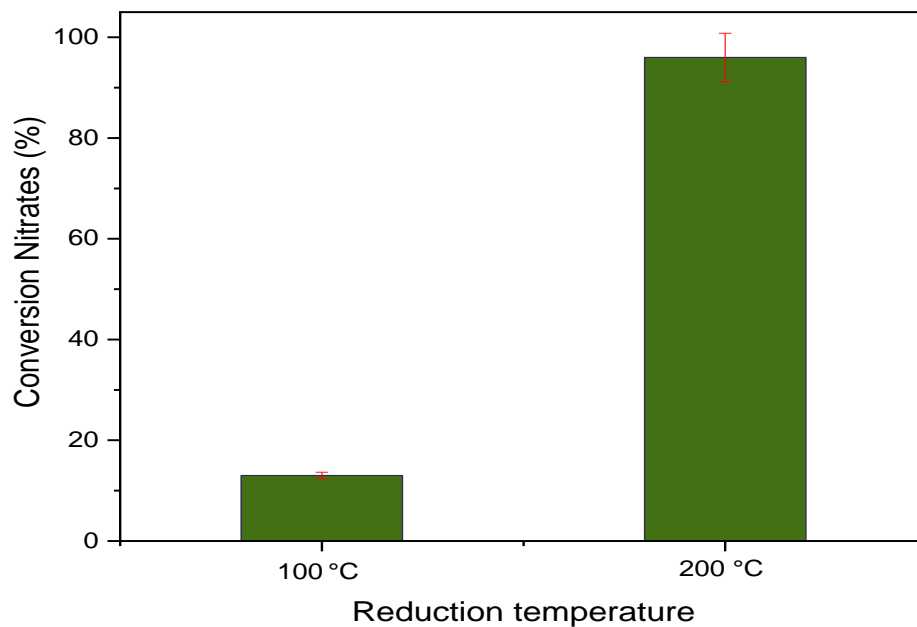


Figure 5-6: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using 1Pd-1Cu/SBA-15 as a catalyst reduced with H_2 one time at 100 °C and the other time at 200 °C. ($\text{CNO}_3^- = 30 \text{ ppm}$, $\text{C}_{\text{catalyst}} = 0.5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=5.5$)

5.3.2.2. Effect of CO₂

Figure 7 shows the effect of CO₂ buffering on the catalytic activity of supported catalyst (4Pd-1Cu/SBA-15) reduced under H₂ at 100°C and investigated after 5h of reaction, other parameters were kept constant: C_{NO₃⁻} = 30 ppm and C_{catalyst} = 0.5 g/L.

The catalyst 4Pd-1Cu/SBA-15 showed 100% conversion at pH 5.5 adjusted with CO₂ buffer. In the absence of CO₂, the nitrate conversion significantly decreased to 81% and pH increased from 6.5 to 8 by the end of the reaction.

The basic medium might have a negative effect on the nitrate conversion due the anionic generated groups which repels ion nitrates from the support [48]. As such, we have set the pH to 5.5 by supplying CO₂ for the following catalytic tests.

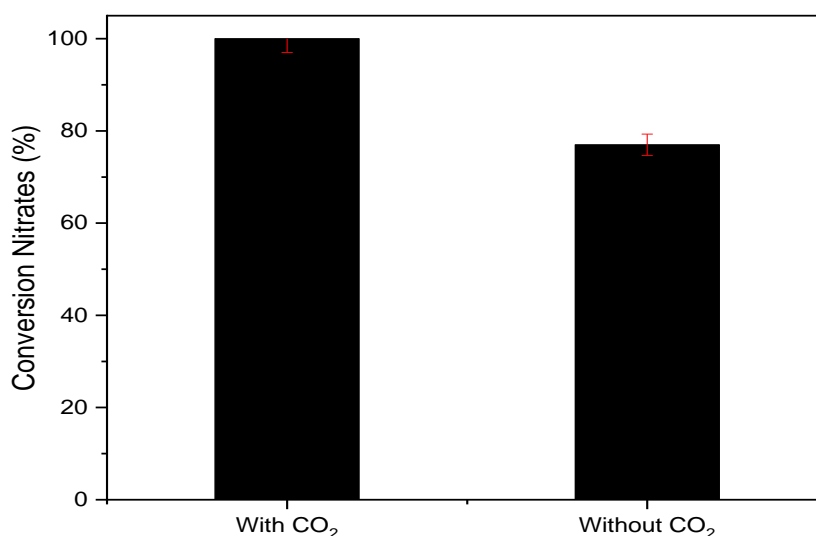


Figure 5-7: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using 4Pd-1Cu reduced with H₂ at 100°C as a catalyst, with CO₂ flow (5.5 pH buffer) and without CO₂ flow. (C_{NO₃⁻} = 30 ppm, C_{catalyst} = 0.5 g/L).

5.3.2.3. Effect of the type of metal-supported on conversion and selectivity

Nitrate reduction by SBA-15 supported catalysts prepared with different noble/promoter metals and ratios (1Pd-1Cu, 1Pt-1Cu, 1Pd-1Sn, 2Pd-0.6Cu, and 4Pd-1Cu) is shown in figure

8. Catalyst 1Pt-1Cu/SBA-15 exhibited a total conversion of nitrates (100%) after 5h of reaction while this conversion did not exceed 13% and 6.3% after 5h for 1Pd-1Cu/SBA-15 and 1Pd-1Sn/SBA-15 catalysts respectively. However, as the weight ratio of Pd was increased by a factor of 2 and 4 the conversion was enhanced vastly. Where 4Pd-1Cu/SBA-15 and 2Pd-0.6Cu/SBA-15 showed a 100% and 52% conversion respectively, compared to 13% for 1Pd-1Cu/SBA-15. Thus, the optimum Pd:Cu ratio for efficient nitrate conversion is 4:1. Such a result was also observed by Hörold et al. but with other supports [10]. The improved catalytic activity might be caused by the increase in metal loading inside the pores [50]. The selectivity towards nitrate, nitrite, and ammonium is studied for the catalyst that showed almost complete conversion of nitrate after 5h of reaction (4Pd-1Cu/SBA-15-100 °C, 1Pd-1Cu/SBA-15-200 °C, and 1Pt-1Cu/SBA-15-100 °C). Table 4 shows that the selectivity of Pd:Cu bimetallic catalysts towards nitrogen is very high and the selectivity towards ammonium is very low. While the Pt-Cu bimetallic catalyst has lower selectivity towards nitrogen (80%) due to nitrite and ammonium formation, these results are repeated in previous works as in the works of Soares et al. [48,52], and Zhao et al. [27] for example where the selectivity towards nitrogen is decreased in the case of Pt-Cu/AC, Pt-Cu/CNT and Pt-Cu/Al comparing it with that in the case of Pd-Cu/AC, Pd-Cu/CNT and Pd-Cu/Al respectively. We can conclude that 4Pd-1Cu-100 °C and 1Pd-1Cu-200 °C are the optimized catalysts with SBA-15 support for nitrate removal from water in terms of catalytic activity and selectivity to nitrogen at the same time, which is rarely found in previous studied supports.

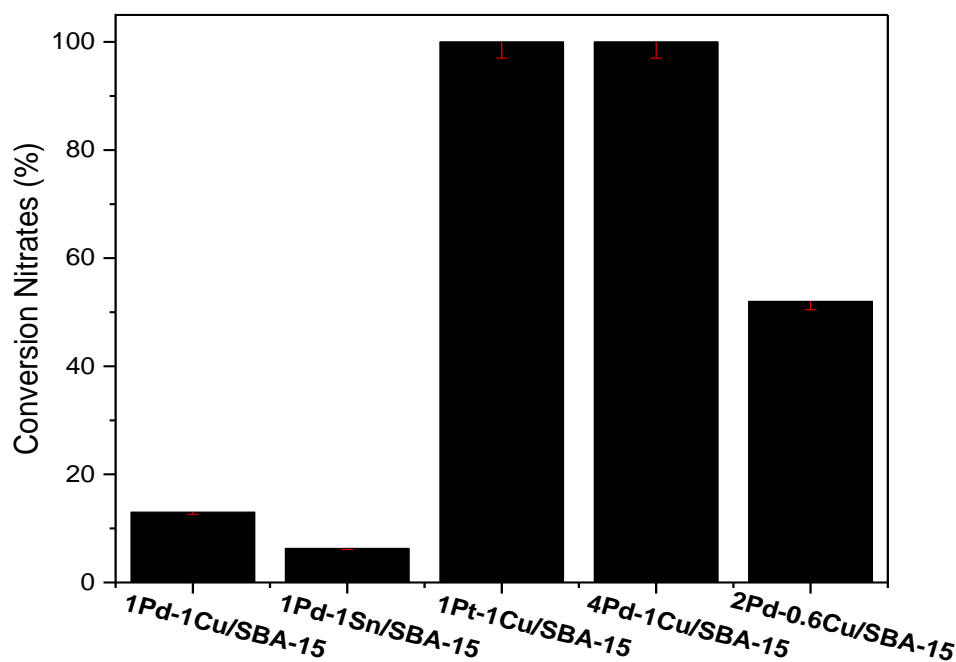


Figure 5-8: Nitrates conversion (%) analyzed by UV-Vis after 5 h of catalytic reduction using the supported catalysts: 1Pd-1Cu/SBA-15, 1Pd-1Sn/SBA-15, 1Pt-1Cu/SBA-15, 4Pd-1Cu/SBA-15, and 2Pd-0.6Cu/SBA-15 reduced with H₂ at 100°C. (C_{NO₃⁻} = 30 ppm, C_{catalyst} = 0.5 g/L).

Table 5-4: Nitrate conversions (X_{NO₃⁻}) and nitrite, ammonium and nitrogen selectivities (S_{NO₂⁻}, S_{NH₄⁺}, S_{N₂}) of the prepared supported catalysts after 5 h of reaction with CO₂ flow (fixed pH=5.5).

t=300 min				
Catalyst	X _{NO₃⁻}	S _{NO₂⁻}	S _{NH₄⁺}	S _{N₂}
4Pd-1Cu/SBA-15	1.00	0.00	0.12	0.88
1Pd-1Cu/SBA-15 (200 °C)	0.96	0.00	0.13	0.87
1Pt-1Cu/SBA-15	1.00	0.00	0.15	0.80

5.4. Conclusions

In this study, experiments were carried out on catalysts supported on SBA-15 with changing parameters to show their effect on the catalytic activity. The obtained results showed that SBA-15 is a suitable support catalyst for the nitrate reduction, where a full nitrate conversion is achieved for 4Pd-1Cu/SBA-15 and 1Pt-1Cu/SBA-15 reduced with H₂ at 100 °C and 1Pd-

1Cu/SBA-15 reduced with H₂ at 200 °C. In general, the catalytic activity and the selectivity towards nitrogen or ammonium depend on the method of preparation, the reduction temperature of catalysts, and the experimental conditions of the nitrate reduction. It was observed that the preparation of catalysts with H₂ at high temperature achieves the formation of active metals and thus improves the efficiency of these supported catalysts in the nitrate conversion. The catalytic activity and the selectivity also depend on the type of metal and the reduction temperature. These parameters affect the metal-support and metal-metal interactions. Nitrogen selectivity is highest for catalysts 4Pd-1Cu/SBA-15 reduced at 100 °C and 1Pd-1Cu/SBA-15 reduced at 200 °C. SBA-15 is a promising catalyst support for nitrate reduction. This opens new possibilities in the development of novel supported catalysts to improve the catalytic activity and nitrogen selectivity in the remediation of nitrate. Further studies on improved nitrate conversion and N₂ selectivity have to be conducted concurrently with tests on catalyst stability. All things considered, testing should be done in natural waters that frequently contains various ions and contaminants that have been shown to provoke deactivation of the catalysts.

References

- (1) Misra, A. K. Climate Change and Challenges of Water and Food Security. *International Journal of Sustainable Built Environment* **2014**, 3 (1), 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2014.04.006>.
- (2) Tyagi, S.; Rawtani, D.; Khatri, N.; Tharmavaram, M. Strategies for Nitrate Removal from Aqueous Environment Using Nanotechnology: A Review. *Journal of Water Process Engineering* **2018**, 21, 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005>.
- (3) Boretti, A.; Rosa, L. Reassessing the Projections of the World Water Development Report. *npj Clean Water* **2019**, 2 (1), 15. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>.
- (4) Martínez, J.; Ortiz, A.; Ortiz, I. State-of-the-Art and Perspectives of the Catalytic and Electrocatalytic Reduction of Aqueous Nitrates. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 207, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.016>.
- (5) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating First Addendum*, 4th ed + 1st add.; World Health Organization: Geneva, 2017.
- (6) Fan, A. M.; Steinberg, V. E. Health Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water: An Update on Methemoglobinemia Occurrence and Reproductive and Developmental Toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **1996**, 23 (1), 35–43. <https://doi.org/10.1006/rtp.1996.0006>.
- (7) Gray, N. F. *Drinking Water Quality*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge ; New York, 2008.
- (8) Rezvani, F.; Sarrafzadeh, M.-H.; Ebrahimi, S.; Oh, H.-M. Nitrate Removal from Drinking Water with a Focus on Biological Methods: A Review. *Environ Sci Pollut Res* **2019**, 26 (2), 1124–1141. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9185-0>.
- (9) Kapoor, A.; Viraraghavan, T. Nitrate Removal From Drinking Water—Review. *Journal of Environmental Engineering* **1997**, 123 (4), 371–380. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:4\(371\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:4(371)).
- (10) Hörold, S.; Vorlop, K.-D.; Tacke, T.; Sell, M. Development of Catalysts for a Selective Nitrate and Nitrite Removal from Drinking Water. *Catalysis Today* **1993**, 17 (1–2), 21–30. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80004-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80004-K).
- (11) Huang, C.-P.; Wang, H.-W.; Chiu, P.-C. Nitrate Reduction by Metallic Iron. *Water Research* **1998**, 32 (8), 2257–2264. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00464-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00464-8).

(12) Mellor, R. B.; Ronnenberg, J.; Campbell, W. H.; Diekmann, S. Reduction of Nitrate and Nitrite in Water by Immobilized Enzymes. *Nature* **1992**, 355 (6362), 717–719. <https://doi.org/10.1038/355717a0>.

(13) Pintar, A. Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions in Fixed-Bed Reactors. *Catalysis Today* **1999**, 53 (1), 35–50. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00101-7).

(14) K.D. Vorlop; T. Tacke. 1st Steps towards Noble-Metal Catalyzed Removal of Nitrate and Nitrite from Drinking-Water. *Chem. Ing. Tech.* **1989**, 61, 836–837.

(15) Chen, Y.-X.; Zhang, Y.; Chen, G.-H. Appropriate Conditions or Maximizing Catalytic Reduction Efficiency of Nitrate into Nitrogen Gas in Groundwater. *Water Res* **2003**, 37 (10), 2489–2495. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00028-9).

(16) Neyertz, C.; Marchesini, F. A.; Boix, A.; Miró, E.; Querini, C. A. Catalytic Reduction of Nitrate in Water: Promoted Palladium Catalysts Supported in Resin. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 372 (1), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.001>.

(17) Gao, W.; Guan, N.; Chen, J.; Guan, X.; Jin, R.; Zeng, H.; Liu, Z.; Zhang, F. Titania Supported Pd-Cu Bimetallic Catalyst for the Reduction of Nitrate in Drinking Water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 46 (2), 341–351. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00226-1).

(18) Santos, A. S. G. G.; Restivo, J.; Orge, C. A.; Pereira, M. F. R.; Soares, O. S. G. P. Nitrate Catalytic Reduction over Bimetallic Catalysts: Catalyst Optimization. *C* **2020**, 6 (4), 78. <https://doi.org/10.3390/c6040078>.

(19) Yoshinaga, Y.; Akita, T.; Mikami, I.; Okuhara, T. Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon. *Journal of Catalysis* **2002**, 207 (1), 37–45. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3529>.

(20) Mendow, G.; Marchesini, F. A.; Miró, E. E.; Querini, C. A. Evaluation of Pd–In Supported Catalysts for Water Nitrate Abatement in a Fixed-Bed Continuous Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (4), 1911–1920. <https://doi.org/10.1021/ie102080w>.

(21) Garron, A.; Lázár, K.; Epron, F. Effect of the Support on Tin Distribution in Pd–Sn/Al₂O₃ and Pd–Sn/SiO₂ Catalysts for Application in Water Denitration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 59 (1–2), 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.01.002>.

(22) Marchesini, F. A.; Picard, N.; Miró, E. E. Study of the Interactions of Pd,In with SiO₂ and Al₂O₃ Mixed Supports as Catalysts for the Hydrogenation of Nitrates in Water. *Catalysis Communications* **2012**, 21, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.01.015>.

(23) Garron, A.; Epron, F. Use of Formic Acid as Reducing Agent for Application in Catalytic Reduction of Nitrate in Water. *Water Research* **2005**, *39* (13), 3073–3081. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.012>.

(24) Trawczyński, J.; Gheek, P.; Okal, J.; Zawadzki, M.; Gomez, M. J. I. Reduction of Nitrate on Active Carbon Supported Pd-Cu Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *409–410*, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.020>.

(25) Maia, M. P.; Rodrigues, M. A.; Passos, F. B. Nitrate Catalytic Reduction in Water Using Niobia Supported Palladium–Copper Catalysts. *Catalysis Today* **2007**, *123* (1–4), 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.051>.

(26) Constantinou, C. L.; Costa, C. N.; Efstathiou, A. M. The Remarkable Effect of Oxygen on the N₂ Selectivity of Water Catalytic Denitrification by Hydrogen. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (3), 950–956. <https://doi.org/10.1021/es061392y>.

(27) Zhao, W.; Zhu, X.; Wang, Y.; Ai, Z.; Zhao, D. Catalytic Reduction of Aqueous Nitrates by Metal Supported Catalysts on Al Particles. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *254*, 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.144>.

(28) Epron, F.; Gauthard, F.; Barbier, J. Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst. *Journal of Catalysis* **2002**, *206* (2), 363–367. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3498>.

(29) Vunain, E.; Malgas-Enus, R.; Jalama, K.; Meijboom, R. The Effect of Recrystallization Time on Pore Size and Surface Area of Mesoporous SBA-15. *J Sol-Gel Sci Technol* **2013**, *68* (2), 270–277. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3163-x>.

(30) Li, C.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wan, H. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in SBA-15. *Catal Lett* **2008**, *120* (1–2), 126–136. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9263-x>.

(31) Soares, O. S. G. P.; Fan, X.; Órfão, J. J. M.; Lapkin, A. A.; Pereira, M. F. R. Kinetic Modeling of Nitrate Reduction Catalyzed by Pd–Cu Supported on Carbon Nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (13), 4854–4860. <https://doi.org/10.1021/ie202957v>.

(32) Soares, O. Nitrate Removal by Catalytic Reduction with Hydrogen, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.

(33) Monteiro, M. I. C.; Ferreira, F. N.; de Oliveira, N. M. M.; Ávila, A. K. Simplified Version of the Sodium Salicylate Method for Analysis of Nitrate in Drinking Waters. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *477* (1), 125–129. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01395-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01395-8).

-
- (34) Ngo, T. T.; Phan, A. P. H.; Yam, C. F.; Lenhoff, H. M. Interference in Determination of Ammonia with the Hypochlorite-Alkaline Phenol Method of Berthelot. *Anal. Chem.* **1982**, *54* (1), 46–49. <https://doi.org/10.1021/ac00238a015>.
- (35) Li, C.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wan, H. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in SBA-15. *Catal Lett* **2008**, *120* (1–2), 126–136. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9263-x>.
- (36) Kokunešoski, M.; Gulicovski, J.; Matović, B.; Logar, M.; Milonjić, S. K.; Babić, B. Synthesis and Surface Characterization of Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *124* (2–3), 1248–1252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.066>.
- (37) Burneau, A.; Barres, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C. Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 2. Characterization by Infrared Spectroscopy of the Interactions with Water. *Langmuir* **1990**, *6* (8), 1364–1372. <https://doi.org/10.1021/la00098a008>.
- (38) Min-Sung, K.; Lee, Myung Suk; Lee, Kwan-Young. Catalytic Nitrate Reduction in Water over Mesoporous Silica Supported Pd-Cu Catalysts. *Clean Technology* **2013**, *19* (1), 65–72. <https://doi.org/10.7464/KSCT.2013.19.1.065>.
- (39) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- (40) Matei, D.; Doicin, B.; Cursaru, D. Pd/SBA-15 Mesoporous Catalyst for Ethanol Steam Reforming. A Neural Network Approach. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **2016**, *11*, 443–451.
- (41) Moriau, L.; Bele, M.; Vizintin, A.; Ruiz-Zepeda, F.; Petek, U.; Jovanovic, P.; Šala, M.; Gaberscek, M.; Hodnik, N. Synthesis and Advanced Electrochemical Characterization of Multifunctional Electrocatalytic Composite for Unitized Regenerative Fuel Cell. *ACS Catalysis* **2019**, *2019*. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03385>.
- (42) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Ruiz-Martínez, J.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Pereira, M. F. R. Pd–Cu/AC and Pt–Cu/AC Catalysts for Nitrate Reduction with Hydrogen: Influence of Calcination and Reduction Temperatures. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *165* (1), 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.065>.
- (43) *Effect of Activated Carbon Surface Oxygen- and/or Nitrogen-Containing Groups on Adsorption of Copper(II) Ions from Aqueous Solution* | *Langmuir*. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la9815704> (accessed 2022-09-14).

-
- (44) *Selective Separation of Pd(II), Rh(III), and Ru(III) Ions from a Mixed Chloride Solution Using Activated Carbon Pellets: Separation Science and Technology: Vol 35, No 9.* <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-100100226> (accessed 2022-09-14).
- (45) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Nitrate Reduction in Water Catalysed by Pd–Cu on Different Supports. *Desalination* **2011**, 279 (1–3), 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.037>.
- (46) Batista, J.; Pintar, A.; Mandrino, D.; Jenko, M.; Martin, V. XPS and TPR Examinations of γ -Alumina-Supported Pd–Cu Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 206 (1), 113–124. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00589-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00589-5).
- (47) Mendez, C. M.; Olivero, H.; Damiani, D. E.; Volpe, M. A. On the Role of Pd β -Hydride in the Reduction of Nitrate over Pd Based Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 84 (1–2), 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.019>.
- (48) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Pd–Cu and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (16), 7183–7192. <https://doi.org/10.1021/ie1001907>.
- (49) Sepúlveda-Escribano, A.; Coloma, F.; Rodríguez-Reinoso, F. Platinum Catalysts Supported on Carbon Blacks with Different Surface Chemical Properties. *Applied Catalysis A: General* **1998**, 173 (2), 247–257. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00183-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00183-5).
- (50) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry* **1982**, 54 (11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- (51) Parida, K. M.; Rath, D. Structural Properties and Catalytic Oxidation of Benzene to Phenol over CuO-Impregnated Mesoporous Silica. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 321 (2), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.054>.
- (52) Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Bimetallic Catalysts Supported on Activated Carbon for the Nitrate Reduction in Water: Optimization of Catalysts Composition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 91 (1–2), 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.013>.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail était l'étude de la réduction catalytique du nitrate dans l'eau avec de l'hydrogène d'une manière systématique, en essayant différents supports. Plusieurs catalyseurs métalliques, leur composition, les conditions de préparation et les supports ont été évalués.

Des charbons actifs, des nanotubes de carbone, des silices mésoporeuses SBA-15, des oxydes métalliques et un composite NTC-TiO₂ ont été évalués comme supports. Plusieurs catalyseurs métalliques ont été préparés, caractérisés et testés dans ce procédé. Deux méthodes de préparation des catalyseurs ont été adaptées :

1. Méthode 1 : Réduction par NaBH₄
2. Méthode 2 : Réduction par traitement thermique sous hydrogène

Le premier objectif de cette thèse était d'étudier l'influence du support sur l'activité de réduction des nitrates dans l'eau afin de sélectionner les supports les plus prometteurs pour un développement ultérieur. En utilisant la méthode de préparation 1, les premiers résultats (chapitre 3) ont montrés que la performance catalytique la plus élevée dans un environnement à pH neutre a été observée en utilisant les NTC comme support, avec une conversion des nitrates jusqu'à 98%. L'effet du pH sur la chimie de surface des catalyseurs s'est avéré avoir une grande influence sur leur activité, les Pd-Cu/NTC montrant une meilleure performance catalytique dans un milieu basique, les Pd-Cu/AC une meilleure performance dans un milieu acide, et les Pd-Cu/Titania une meilleure performance dans un milieu à pH neutre. Ces résultats montrent qu'il est très important de sélectionner le support en fonction des conditions pratiques pour réduire efficacement les ions nitrates dans les solutions aqueuses. Cependant, le même lot de NTC semble être inactif dans la réduction des nitrates deux ans après son ouverture. Les résultats différents sont présentés dans le chapitre 4. Ceci peut être attribué au changement des propriétés de surface du support NTC.

Les effets du type de support, du métal supporté et de la méthode de préparation du catalyseur sur l'activité de réduction des nitrates dans l'eau ont également été étudiés en utilisant des catalyseurs bimétalliques avec différents supports : nanotubes de carbone multi-parois, charbon actif, dioxyde de titane, dioxyde de titane/nanotubes de carbone multi-parois et SBA-15 (Chapitre 5).

Il a été constaté que la méthode 1 est efficace uniquement en utilisant TiO_2 comme support. La surface chimique du support semble avoir un effet sur le pourcentage des métaux actifs surtout celui du métal prometteur déposé sur le support. L'activité catalytique du catalyseur $4\text{Pd}-1\text{Cu}/\text{TiO}_2$ est la plus élevée parmi les différents catalyseurs supportés. La méthode de préparation des catalyseurs avec réduction des catalyseurs à haute température sous dihydrogène, est la meilleure méthode de préparation compte tenu de l'amélioration de l'efficacité des catalyseurs préparés par cette méthode dans la réduction des nitrates. En utilisant la méthode 2, les résultats obtenus ont montrés que le SBA-15 est le meilleur catalyseur supporté pour la réduction des nitrates en termes d'activité catalytique et de sélectivité envers le nitrogène. Malgré la conversion totale des nitrates en utilisant les catalyseurs supportés sur TiO_2 quelle que soit la méthode de réduction (réduction à haute température sous dihydrogène ou même en utilisant le NaBH_4), la haute sélectivité montrée par ces catalyseurs envers le nitrogène est faible ce qui est un grand désavantage car ils résolvent un problème d'une part et créent un plus grand problème en termes de toxicité d'autre part. La sélectivité envers le nitrogène semble être améliorée en présence des catalyseurs supportés sur le composite TiO_2 /Nanotubes de carbone. Les catalyseurs supportés sur les NTC semblent avoir une activité catalytique plus faible que ceux supportés sur TiO_2 et SBA-15 mais améliorée en utilisant la méthode de préparation 2 vue qu'on peut changer la température de réduction pour y augmenter le taux des métaux actifs déposés. Le CA est le moins actif parmi les différents supports. De plus, Il a été observé que la préparation des catalyseurs avec H_2 à haute température permet la formation de métaux actifs et améliore ainsi l'efficacité de ces catalyseurs supportés dans la conversion des nitrates. La fixation du pH par un flux de CO_2 a amélioré l'efficacité des catalyseurs supportés.

La réduction des ions nitrates en milieu aqueux par l'hydrogène en utilisant des catalyseurs bimétalliques supportés par de la silice mésoporeuse SBA-15 a été étudiée. L'effet des conditions de préparation sur l'activité de réduction des nitrates dans l'eau a été évalué.

Les résultats obtenus ont montrés que le SBA-15 est un catalyseur support approprié pour la réduction des nitrates où une conversion complète des nitrates est obtenue pour le $4\text{Pd}-1\text{Cu}/\text{SBA}-15$ et le $1\text{Pt}-1\text{Cu}/\text{SBA}-15$ réduits avec H_2 à 100°C .

L'activité catalytique et la sélectivité envers l'azote ou l'ammonium dépendent de la méthode de préparation, de la température de réduction des catalyseurs et des conditions expérimentales de la réduction des nitrates. Il a été observé que la préparation des catalyseurs

avec H₂ à haute température permet la formation de métaux actifs et améliore ainsi l'efficacité de ces catalyseurs supportés dans la conversion des nitrates. L'activité catalytique et la sélectivité dépendent également du type de métal et de la température de réduction. Ces paramètres affectent les interactions métal-support et métal-métal. La sélectivité de l'azote est la plus élevée pour les catalyseurs 4Pd-1Cu/SBA-15 réduits à 100 °C et 1Pd-1Cu/SBA-15 réduits à 200 °C.

De plus, on a observé que le taux des métaux actifs déposés sur le support diffère parfois des valeurs envisagées. Finalement, on conclut que le taux des métaux déposés sur le support dépend de la méthode de préparation, du type de support, du rapport Métal noble/Métal promoteur et de la température de réduction (en utilisant la méthode 2).

Comme perspectives:

- En adaptant la méthode de préparation des catalyseurs sous hydrogène et à haute température, on va essayer d'optimiser le taux des catalyseurs bimétalliques déposés sur chaque support en changeant la température de réduction afin d'obtenir le même taux déposé sur le support et puis comparer leur activité catalytique.
- Vu que nous avons démontré que la SBA-15 est le meilleur support en terme d'activité catalytique et de sélectivité envers le nitrogène, et vu qu'il n'est étudié qu'une seule fois avant ce travail, on propose de l'examiner d'une façon plus détaillée en changeant différents paramètres (*type des métaux, rapport métal noble/métal promoteur et température de réduction*).
- Tester les catalyseurs dans un environnement réel et évaluer leur activité.
- Étude cinétique pour tous les catalyseurs préparés.
- La dispersion des métaux à la surface du support NTC est un défi d'où on a essayé de l'améliorer en essayant de diminuer le taux des fonctions hydroxyles sur leur surface.
- Optimisation des conditions expérimentales et de préparation dans le cas des catalyseurs supportés sur le composite TiO₂/Nanotubes de carbone afin d'atteindre une meilleure efficacité dans la réduction des nitrates et même dans l'amélioration de la sélectivité envers l'azote que les supports testés seuls.