



**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE**

Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du Diplôme de Master en
2025

Titre:

**Préparation et application des bille composite a base d'un polymère
« Chitosan » a partir de coquilles de crevettes**

Réalisé par :

Sellami Chahrazed

Encadré par :

Mme . Hiba Benamor

Pr. Mohamed Hadji

Année Universitaire

2024-2025

Remerciement

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir accordé le courage et la volonté de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier ma promotrice Dr ., Benamour Hiba, pour m'avoir initié au monde de la recherche, un monde que j'admire profondément.

Je remercie également sincèrement le directeur du département de génie mécanique, Dr Ktefi omar, ainsi que les membres du jury « Mr.HADAD ADEL» « Mr.NEMRI YASSIN» «Mme.MELZI NASSRIN» qui ont accepté d'évaluer mon travail.

J'exprime aussi ma gratitude envers le Laboratoire d'études et de recherche en technologies industrielles (LERTI) du département de génie mécanique de l'Université Saad Dahlab pour son aide dans la réalisation de ce mémoire .

Je remercie mes parents, mes frères, mes amis et ma famille pour leur soutien et pour tous les merveilleux moments passés ensemble.

Dédicaces

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU
De m 'avoir donné la force et le courage de mener
à bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier cet humble travail à :A ma tendre mère et mon
très cher père

a mes frères: omar ,rami et mohamed

A mes amis proches : Aya et Sarah

ملخص

تُميز هذه الدراسة واستخدام السيراميك الثلاثي، بما في ذلك طور MAX، إلى جانب مركبات MXene ثنائية الأبعاد المُصاحبة وحببيات مُركبة قائمة على الكيتوزان الذي تم استخراجه من الكيتين الموجود في قشور الجمبري، لامتصاص صبغة الملايكة الأخضر.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تطوير مادة ماصة جديدة قائمة على الكيتوزان، وهو بوليمر حيوي مُشتق من الموارد البحرية، وتحسين المعايير التجريبية الرئيسية لامتصاص صبغة الملايكة الأخضر.

لذلك، ينقسم هذا العمل إلى قسمين. القسم النظري، المُكوّن من فصل واحد، مُقسّم إلى قسمين. يُخصّص القسم الأول للطبيعة العامة لطور MAX و MXene، بينما يُقدّم القسم الثاني وصفًا عامًا للبوليمر والكيتوزان. أما الفصل الثاني، وهو الجزء التجريبي، فيقدّم المواد المختلفة والطرق التجريبية المُستخدمة في تصنيع حببيات المُركبة القائمة على الكيتوزان و طور MAX و MXene، ويُميز Cr₂AlC و Cr₂C، ويدرس امتصاص صبغة الملايكة الأخضر. يركز الجزء الأخير من الدراسة على التطبيق العملي لهذه المواد، والتي تشمل MAX و MXenes والخزرات المركبة، عن طريق الامتزاز المنقطع. أظهرت تجارب الامتزاز كفاءة ملحوظة لأخضر الملايكة. يوفر نموذج تيمكين وصفًا أكثر دقة، وتتوافق حركية الامتزاز وخطوط تساوي درجة حرارة أخضر الملايكة جيدًا مع نموذجي شبه الدرجة الثانية ونموذج فروندليش. الكلمات المفتاحية: طور max ، ، تخليق، MXen. امتزاز. أخضر الملايكة، خزرات، كيتوزان، بوليمر.

Résumé

Cette étude porte sur la caractérisation et utilisation des céramiques ternaires, notamment la phase MAX, ainsi que les MXènes bidimensionnels associés et les billes composites à base de chitosane, extraits de la chitine présente dans les carapaces de crevettes, pour l'adsorption du vert de malachite.

L'objectif principal de cette étude est de développer un nouvel adsorbant à base de chitosane, un biopolymère issu de ressources marines, et d'optimiser les paramètres expérimentaux clés pour l'adsorption du vert de malachite.

Ce travail est donc divisé en deux parties. La partie théorique, constituée d'un chapitre, est divisée en deux sections. La première est consacrée à la nature générale des phases MAX et MXène, tandis que la seconde fournit une description générale du polymère et du chitosane.

Le deuxième chapitre expose la partie expérimentale, présente les différents matériaux et méthodes expérimentales utilisés pour synthétiser les billes composites à base de chitosane, la phase MAX et MXène, et application ces dernier dans l'adsorption du vert malachite.

La dernière partie de l'étude se concentre sur l'application pratique de ces matériaux, qui incluent le MAX, les MXènes et les billes composites, par adsorption en mode discontinue. Des expériences d'adsorption ont démontré une efficacité significative pour le vert de malachite.

Mots clés : phase MAX, MXenes, synthèse, adsorption. Vert malachite.les bille . chitosan . polymere

Abstract

This study characterizes and utilizes ternary ceramics, including the MAX phase, along with associated two-dimensional MXenes and chitosan-based composite beads extracted from chitin found in shrimp shells, for the adsorption of malachite green.

The main objective of this study is to develop a novel adsorbent based on chitosan, a biopolymer derived from marine resources, and to optimize key experimental parameters for the adsorption of malachite green.

Therefore, this work is divided into two parts. The theoretical part, consisting of one chapter, is divided into two sections. The first is devoted to the general nature of the MAX and MXene phases, while the second provides a general description of the polymer and chitosan. The second chapter, the experimental part, presents the various materials and experimental methods used to synthesize the chitosan-based composite beads and the MAX and MXene phases, characterizes Cr_2C and Cr_2AlC , and studies the adsorption of malachite green. The final part of the study focuses on the practical application of these materials, which include MAX, MXenes, and composite beads, by discontinuous adsorption. Adsorption experiments demonstrated significant efficiency for malachite green. The Temkin model provides a more accurate description, and the adsorption kinetics and isotherms of malachite green agree well with the quasi-second-order and Freundlich models.

Keywords: MAX phase, MXenes, synthesis, adsorption. Malachite green. beads. chitosan. polymer

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre I : les phase MAX et Mxène et Généralités sur les polymeres et le chitosan	2
Partie 01 : les phase MAX et MXene.....	3
Introduction	3
1.La phase MAX :.....	4
1.1 Histoire et découverte :	4
1.2. Structure cristalline des phases MAX :	4
1.2.1 Liaisons atomiques :	5
1.3. Propriétés de la phase MAX :.....	6
1.3.1.Propriétés mécaniques des phases MAX :.....	6
1.3.2Propriété de résistance à l'oxydation :.....	6
1.3.3 Propriétés élastiques des phases MAX :.....	7
1.4 Solutions solides de phases MAX :.....	9
2.La phase MXène:.....	12
2.1.Synthèse des MXènes :	12
2.2 Cr₂CTx Mxène :.....	13
2.3 Propriétés des Mxènes.....	14
2.3.1 Propriétés chimiques :.....	14
2.3.2 Propriétés mécaniques :	15
2.3.3 Propriétés électroniques :	16
2.4 Les Application des Mxènes :	18
2.4.1 Application des Mxènes dans l'environnement :	18
2.4.2 Application des Mxènes dans l'adsorption :	18
Partie 02 : Généralité sur polymere et chitosan et la chitin	20
1. Polymere :	20
1.1Introduction :.....	20

1.2. définition :	20
1.3. Clasification des polymère :	20
1.3.1. Classification sellon l'origine :	20
1.3.2. Classification sellon le comportement Thermique:	21
1.3.3- Classification selon le comportement physique	21
1.4 : Les proprités des polymère :	22
1.4.1 Les propriétés thermiques	22
1.4.2 Les propriétés mécaniques	22
1.4.3 Les propriétés électriques et électro-optiques	22
1.4.4 Propriétés physique et chimique	23
1.5. Domaines d'utilisation des polymères :	23
2. la chitine et le chitosane :	24
Introduction	25
2.1. Définition :	25
2.2. Sources :	25
2.3. Structure chimique	26
2.4. Propriétés du chitosane	27
2.4.1. Degré de désacétylation (DD)	27
2.4.2. Cristallinité :	28
2.4.3. Solubilité :	28
Chapitre 02 :Partie Expérimentale	32
1. Matériel :	33
1.1 Produits chimiques :	33
1.2 Verrerie et les Appareillages :	33
1.3. Matériaux utilisés :	34
1.1. La phase MAX :	34
1.2 .La phase Mxene :	35
1.3. Synthèse du chitosane :	36
1.4. Synthèse Des billes :	38
2. Caractérisation des phases Mxène et MAX :	39
2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	39
3. Adsorption du vert malachite :	39
3.1 Préparation de la courbe d'étalonnage du VM :	40
3.2 Absorption UV-Vis du VM :	40
3.3 La Cinétique d'Adsorption :	40
3.4 . Effet du pH :	41

3.5 Isothermes de sorption :	41
4. Modélisation de l'adsorption:	42
4.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	42
a). Modèle de pseudo-premier ordre	42
b) Pseudo-second ordre :	42
4.2 Modélisation de l'équilibre d'adsorption :	43
a) Isotherme d'adsorption de Langmuir	43
b) Modèle de Freundlich :	43
Chapitre 03 : Résultats et discussion	45
Introduction	46
III.1. Synthèse des phases MAX :	46
III.2 Caractérisation des phases MAX par diffraction des rayons X :	47
III.3 Synthèse du chitosan et des bille composite :	47
III.4 Resultat d'adsorbtion :	48
III.4.1 Effet de temps :	48
III.4.2 Effet de concentration :	49
III.4.3 Effet de pH :	50
III.5 Modélisation d'adsorption :	51
III.5.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption :	51
III.5.2 Modélisation des équilibres d'adsorption :	51
Conclusion générale	52
Rréférences	53

Liste des figures

Figure I. 1 nombre d'articles et de citations sur les phases MAX[17].	4
Figure I.2 (a) Cellules unitaires de phase MAX : (a) 211, (b) 312 et (c) 413 phases. (b) Schémas des plans $\delta 1120P$ dans (A) M2AX ; (B) a-M3AX2 ; (C) b-M3AX2 ; (D) a-M4AX3 ;(E) b-M4AX3 ; (F) g-M4AX3 ; et (G) phases hybrides M5A2X3. Les lignes verticales en pointillé Sont des guides pour l'œil[20].	5
Figure I.3 : vue en coupe transversale de la couche d'oxyde observée par MEB sur l'échantillon Ti3AlC2 SPSe oxydé pendant 1000 h à 1000°C. Cartes EDXS correspondantes Ti, Al, C et O de l'échelle d'oxyde [31].	7
Figure I.4 :Configurations atomiques de plus basse énergie lors de l'intercalation progressive de HF via le bord Ti3AlC2 et de l'extraction de AlF3 : (a) intact et (b) un, (c) deux, (d) trois, (e) quatre, (f) cinq, (g) six et (h) sept complexes MAX intercalés avec HF. Les atomes du bord gauche sont fixes et représentés ici par une zone ombrée. Les boules argentées, bleues, orange, cyan et roses représentent respectivement les atomes de Ti, C, Al, F et H [41].	13
Figure I. 5 :Représentation schématique de la synthèse des nanofeuilles de Cr2CTx [44].	14
Figure I.6 :le processus de gravure de Cr2AlC MAX à Cr2CTx MXene.[45]	14
Figure I.7 :Diagramme schématique représentant la co-intercalation réversible de H2O dans les MXènes Ti3C2Tx ayant un cation A intercalé (noté A-Ti3C2Tx)[46].	15
Figure I. 8 :Structure chimique de la chitine	27
Figure I.9 :Structure chimique du chitosane. . [87].	27
Figure II. 10 :Étape utilisée dans la synthèse des phases MAX. (a) Poudre compacte de phases MAX, (b) Poudre compacte encapsulée avec du sel KCl, (c) Lit de sel dans un creuset cylindrique en alumine,	34
Figure II.11 :Vue schématique de la synthèse MAX par le procédé de synthèse blindée par sel fondu « MS3 » utilisant KCl	35
Figure II.12 :Shéma de Prétraitement des carapaces .	36
Figure II.13 :Déminéralisation des carapaces de crevettes par HCL 3.85 %.	36
Figure II.14 :Déprotéinisation des carapaces de crevettes par NaOH 3.85%	37
Figure II.15 :Les étape de Décoloration par (KMnO4) et (H2C2O4)	37
Figure II.16 :Déacétylation de la chitine par NaOH 50.05% et obtention du chitosane.	38
Figure II.17 :les bille de chitosan.	39
Figure II. 18 : Structure du vert malachite utilisé .	40
Figure III.19 :Photographies numériques montrant (a: échantillon de Cr2AlC prélevé dans le four avec du sel KCl, (b: l'échantillon de Cr2AlC après élimination du sel.	46
Figure III.20 :Diagrammes DRX du MAX (Cr2AlC) et de son MXene (Cr2CTx).	47
Figure III.21 : Le chitosane obtenu.	48
Figure III.22 :Photographie numérique des bille composite a base de chitosane	48
Figure III.23 : Effet du temps sur l'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les bille composite	49
Figure III.24 :Effet du concentration sur l'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les bille composite	50
Figure III.25 : Effet du pH sur l'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les bille composite	50
Figure III.26 : Modélisation des cinétiques d 'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les billes composite	51
Figure III.27 :Modélisation des isotherms d 'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les billes composite	52

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés élastiques des phases MAX[32].....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau I.2: phases MAX à site unique en solution solide qui ont été synthétisées expérimentalement[18].....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau I.3: Les domaines d'application des polymères.	23
Tableau I.4 : Sources potentielles de la chitine. [85].	26
Tableau I.5: Applications du chitosane[85]	30
Tableau II.6: Verrerie et les Appareillages utiliser	33

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X

VM : vert malachite

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

Introduction Générale

Les polymères naturels jouent aujourd'hui un rôle essentiel dans le développement de matériaux écologiques, multifonctionnels et durables. Parmi eux, le chitosane occupe une place particulière en raison de ses nombreuses propriétés physico-chimiques et de sa disponibilité à partir de ressources marines. Le chitosane est un polymère biodégradable, biocompatible, non toxique, et doté d'une forte capacité de complexation avec divers polluants. Sa structure chimique linéaire permet également de le transformer facilement en différentes formes – films, gels, fibres ou billes – selon les besoins d'application. Les carapaces de crevettes ont servi de source pour la synthèse du chitosane après une succession de plusieurs étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation suivies d'un blanchiment. Ces traitements ont conduit à l'extraction de la chitine, laquelle est transformée par voie chimique en chitosane, après une réaction de désacétylation par une solution d'hydroxyde de sodium concentrée. Afin d'améliorer les propriétés du chitosane et d'élargir ses applications, ce dernier a été modifié pour former des billes composites (chitosane)

En parallèle, les matériaux avancés comme les phases MAX et les MXènes, récemment découverts, possèdent des caractéristiques exceptionnelles en termes de surface spécifique, conductivité et stabilité chimique. Leur combinaison avec le chitosane permet d'envisager la création de billes composites innovantes, capables de capturer efficacement les polluants dans les eaux usées..

Cette étude a nécessité l'utilisation d'une technique : la spectroscopie UV-Visible. Par conséquent, ce manuscrit est divisé en deux parties. La partie théorique, constituée d'un chapitre, est divisée en deux sections.

La première est consacrée à la nature générale des phases MAX et MXène, tandis que la seconde fournit une description générale du polymère et du chitosane.

Le deuxième chapitre est la partie expérimentale présente les différents matériaux et méthodes expérimentales utilisés pour synthétiser les billes composites à base de chitosane et la phase MAX et MXène, caractérise Cr_2C et Cr_2AlC , et étudie l'adsorption du vert malachite.

La dernière partie de l'étude se concentre sur l'application pratique de ces matériaux, qui incluent le MAX, les MXènes et les billes composites, par adsorption discontinue.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude .

Chapitre I : les phases MAX et Mxéne et Généralités sur les polymères et le chitosan .

Partie 01 : les phase MAX et MXene.

Introduction

Dans les années 1960, l'équipe de recherche dirigée par Jeitschko et Nowotny a dévoilé une variété de nouvelles phases contenant de l'azote (N), du carbone (C) et du bore (B). Ces phases, appelées « phases H » ou « phases HÄGG »[1,2], étaient passées inaperçues jusqu'à ce que Barsoum, de l'Université Drexel, en révèle les caractéristiques distinctives, plus tard appelées « phases MAX »[3,4]. Les phases MAX fonctionnent comme des matériaux qui combinent la frontière entre les céramiques et les métaux. Elles sont constituées de carbures ou de nitrures ternaires, disposés en structures nanolamellaires, caractérisées par la formule chimique générale $M_{n+1}AX_n$. Dans ce cas, M représente un métal de transition, A un élément du groupe IIIA ou IVA du tableau périodique, et X représente le carbone (C) ou l'azote (N). À l'instar des métaux, elles sont usinables et excellents conducteurs de chaleur et d'électricité. Ces phases présentent également des caractéristiques réfractaires, une grande rigidité et une résistance à l'oxydation. Leur combinaison d'attributs ioniques et covalents les classe parmi les céramiques[5].

Parmi les phases MAX, le carbure ternaire Cr_2AlC est un exemple notable. Ce matériau présente une combinaison de propriétés remarquables. Il présente une résistance élevée tout en conservant une certaine ductilité. Il est également un excellent conducteur électrique et thermique. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, ainsi qu'à son activité photocatalytique remarquable et à sa résilience aux chocs thermiques, il convient parfaitement aux applications à haute température et aux environnements agressifs[6–7]. Sa facilité d'usinage le distingue des céramiques conventionnelles.

Les MXènes, une famille de carbures et de carbonitrures de métaux de transition bidimensionnels (2D) préparés à partir de précurseurs de phase MAX par gravure sélective de l'élément du site A[8], Aujourd'hui, après une décennie de leur découverte, les MXènes ont été appliqués dans différents domaines, notamment le stockage d'énergie, la catalyse[9], la détection[9] et l'adsorption des polluants [10,11] Les MXènes ont de nombreuses propriétés exceptionnelles, notamment la forme 2D, la charge hautement négative et l'abondance des groupes d'activation.

1. La phase MAX :

1.1 Histoire et découverte :

Les phases MAX sont divisées en deux chapitres. Le premier chapitre se déroule dans les années 1960, lorsque Jeitchko et Nowotny ont synthétisé de nouvelles phases ternaires appelées phases Hagg ou H [12,13]. Cependant, elles n'ont pas reçu suffisamment d'attention de la part de la communauté scientifique de l'époque. Le premier rapport sur les phases H date de 1993, lorsqu'un groupe polonais a identifié des similitudes entre Ti_3SiC_2 et les métaux [14]. C'est lorsqu'un groupe de l'Université Drexel, aux États-Unis, le Pr. M.W. Barsoum et ses collègues (1997), ont démontré le grand potentiel de ces phases qu'un regain d'intérêt a été suscité [15 ,16]. Depuis lors, le terme « phases MAX » est apparu dans plus de 400 000 publications scientifiques.

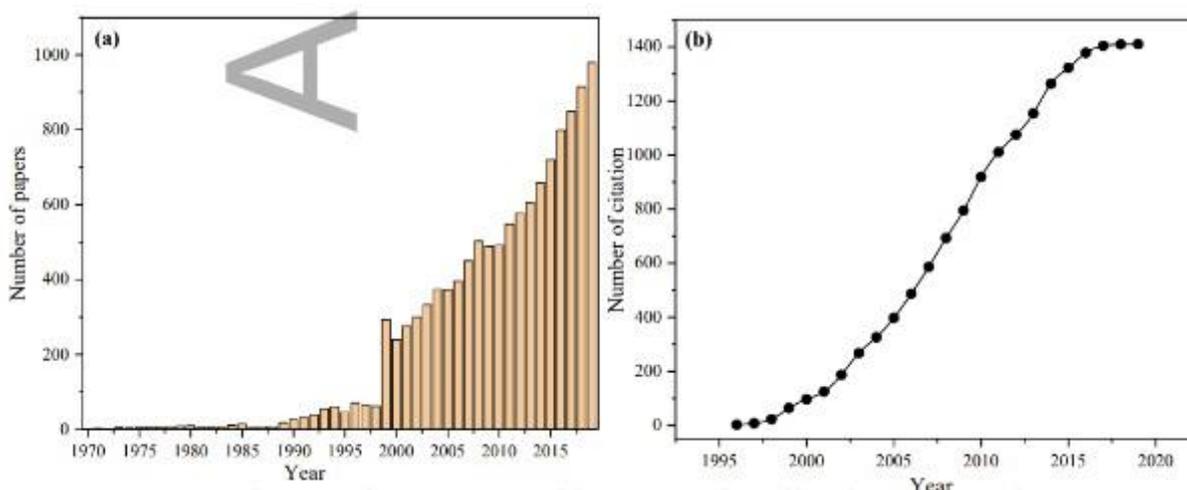


Figure I. 1 nombre d'articles et de citations sur les phases MAX[17].

1.2. Structure cristalline des phases MAX :

Les phases $M_{n+1}AX_n$ sont des matériaux lamellaires à structure cristalline hexagonale au sein du groupe d'espace $P63/mmc$. La figure I.2 illustre les trois structures possibles des phases MAX où $n = 1, 2$ ou 3 . Les atomes de l'élément M (en rouge) forment des groupes octaédriques de M_6X , dont le centre est occupé par les atomes X. Ces groupes sont séparés

par une monocouche d'élément A. L'empilement de ces couches constitue leur structure lamellaire, comme le montre la figure I.2b [18,19].

1.2.1 Liaisons atomiques :

Les phases MAX présentent trois types de liaisons atomiques : covalentes, ioniques et métalliques. La différence de structure, de densité et de liaisons influence certaines propriétés telles que la rigidité, la conductivité électrique et thermique, la dureté, la résistance à la corrosion, etc.

- Liaisons covalentes : il s'agit de la liaison la plus forte de la structure cristalline des phases MAX, entre les éléments M et X.
- Liaisons ioniques : comme pour le carbure et le nitrure de titane, il a été démontré qu'il est impossible de trouver une céramique ne possédant que des liaisons covalentes. M-X pourrait également être ionique. Cependant, dans de nombreux rapports physiques, M-A est toujours considéré comme la source principale de liaisons ioniques dans les phases MAX. Il convient de noter que les liaisons M-A sont trente-trois fois plus faibles que les liaisons covalentes M-X. Ces liaisons font des phases MAX des matériaux hautement anisotropes.
- Liaisons métalliques : la liaison M-M représente des liaisons métalliques qui confèrent aux phases MAX leurs propriétés électriques et thermiques [18,19].

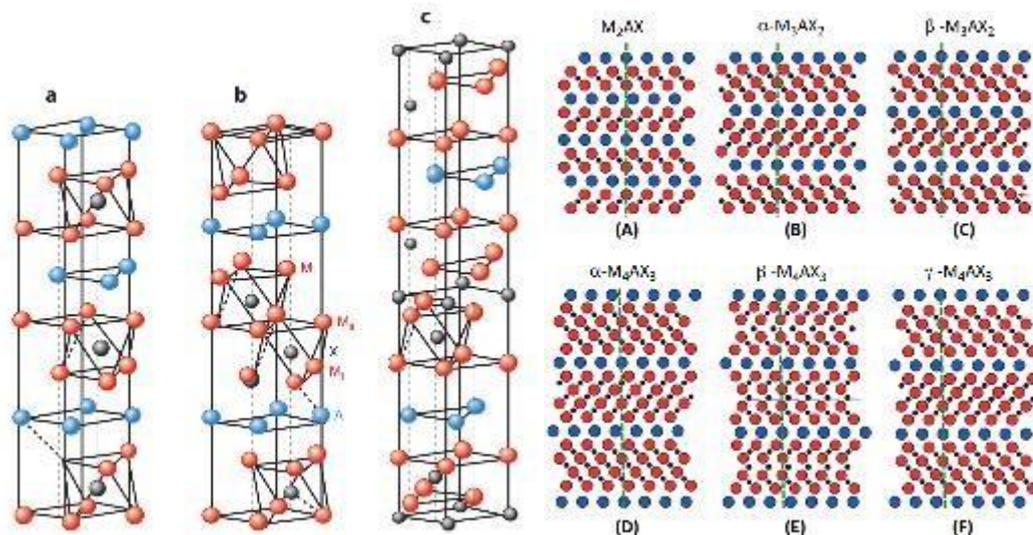


Figure I.2 (a) Cellules unitaires de phase MAX : (a) 211, (b) 312 et (c) 413 phases. (b) Schémas des plans $\delta 1120P$ dans (A) M₂AX ; (B) α-M₃AX₂ ; (C) β-M₃AX₂ ; (D) α-M₄AX₃ ;(E) β-M₄AX₃ ; (F) γ-M₄AX₃ ; et (G) phases hybrides M₅A₂X₃. Les lignes verticales en pointillé Sont des guides pour l'œil[20].

1.3. Propriétés de la phase MAX :

1.3.1. Propriétés mécaniques des phases MAX :

Les phases MAX sont connues pour leur combinaison unique de propriétés mécaniques.[21,22–23] La plupart des phases MAX sont élastiquement assez rigides grâce à leur forte liaison covalente, et leur masse volumique est relativement faible, comprise entre 4,1 et 5 g/cm³[24]. Il en résulte des valeurs de rigidité spécifique élevées, calculées comme le module de Young divisé par la masse volumique. Par exemple, la rigidité spécifique de la phase MAX Ti₂AlC est légèrement inférieure à celle des céramiques Si₃N₄ et environ trois fois supérieure à celle du métal Ti[24].

Il convient de noter que la plupart des phases MAX ont une masse volumique relativement faible, à l'exception des phases MAX contenant du Ta, qui présentent des masses volumiques plus élevées [25]. En termes de dureté, les phases MAX sont considérées comme « molles » par rapport aux autres céramiques, avec des valeurs de dureté comprises entre 2 et 5 GPa[26]. Le module de Young des phases MAX varie de 282 Gpa à 340 Gpa, ce qui se situe entre les céramiques, mais beaucoup plus élevé que la plupart des métaux et alliages[27]. La résistance à la flexion des phases MAX est relativement faible par rapport aux autres céramiques structurales, allant de 260 à 480 Mpa, mais elles présentent généralement une bonne résistance à la propagation des fissures et des valeurs de ténacité à la rupture élevées de 5,7 à 7,7 Mpa·m², comparables à celles des céramiques structurales Si₃N₄ à microstructure imbriquée[24].

1.3.2 Propriété de résistance à l'oxydation :

La résistance à l'oxydation à haute température des phases MAX contenant de l'aluminium, telles que Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, V₂AlC et Cr₂AlC, est attribuée à la diffusion d'éléments d'aluminium faiblement liés vers la surface à haute température, formant une couche dense et continue d'Al₂O₃ à la surface. Cette couche d'Al₂O₃ limite efficacement la diffusion des ions oxygène (O₂⁻) vers l'intérieur et protège la phase MAX d'une oxydation ultérieure[29].

Plusieurs facteurs influencent le comportement à l'oxydation des phases MAX, notamment la température d'oxydation, la granulométrie et la composition de la solution solide. Le gain de

masse par unité de surface des phases MAX pendant l'oxydation suit généralement une cinétique cubique ou parabolique. La formation d'une couche dense et continue d' Al_2O_3 est généralement associée à une cinétique cubique, ce qui indique une excellente résistance à l'oxydation. [29,30].

La coupe transversale de la couche d'oxyde observée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons de Ti_3AlC_2 après oxydation à 800°C pendant 24 heures et 500 heures (figure I.3) montre une augmentation de l'épaisseur de la couche superficielle oxydée d'environ $7\ \mu\text{m}$ à $200\ \mu\text{m}$. La composition de la couche oxydée change également avec le temps d'oxydation, avec des couches de compositions chimiques différentes formées en raison de la diffusion vers l'intérieur de O_2^- et de la diffusion vers l'extérieur de Ti_4^+ et Al_3^+ pendant l'oxydation[31].

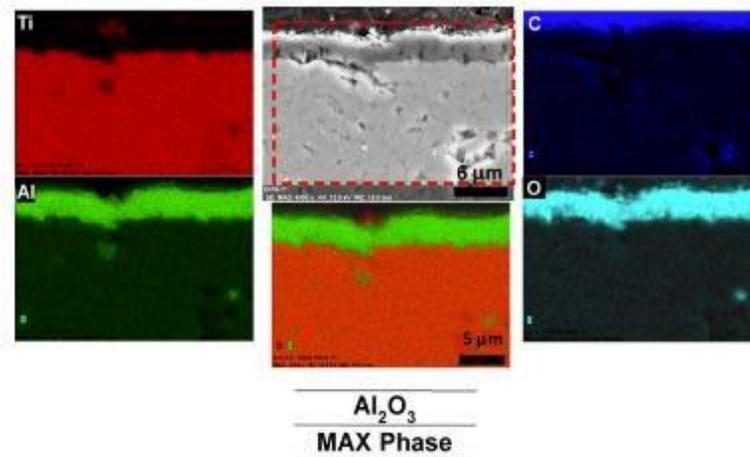


Figure I.3 : vue en coupe transversale de la couche d'oxyde observée par MEB sur l'échantillon Ti_3AlC_2 SPSed oxydé pendant 1000 h à 1000°C . Cartes EDXS correspondantes Ti, Al, C et O de l'échelle d'oxyde [31].

1.3.3 Propriétés élastiques des phases MAX :

Les phases MAX, comme le montrent le tableau I.1 et il connue pour leur rigidité élastique. Elle présentent des valeurs de rigidité spécifique élevées en raison de leur rigidité combinée à des densités relativement faibles, comprises entre environ 4 et $5\ \text{g/cm}^3$ (comme indiqué dans le tableau I.1). Par exemple, Ti_3SiC_2 présente une rigidité spécifique comparable à celle de Si_3N_4 et environ trois fois supérieure à celle de Ti. Les coefficients de Poisson des

phases MAX sont d'environ 0,2, ce qui est inférieur à celui de Ti (0,3) et plus proche de la valeur quasi-stœchiométrique de TiC (0,19). L'une des caractéristiques notables des phases MAX est leur usinabilité. Contrairement à d'autres matériaux à rigidité élevée, les phases MAX sont facilement usinables à l'aide d'outils simples. De plus, leur excellente conductivité électrique permet l'usinage par décharge d'électrons. Cela les rend très intéressantes pour diverses applications où la rigidité et l'usinabilité sont des facteurs importants à prendre en compte[25].

Tableau I.1: Propriétés élastiques des phases MAX[32].

SOLIDE	DENSITÉ (G CM ⁻³)	G(GPA)	E(GPA)	V	B _z (GPA)	B* (GPA)
Ti ₂ AlC	4.1	118	277	0.19	144	186
Ti ₂ AlC _{0.5} N _{0.5}	4.2	123	290	0.18		
V ₂ AlC	4.81	116	235	0.20	138	166
Cr ₂ AlC	5.24	102	245	0.20	138	166
Nb ₂ AlC	5.1	116	288			
	6.34	117	286	0.21	165	208
Ta ₂ AlC	11.46	121	292			251
Ti ₃ GEC ₂	5.02	142	340-347	0.19	169	179
Ti ₃ AlC ₂	4.2	124	297	0.20	165	226 ±3
Ti ₃ (Si,Ge)C ₂	4.35	136.8	322	0.18	166	183±4
Ti ₃ AlCN	4.5	137	330	0.21		219±4
Cr ₂ GEC	6.88	80	245	0.29	165	226±3
						169±2
						165±2
Ti ₂ SC		125	290	0.16	145	191±3
Nb ₂ SNC			216			180±5
Hf ₂ SNC			237			169±4
Nb ₂ ASC	8.05					
Nb ₄ AlC ₃	6.98	127	306			
B-Ta ₄ AlC ₃	13.2	132	324			
Ti ₄ AlN ₃	4.7	127	310	0.22	185	216
TiC _{0.96}	4.93	205	500	0.19	272	

ZR₂SC	6.20					186
Ti₃SiC₂	4.52	193	343-339	0.20	190	206
ZR₂SNC			178			

1.4 Solutions solides des phases MAX :

La polyvalence des phases MAX est grandement accrue par la possibilité de synthétiser des solutions solides sur les sites M, A ou X. Certaines de ces solutions solides ont été synthétisées pour la première fois lors des premiers travaux de Schuster et ses collègues, mais leur synthèse a été optimisée lors d'études récentes. Le tableau I. 2[18] fournit une liste de toutes les phases quaternaires monosite connues, ainsi que leur degré de substitution, lorsque cela est possible. Plusieurs stratégies ont été développées pour accroître la diversité des solutions solides dans les phases MAX, notamment :

L'incorporation de faibles quantités de Fe et de Mn dans Cr₂AlC, Cr₂GaC, Cr₂GeC et V₂AlC a permis d'obtenir des propriétés magnétiques[33]. Par exemple, la synthèse par micro-ondes a été utilisée pour synthétiser (V_{1-x}Fe_x)₂AlC, et cette nouvelle méthode de traitement pourrait potentiellement être appliquée à l'incorporation d'autres éléments. Ces phases MAX magnétiques pourraient servir de précurseurs idéaux pour la synthèse de MXènes magnétiques[34].

Des éléments tels que Au, Bi et Cu ont été incorporés sur les sites A de phases MAX, telles que (Cr_{1-x}Mn_x)₂AuC, Zr₂(Al_{0,42}Bi_{0,58})C et Ti₃(Al_{1-x}Cu_x)C₂[18], respectivement, représentant certains des éléments les plus récents à être incorporés sur les sites A. Il est intéressant de noter que l'incorporation de Cu dans Ti₃AlC₂ a entraîné une réduction de symétrie du groupe d'espace hexagonal P63/mmc au groupe d'espace monoclinique C_{2/c}. Des réductions de symétrie similaires ont été observées pour des solutions solides « ordonnées » dans le plan telles que les phases i-MAX (Mo_{2/3}Sc_{1/3})₂AlC, (V_{2/3}Zr_{1/3})₂AlC, (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC, (W_{2/3}Sc_{1/3})₂AlC et (Cr_{2/3}Y_{1/3})₂AlC, comme expliqué plus loin[18–34].

La découverte de l'hybride de type 523 (V_{0,5}Cr_{0,5})₅Al₂C₃ et de l'hybride d'ordre supérieur de type 514 (Ti_{0,5}Nb_{0,5})₅AlC₄ représente de nouvelles phases MAX aux compositions uniques[35].

Outre les solutions solides présentées dans le tableau I.2, des phases plus complexes avec cinq éléments sur les sites M et A ont été démontrées dans les systèmes $(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})_3(\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2\text{C}$ et $(\text{Zr}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})_2(\text{Al}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{C}$ [18].

Il est à noter que l'incorporation de solutions solides de sites X dans $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_y$ a entraîné une occupation sous-stoechiométrique de 20 % sur les sites X[36]. Des études récentes menées par Lapauw et ses collègues ont également montré que les solutions solides sur les sites M et A sont renforcées lorsque la distorsion prismatique, donnée par le rapport $d_{\text{M-M}}/d_{\text{M-A}}$ (où $d_{\text{M-M}}$ est la distance entre les atomes M et M-A est la distance entre les atomes M et A), est minimisée. Cette distorsion prismatique est minimisée lorsque les tailles des atomes M et A sont comparables[37,38].

Tableau I.2: phases MAX à site unique en solution solide qui ont été synthétisées expérimentalement[18].

	SITE M	SITE A	SITE X
211	$(\text{V}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_2\text{AlC}$	$\text{Zr}_2(\text{Al}_{0.42}\text{Bi}_{0.58})\text{C}$; $x = 0.58$	$\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_y$ ($0 < x < 1$; $y < 0.2$)
	$(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$ ($x = 0.5, 1, 1.5$)	$\text{Cr}_2(\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{0.03})\text{C}$	
	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$	$\text{Cr}_2(\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x})\text{C}$	
	$(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{AuC}$	$\text{V}_2\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ ($0.43 < x < 0.6$)	
	$(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$		
	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ ($x < 0.02$)	$\text{Zr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}$ ($0 < x < 1$)	
	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ ($x < 0.1$)	$\text{Zr}_2(\text{Al}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})\text{C}$	
	$(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$ ($x = 0.5, 1, 1.5$)	$\text{Zr}_2(\text{Al}_{0.35}\text{Pb}_{0.65})\text{C}$	
	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$ ($x = 0.5, 1.5$)	$\text{Mo}_2(\text{Ga}_{0.33}\text{Fe}_{0.5}\text{Au}_{0.16})\text{C}$	
	$(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{GeC}$		
	$(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{AlC}$ ($0 < x < 1$)		
	$(\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$ ($0 < x < 1$)		
	$(\text{Nb}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$		
	$(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{AlC}$ ($0 < x < 1$)		
	$(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{AlC}$ ($0 < x < 1$)		
	$(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{InC}$		
	$(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{InC}$		

	$(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{AlC}$ ($0 < x < 0.2$)		
312	$(\text{Ti}_x\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ ($x = 0.5$)	$\text{Ti}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{C}_2$	$\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$
	$(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{AlC}_2$ ($x = 0.5$)	$\text{Ti}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{C}_2$ ($0 < x < 1$)	
	$(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{AlC}_2$	$\text{Ti}_3(\text{Si}_{1-x}\text{Pd}_x)\text{C}_2$	
	$(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{AlC}_2$ ($0 < x < 1$)	$\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x\text{C}_2$ ($x = 0.2$)	
		$\text{Zr}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$	
		$\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{C}_2$ ($0 < x < 0.5$)	
		$\text{Ta}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{C}_2$ ($x = 0.04$)	
413	$(\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5})_4\text{AlC}_3$		
	$(\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})_4\text{AlC}_3$		
	$(\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_4\text{AlC}_3$		
	$(\text{Cr}_{5/8}\text{Ti}_{3/8})_4\text{AlC}_3$		
	$(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_4\text{AlC}_3$		
HIGHER	$(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_5\text{Al}_2\text{C}_3$		

ORDER | $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_5\text{AlC}_4$

2. MXène:

2.1.Synthèse des MXènes :

Ce matériau a été obtenu par immersion d'une poudre de Ti_3AlC_2 dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 50 %. [8] Ce traitement chimique permet d'éliminer l'élément A de la phase MAX tout en préservant la structure des couches MX. On obtient ainsi un empilement de feuilles de carbure de titane (Ti_3C_2) bidimensionnelles passivées par des terminaisons de surface, notées T, résultant du traitement chimique. Ces terminaisons peuvent être de type OH, O ou F. La composition chimique générale de ces matériaux est $\text{Mn}+1\text{XnTn}$.

La formule chimique du MXène est représentée par $\text{Mn}+1\text{XnTx}$, où T représente l'espèce terminale de surface et x indique la couverture de T à la surface du MXène. Lorsque $x = 2$, cela signifie que pour chaque atome M de surface, une espèce terminale est fixée [39,40].

Le processus de terminaison se produit lorsque la couche A est gravée à partir de la phase MAX. Lorsque les liaisons entre les plaques de MX et la couche A atomiquement mince sont rompues, de nouvelles liaisons se forment avec l'espèce de gravure. Le processus de gravure est influencé par les produits chimiques spécifiques utilisés, tandis que le processus de terminaison est démontré théoriquement. La simulation théorique Figure I.4 illustre comment l'agent de gravure (HF) interagit avec le bord de la phase MAX (Ti_3AlC_2), ciblant la couche A mais interagissant également avec les éléments M adjacents. HF se dissocie, attirant F vers les éléments A et M, tandis que H préfère former H_2 . Lorsque la concentration en HF augmente, les liaisons M-A finissent par se rompre et AlF_3 se forme. Par conséquent, l'élément A est éliminé et le matériau MXène bidimensionnel commence à se former. Après l'élimination de l'élément A, les surfaces exposées de l'élément M sont terminées par H et F, la surface terminée par F étant la configuration préférée, tandis que du gaz H_2 est libéré comme sous-produit [41].

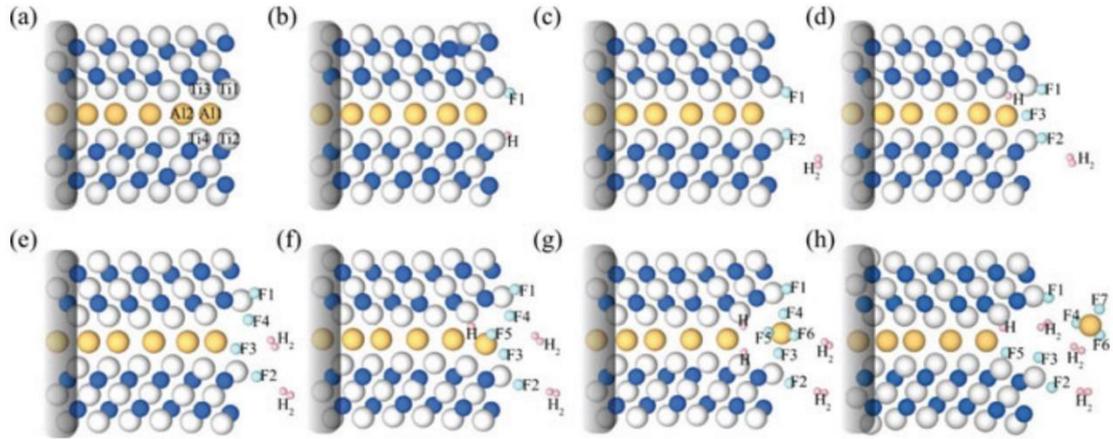


Figure I.4: Configurations atomiques de plus basse énergie lors de l'intercalation progressive de HF via le bord Ti_3AlC_2 et de l'extraction de AlF_3 : (a) intact et (b) un, (c) deux, (d) trois, (e) quatre, (f) cinq, (g) six et (h) sept complexes MAX intercalés avec HF. Les atomes du bord gauche sont fixes et représentés ici par une zone ombrée. Les boules argentées, bleues, orange, cyan et roses représentent respectivement les atomes de Ti, C, Al, F et H [41].

Depuis lors, de nombreux MXènes ont été obtenus, tels que Ti_2C , Nb_2C , V_2C , Ti_3CN et Ta_4C_3 , ainsi que des solutions solides sur le site M, telles que $(Ti_{0,5}, Nb_{0,5})_2C$, $(V_{0,5}, Cr_{0,5})_3C_2$, Mo_2TiC_2 , $Mo_2Ti_2C_3$ et Cr_2TiC_2 [42–43]

2.2 Cr_2CT_x Mxène :

Jusqu'à présent, deux approches ont été utilisées pour graver chimiquement le Cr_2AlC afin d'obtenir une exfoliation. La première méthode a été développée par Bhuvaneshwari Soundiraraju et al. [44]. Ils ont utilisé une approche distincte pour exfolier le Cr_2AlC , utilisant une combinaison de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et d'acide tartrique (TA). Cette technique particulière n'avait jamais été utilisée auparavant pour exfolier des phases MAX connues.

Cette approche n'avait jamais été tentée auparavant pour l'exfoliation de phases MAX connues. Dans cette méthode, l'élimination sélective de l'aluminium (Al) est facilitée par la différence de potentiel des électrodes au sein du système. Par la suite, la capacité de formation de complexes organométalliques de TA est utilisée pour éliminer l'aluminium gravé du Cr_2AlC , empêchant ainsi la formation d'alumine insoluble. Les nanofeuilles bidimensionnelles (2D) résultantes de $MLCr_2CT_x$ (multicouches) sont ensuite délaminisées

en FL-Cr₂CT_x (à quelques couches) en les immergeant dans du diméthyl sulfoxyd (DMSO) et en les soniquant comme décrit dans la figure I.5.

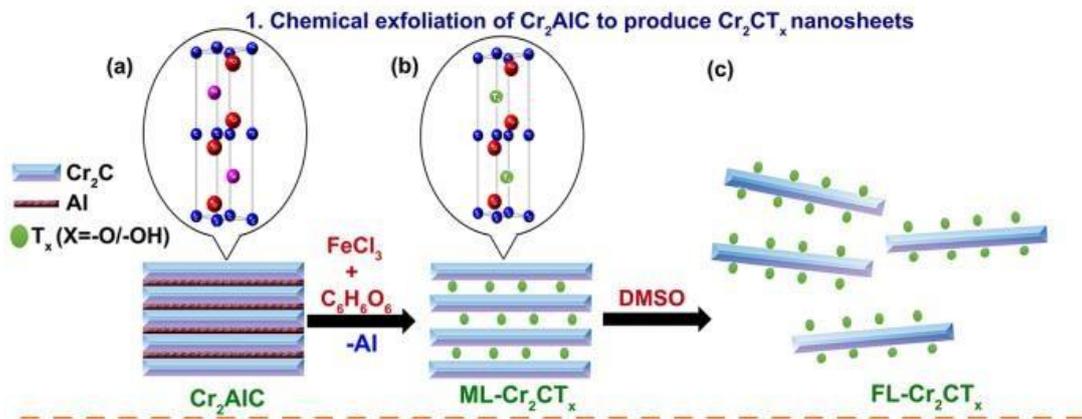


Figure I. 5: Représentation schématique de la synthèse des nanofeuilles de Cr₂CT_x [44].

La deuxième méthode [45] est une stratégie de synthèse simple, a été suggérée pour produire du Cr₂CT_x à partir de Cr₂AlC en utilisant des compositions appropriées de H₂SO₄ et LiF dans des conditions douces où les couches d'Al ont été gravées à partir du Cr₂AlC en couches et transformées avec succès en un composite de Cr₂CT_x MXene (Cr₂C et Cr₂CO₂) sans l'intervention de fluorure.

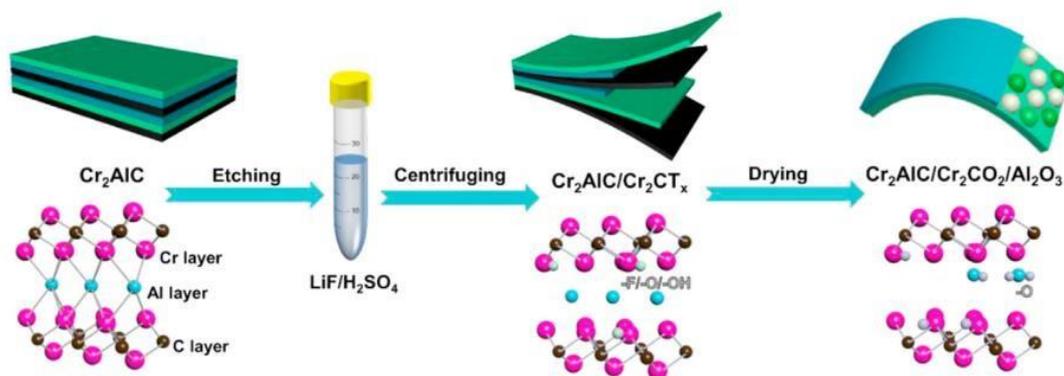


Figure I.6: le processus de gravure de Cr₂AlC MAX à Cr₂CT_x MXene.[45]

2.3 Propriétés des Mxènes

2.3.1 Propriétés chimiques :

Les MXènes possèdent généralement une surface hydrophile. Cependant, Michael Ghidui et al. ont découvert que le Ti_3C_2Tx formé en combinant 10 % de HF avec du LiCl présentait uniquement un échange d'ions et une intercalation d' H_2O , contrairement au MXène produit en utilisant uniquement 10 % de HF[46].

Un schéma de la figure I.7 illustre les variations d'espacement basal dans ce MXène intercalé[46]. Grâce à la présence de l'atome de Ti redox-actif, les MXènes à base de titane présentent une capacité volumétrique élevée. La couche de carbure conductrice des MXènes facilite l'apport d'électrons aux sites redox-actifs. Les surfaces des oxydes de métaux de transition servent de centres redox-actifs, favorisant le transport ionique.

Par conséquent, les MXènes sont devenus des candidats de choix pour les pseudocondensateurs, qui utilisent des réactions redox rapides pour améliorer la densité énergétique [47].

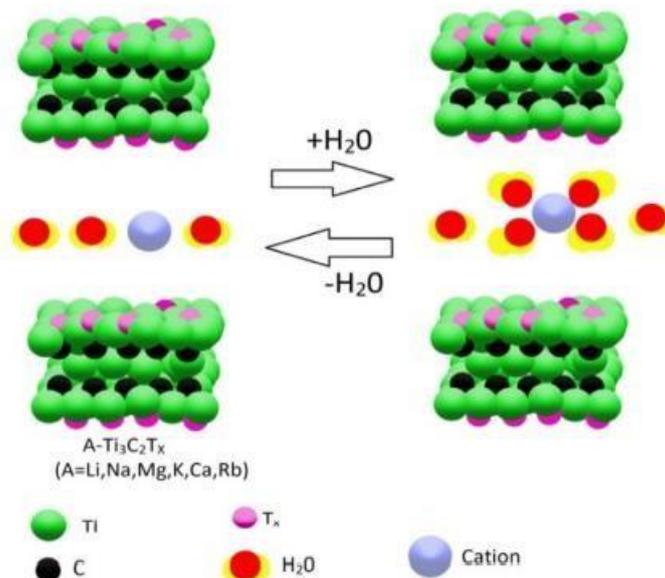


Figure I.7:Diagramme schématique représentant la co-intercalation réversible de H_2O dans les MXènes Ti_3C_2Tx ayant un cation A intercalé (noté $A-Ti_3C_2Tx$)[46].

2.3.2 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des MXènes sont fortement influencées par leurs terminaisons de surface. Les MXènes à terminaison O devraient présenter une rigidité très élevée, tandis que ceux à terminaisons autres (tels que F et OH) [48] présentent une rigidité élastique plus faible. Ceci est dû à la différence de constantes de maille des MXènes à terminaisons différentes, les MXènes à terminaison O ayant généralement des paramètres de maille plus petits que les MXènes à terminaison F ou OH [49]. Les MXènes fonctionnalisés en surface présentent généralement une flexibilité accrue par rapport aux MXènes nus. Par exemple, la fonctionnalisation du Ti_2C réduit son module de Young, mais lui permet de supporter des déformations plus importantes que le Ti_2C nu et même que le graphène [50]. Les groupes à terminaisons de surface servent de couche tampon pour le Ti_2C lors de la déformation en traction, ralentissant l'effondrement des couches de Ti et augmentant la déformation critique à laquelle le Ti_2C se fracture [10].

Les propriétés mécaniques des MXènes sont également influencées par le nombre de couches atomiques, déterminé par « n » dans sa formule chimique $Mn+1Xn$. Des études [51] ont montré que le MXène Ti_2C le plus fin présente le module de Young le plus élevé parmi tous les alliages $Tin+1Cn$ ($n = 1, 2, 3$). Dans le cas des MXènes fonctionnalisés, il a été démontré que lorsque « n » diminue, la résistance et la dureté de $Mn+1XnTx$ augmentent progressivement [52].

2.3.3 Propriétés électroniques :

Les MXènes présentent diverses propriétés électroniques, allant de la métallicité et de la semi-conductivité à l'isolant topologique, en raison de leur grande diversité de composition. Des recherches théoriques et expérimentales approfondies ont été menées pour étudier les structures de bande, la densité d'états (DOS) et d'autres propriétés électroniques des MXènes [53].

Les résultats indiquent que la majorité des MXènes (fonctionnalisés) sont métalliques ou semi-métalliques, tandis que seul un petit nombre présente un comportement semi-conducteur.

Des études théoriques préliminaires ont rapporté plusieurs exemples, notamment Sc_2CT_2 ($T = OH, F, O$), Ti_2CO_2 , Zr_2CO_2 et Hf_2CO_2 , avec des bandes interdites allant de 0,24 à 1,8 eV[54].

Notamment, $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$, Sc_2CF_2 et Sc_2CF_2 ont rapporté des bandes interdites de 0,45, 1,03 et 1,8 eV respectivement, soulignant l'influence des groupes de surface sur les propriétés électroniques des MXènes[55].

Les structures de bande de $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ et Sc_2CF_2 présentent davantage de similitudes que celles de Sc_2CO_2 , car les groupes F et OH nécessitent un électron supplémentaire pour la stabilisation, tandis que O peut en accueillir deux de plus. D'après l'analyse de la structure de bande, cinq structures sur six devraient avoir des bandes interdites indirectes, à l'exception de $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ [56].

Pour mieux comprendre le comportement des semi-conducteurs observé dans certains MXènes fonctionnalisés, les chercheurs ont étudié les structures électroniques des MXènes nus et fonctionnalisés. Les résultats obtenus montrent que, comme les phases MAX, les MXènes nus sont généralement métalliques, l'énergie de Fermi étant apportée par les orbitales d de l'élément M [57].

Les orbitales p de l'élément X sont situées légèrement en dessous des orbitales d, créant une faible bande interdite. Après fonctionnalisation avec des groupes de surface F ou O, l'énergie de Fermi se décale vers le bas. La fonctionnalisation F entraîne un décalage vers le bas lorsque chaque F gagne un électron, tandis que la fonctionnalisation O provoque un décalage supplémentaire vers le bas, ce qui fait finalement du Ti_2CO_2 un semi-conducteur. Les courbes de densité d'états projetée (PDOS) de Ti_2C , Ti_2CF_2 et Ti_2CO_2 permettent de mieux comprendre ce mécanisme [58].

Des études complémentaires [59][60] ont révélé que la contrainte ou un champ électrique externe peuvent fortement influencer la bande interdite de Ti_2CO_2 et Sc_2CO_2 . De plus, la similitude des éléments M, tels que Ti, Zr et Hf, se traduit par des propriétés électroniques similaires.

Appartenant au même groupe et possédant la même configuration électronique externe (respectivement 4s², 5s² et 6s²), ils présentent une tendance à la transition des caractéristiques métalliques aux caractéristiques semi-conductrices. Pour les MXènes M_2CO_2 (M = Ti, Zr, Hf), la bande interdite augmente avec la période du métal M, ce qui correspond à une diminution de la métallicité[59].

Cependant, dans le cas des MXènes $Ti_3C_2O_2$ et $Ti_4C_3O_2$, l'augmentation du nombre d'éléments Ti (M) contrecarre l'effet des orbitales 2p de O, conduisant à un retour à un comportement métallique [61].

2.4 Les Application des Mxènes :

2.4.1 Application des Mxènes dans l'environnement :

Les composés MXènes en raison de leurs bonnes stabilités structurelles et chimique, leurs surfaces hydrophiles, conductivités électriques exceptionnelles, nature respectueuse de l'environnement, sont aujourd'hui développés étudiés à différentes fins [62, 63].les composés MAX, comme les matériaux 2D, ont montré une grande variété d'applications dans l'industrie avec des propriétés intéressantes. Ils sont utilisés dans des domaines tels que les captures chimiques et biologiques [64, 65, 66], l'activité biologique et antibactérienne [64, 67], et les membranes pour le traitement de l'eau [68], élimination des métaux lourds, les applications photocatalytiques purification de l'eau et l'adsorption.

2.4.2 Application des Mxènes dans l'adsorption :

a.Les cations métalliques :

La pollution par les métaux lourds dans l'environnement, notamment dans l'eau potable et d'autres sources, consiste un grave problème. Ces dernières décennies, le traitement par adsorption a attiré beaucoup d'attention en raison de son coût approprié et de sa simplicité d'utilisation. Par rapport aux autres contreparties de sorption, les matériaux bidimensionnels (2D) ont deux vertus évidentes, de grandes surfaces et des sites actifs abondants .ces matériaux 2D sont devenus des adsorbants idéaux pour le traitement des eaux .

b.les polluants organiques :

Il existe plusieurs matériau pour l'élimination des colorants dans les eaux potables et les eaux usées par adsorption comme le graphène, les matériaux 2D, les cendres volantes...etc. parmi ces matériaux le Ti_3C_2Tx qui présentant une capacité d'adsorption et une efficacité d'adsorption élevée sont étudiés pour le contrôle de la pollution par les colorants.

En 2014 O.Mashtalir et al. Ils ont utilisés MXène de type $TiCTx$ dans l'adsorption du MB et AB80, les résultats on montre que la capacité d'adsorption du MB est 39 mg/g [69].

Ensuite en 2018 Zheng Wei et al. ont étudiés la modification du MXène par inter alcalin pour

augmenter l'espacement entre les couches de TiCTx et pour accorder ses groupes fonctionnels de surface[70].

Après en 2019 Byung-Moon Jun et al. ont utilisés le MXène et le MOF dans l'adsorption de MB et AB80 dans les eaux usées, les résultats montre que la capacité d'adsorption de MB et 140mg/g et 200mg/g pour AB80. Donc le MXène et le MOF sont des adsorbants économique et pratique pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques [71].

En 2020 Chong Cai et al. ont étudiés un nouveau matériau composite à base de Mxène (PA-MXène) pour une adsorption efficace des colorants (MB et RhB) dans le traitement des eaux usées, les résultats montre que la capacité d'adsorption de MB et RhB est élevée ce qui indique que le PA-MXène pourrait être un matériau adsorbant potentiel dans le domaine de l'environnement et dans le traitement des eaux usées [72].

Aussi en 2020 Byung-Moon Jun et al. Ils ont utilisés le MXène TiCTx assisté par ultrasons (US) comme adsorbant sélectif pour le traitement des colorants synthétiques dans les eaux usées, les résultats montrent que la capacité d'adsorption par US est meilleure [73].

Partie 02 : Généralité sur polymère et chitosan et la chitin

1. Polymère :

1.1 Introduction :

Ces dernières années les polymères sont devenus indispensables dans notre vie pratique, ils sont imposés dans tous les domaines de nos activités. Le développement industriel actuel qui s'accompagne d'une augmentation très importante de la production des polymères doit aussi s'adapter aux besoins de la technologie moderne en termes de qualité et de respect de l'environnement . Les premières pièces fabriquées en plastique sont à la base de cellulose et de caséine au milieu du XIXe siècle . Au milieu des années 1920, une importante découverte a contribué au développement des matières plastiques avec l'invention de la première résine synthétique, Baekeland posa la première pierre dans le domaine de la production en grande série de pièces en matière thermodurcissable. En 1926 un développement remarquable sur les thermoplastiques, grâce à les travaux du chimiste Allemand Staudinger. Celui qui y a dit, que les matières plastiques sont formées de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules. Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques. En 1950 une nouvelle impulsion importante est donné le développement des matières plastiques avec la conversion d'une matière première [74] .

1.2. définition :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère [75].

1.3. Classification des polymère :

1.3.1. Classification selon l'origine :

a- Polymères naturels : Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc[76].

b-Polymères artificiels : Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose [76].

c- Polymères synthétiques : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [76] .

1.3.2. Classification selon le comportement Thermique:

a- Polymères thermoplastiques : Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition[77].

Parmi les principaux thermoplastiques , on cite le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polystyrène PS, le polychlorure de vinyle le PVC, les polyamides PA.

b- Polymères thermodurcissables : Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion[78].

c- Élastomères : Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante[79]. . Exemples : Caoutchouc naturel, polybutadiène, polyisoprène.

1.3.3-Classification selon le comportement physique

a-amorphe : A l'état amorphe les atomes sont placés de façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique, il est plus difficile à étudier. Les matériaux amorphes comprennent en dehors des verres de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques. [80]

b -Semi cristallin : Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Elles ont une excellente résistance chimique. Les semi-cristallines renforcées ont des propriétés hautetempératures bien meilleures, et conservent des niveaux de résistance et de rigidité [81].

1.4 : Les propriétés des polymère :

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance.

Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur. Les propriétés mécaniques quant à elles décrivent le comportement vis-à-vis de la pression, le choc

les propriétés physique et chimique tiens compte de l'imprimabilité et la résistance[82].

1.4.1 Les propriétés thermiques : Certains polymères fondent lorsqu'on les chauffe, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. Il s'agit des thermoplastiques. D'autres durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Il s'agit des thermodurcissables[82].

1.4.2 Les propriétés mécaniques : Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et sous l'effet de la pesanteur. Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthane (polyuréthane) [82] .

1.4.3 Les propriétés électriques et électro-optiques : Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices[82].

1.4.4 Propriétés physique et chimique : Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses: Imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets.

Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc [82].

1.5. Domaines d'utilisation des polymères :

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Tableau I.03) [83].

Tableau I.3: Les domaines d'application des polymères.

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie au Tommobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage

	intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie automobile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

2. la chitine et le chitosane :

Introduction

Aujourd'hui, Les recherches se sont orientées vers des Procédés de traitements faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la Chitine et le chitosane, se sont des biopolymères plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. En plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important (Benguella B., 2009). Le chitosane a suscité beaucoup d'attention pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité dans l'environnement Cependant, avant d'utiliser ce polymère, il convient de connaître son origine, sa nature et ses principales caractéristiques.

2.1. Définition :

La chitine est la deuxième après la cellulose en tant que substance la plus courante et Ample composé organique dans la nature. [84].

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un biopolymère cationique de Glucosamine partiellement acétylé. Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et Unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N-acétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en Proportions variables, et liées entre elles par des liaisons beta - (1 - 4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes. Le terme chitosane est Habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué. Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces de crabes et des crevettes. La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des Propriétés mécaniques et biologiques. [84].

2.2. Sources :

Dans le règne animal, la chitine est un élément structural important des téguments de certains invertébrés. Elle n'existe que sous la forme de complexes avec des protéines et des minéraux. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés.

Dans le règne végétal, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. La chitine est présente aussi dans certaines levures et bactéries.

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses (Tableau I.4), elle est essentiellement produite aujourd'hui à partir des carapaces de crevettes.

Tableau I.4 :Sources potentielles de la chitine. [85].

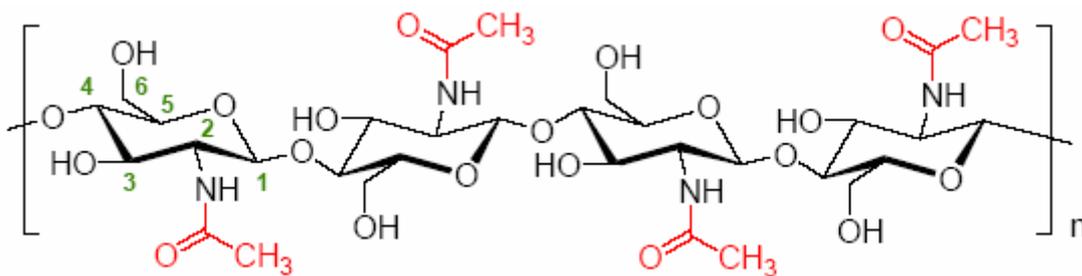
<i>Sources</i>	<i>Sites de présence</i>	<i>Teneur en chitine (en %)</i>
Arthropodes : • Crustacés (crevette.....) • Insectes • Arachides	Exosquelettes, cuticules membranes	2-72
Mollusque : • Seiche • Pieuvres /calmars	Coquilles, stomacales, dents, plaques, plumes,	6-40
Polyplacophores	Tube	33
Cnidaires	Capsules d'oeufs, membrane	3-30
Annélides • Sangsue • Lombric	Soies	0.2-38
Brachiopodes	Cuticules, coquilles	4-29
Champignons	Paroi cellulaire, tige, spore	/
Algues	Paroi cellulaire	Faible

2.3. Structure chimique

La chitine est le deuxième produit naturel le plus omniprésent polysaccharide après la cellulose sur terre et est composé de 2-acétamido-2-désoxy-b- lié au β (1- 4) D-glucose1 (N-acétylglucosamine) (Figure I.8). Il est souvent considéré comme un dérivé de la cellulose, même s'il ne se produit pas dans les organismes produisant de la cellulose. Il est

structurellement identique à la cellulose, mais il a des groupements acétamide (-NHCOCH₃) aux positions C-2.

De même le dérivé principal de la chitine, le chitosane est un polymère linéaire d'un 2-amino-2-désoxy- lié (1-4) β -D-glucopyranose et est facilement dérivé par N-désacétylation, et est par conséquent un copolymère de N-acétylglucosamine et de glucosamine (Figure I.9). On estime que la chitine est produite annuellement presque autant que la cellulose. Il est devenu d'un grand intérêt non seulement en tant que ressource sous-utilisée mais aussi comme nouveau biomatériau fonctionnel de haut potentiel dans divers domaines et les progrès récents en la chimie de la chitine sont assez importantes. . [86].



FigureI. 8:Structure chimique de la chitine

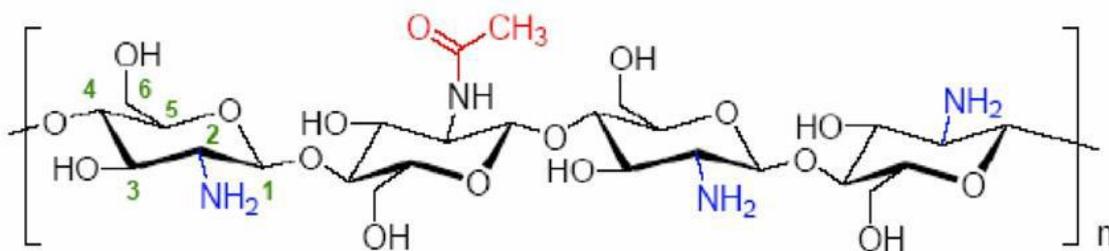


Figure 9:Structure chimique du chitosane. . [87].

2.4. Propriétés du chitosane

2.4.1. Degré de désacétylation (DD)

Le traitement alcalin de la chitine conduit généralement à une désacétylation partielle. Le degré de désacétylation (DD) du chitosane est extrêmement important car il exerce une influence sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions [88].

Plusieurs méthodes pour déterminer le degré de désacétylation ont été élaborées, des plus simples, comme le titrage pH-métrique, la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie infrarouge, l'analyse élémentaire, aux complexes qui nécessitent un équipement compliqué et coûteux, comme la spectroscopie RMN 1H et la spectroscopie RMN 13C. Dans la même méthode, il existe généralement de nombreuses procédures analytiques pour effectuer des mesures et des calculs et de nombreuses façons d'interpréter les résultats [89].

2.4.2. Cristallinité :

Le chitosane a différentes formes polymorphiques et une structure semi cristalline due aux liaisons d'hydrogène inter- et intra-moléculaire. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre). [90] Ces différentes formes de polymorphismes de la chitine et du chitosane peuvent être identifiées, entre autres, par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie IR et diffraction de rayons-X. [91,92].

2.4.3. Solubilité :

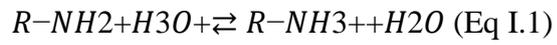
Le chitosane peut se solubiliser dans des solutions acides ($\text{pH} < 6,0$), mais est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses. En effet, le chitosane est une base forte et possède des groupes d'amines primaires avec un pK_a égal à 6,3. À cause de la présence des groupes amines, la charge et les propriétés du chitosane vont varier avec le pH.

Lorsque le pH est faible, les amines subissent une protonation et deviennent chargées positivement, le chitosane devient alors un polyélectrolyte cationique hydrosoluble. Il est d'ailleurs le seul polycation d'origine naturelle [93].

Il est alors préférable d'utiliser un chitosane au DDA supérieur à 70 % pour avoir une solubilité minimale de celui-ci. La solubilité est aussi dépendante de la nature de l'acide utilisé,

de la force ionique et de la distribution des groupes acétyle sur la chaîne macromoléculaire. [94] .

Le solvant le plus couramment utilisé pour la dissolution du chitosane est l'acide acétique en solution aqueuse. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amines suivant l'équilibre : [95]



2.5. Applications générales du chitosane

La chitine et le chitosane suscite d'un réel intérêt dans divers domaines : l'agriculture, L'agroalimentaire, la médecine, le traitement d'eaux usées, le cosmétique, & etc. Le tableau I.5 suivant cite quelques intérêts :

Tableau I.5: Applications du chitosane[85]

Domaine d'exploitation	Applications
Biomedical	<ul style="list-style-type: none"> - Sutures chirurgicales - Implants dentaires - Peaux artificielles - Reconstructions osseuses
Agriculture	<ul style="list-style-type: none"> - Mécanisme défensive - Stimule la croissance des plantes - Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants etc.) - Diminution de la turbidité - Diminution des odeurs - Bactericides
Alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> - Non digestible (diète aux fibres) - Hypocholestérolémiant - Agent de conservation - Stabilisateur

	<ul style="list-style-type: none"> - Antimicrobien - Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> - Crèmes - Traitement de l'acné Produits hydratants - Formulation de dentifrices - Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> - Immunostimulants - Antitumoraux Anticoagulants Bactériostatiques - Libérations contrôlées (matrices)

Chapitre 02 :Partie Expérimentale

1. Matériel :

1.1 Produits chimiques :

- Hydroxyde de sodium:NaOH en pastille.
- Acide chlorhydrique:HCl(37 %)
- permanganate de potassium (KMnO₄)
- Acide acétique : CH₃COOH
- Acide oxalique (H₂C₂O₄)
- Acétone
- Carapaces de crevettes
- Acide acétique
- L'eau distillée.
- Potassium chloride KCl

1.2 Verrerie et les Appareillages :

Tableau II.6:Verrerie et les Appareillages utiliser

Appareillages	Verrerie
<ul style="list-style-type: none">•Balance de précision• Agitateur magnétique• Etuve•pH mètre• Distillateur	<ul style="list-style-type: none">•Béchers•pipettes• éprouvettes•flacons•Erlenmeyers•entonnoir Büchner•Papier filtration•Papier ph• Papier aluminium• barreaux magnétiques• spatules• Fioles jaugées

Preparation des billes composites a base de chitosane , MAX et Mxene

1.Materiaux utilisee :

1.1. La phase MAX :

- **Synthèse max (Cr₂AlC):**

La phase MAX a été synthétisée à partir d'un mélange de M=(Cr), A=(Al), (C,) et KCl a été ajoutés au mélange obtenu dans un rapport pondéral de 1:1.

Les poudres de départ ont été initialement mélangées dans un mortier d'agate pendant 1 h.

Comme le montre la figure II.10a, la poudre a été pressées à froid uniaxialement dans une matrice en acier inoxydable sous une pression de 200 MPa pour former des compacts de 16 mm de diamètre et 5 mm de hauteur. Ces compacts ont ensuite été encapsulés avec du KCl dans une matrice en acier plus grande de 32 mm de diamètre, comme le montre la figure 10b.

Peu de temps après, l'échantillon a été placé dans un lit de sel KCl à l'intérieur d'un creuset cylindrique en alumine (comme illustré sur la figure II.10c) pour éviter l'oxydation.



Figure II.10:Étape utilisée dans la synthèse des phases MAX. (a) Poudre compacte de phases MAX, (b) Poudre compacte encapsulée avec du sel KCl, (c) Lit de sel dans un creuset cylindrique en alumine, [99]

L' échantillon a été chauffés dans un four à résistance (NABERTHERM B180), à l'air libre, à une température 1000 °C. La vitesse de chauffage était de 5 °C min⁻¹ jusqu'à atteindre la température de synthèse, maintenue pendant 1 h. L4 échantillon ensuite a été laissés refroidir à l'intérieur du four jusqu'à température ambiante.

Pour recueillir la poudre de Cr_2AlC , le creuset en alumine a été immergé dans de l'eau distillée bouillante à l'intérieur d'un bécher. Après dissolution du sel, la solution restante a été agitée pendant 1 h. La poudre a ensuite été filtrée, lavée cinq fois à l'eau déionisée et séchée à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 18 h. Toutes les étapes de la synthèse sont illustrées à la figure II.11.

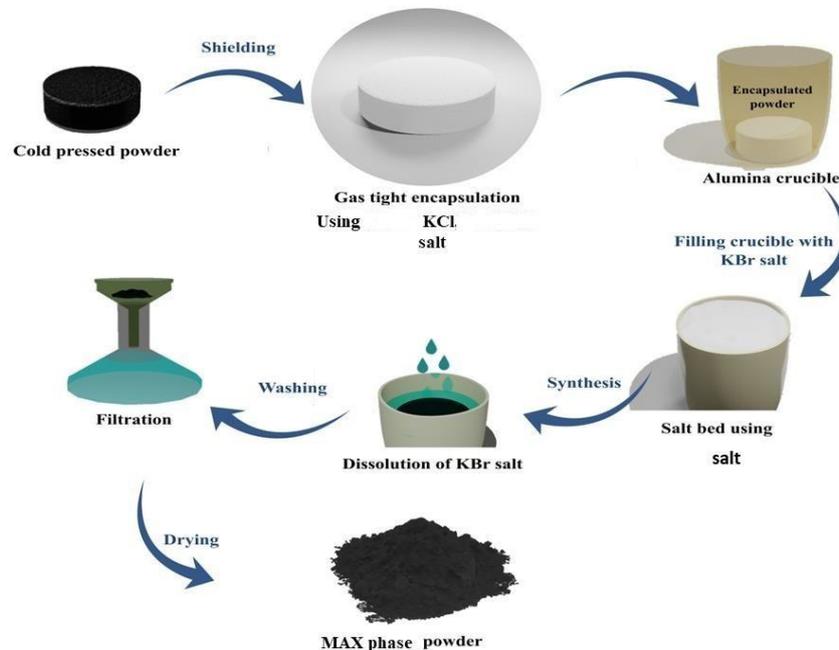


Figure II.11 : Vue schématique de la synthèse MAX par le procédé de synthèse blindée par sel fondu « MS3 » utilisant KCl[99]

1.2 .La phase Mxene :

- **Synthèse de Mxene (Cr_2CT_x) :**

Le Cr_2CT_x a été élaboré selon la référence [96] : un mélange de 75,5 mL d'une solution de H_2SO_4 2M et de 2,2 g de LiF a été agité pendant 5 min pour obtenir une solution homogène. 3,3 g de Cr_2AlC ont été ajoutés progressivement à la solution mixte (LiF et H_2SO_4) pour éviter la réaction exothermique violente, puis le système a été laissé réagir pendant 30 minutes sous agitation magnétique dans un bain d'huile à $30\text{ }^\circ\text{C}$. L'assistance par ultrasons a été utilisée pour disperser la poudre dans de l'eau déionisée et de l'éthanol. La suspension résultante a été lavée au moins cinq fois à l'aide d'eau déionisée et d'éthanol, en séparant la poudre du surnageant à une centrifugation de 4000 tr/min pendant 6 min pour chaque opération de lavage. Enfin, le sédiment hydraté a été séché à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h.

1.3.Synthèse du chitosane :

a) Prétraitement des carapaces :

Les déchets des crevettes contenant la partie molle, latête et la carapace sont lavées avec de l'eau, ensuite séché à 20 °C dans une étuve. et conservés jusqu'à leur utilisation.figure II.12

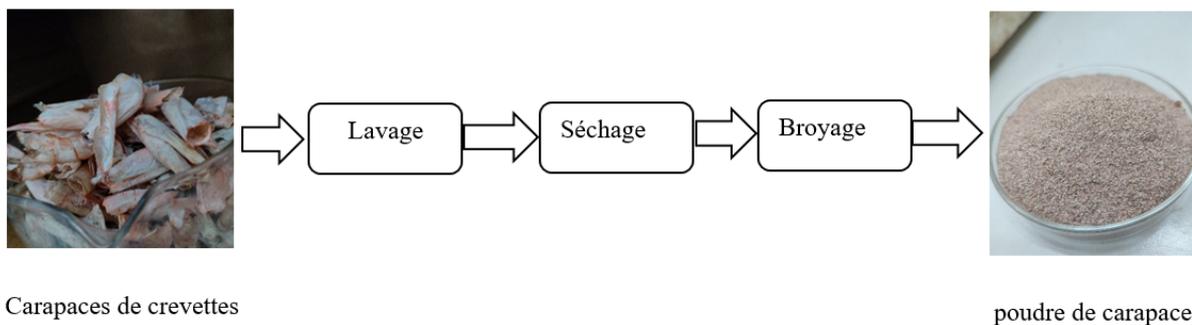


Figure II.12 :Schéma de Prétraitement des carapaces .

b. Déminéralisation :

77 g de déchets de carapaces de crevettes ont été traitées avec 3.85% de Acide chlorhydrique (HCl) à température ambiante pendant 18h figureII.13 afin de libérer la chitine, Après la déminéralisation, la solution a été filtrée et la matière obtenue a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralité puis séchée à l'étuve pendant une nuit à une température de 50 °C.



Figure II.13:Déminéralisation des carapaces de crevettes par HCL 3.85 %.

c. Déprotéinisation :

Dans cette étape les carapaces déminéralisées ont été soumises à un traitement alcalin avec 3.85% de NaOH à température ambiante pendant 24 h figure II.14 afin de déprotéiner le produit, puis lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne 7.

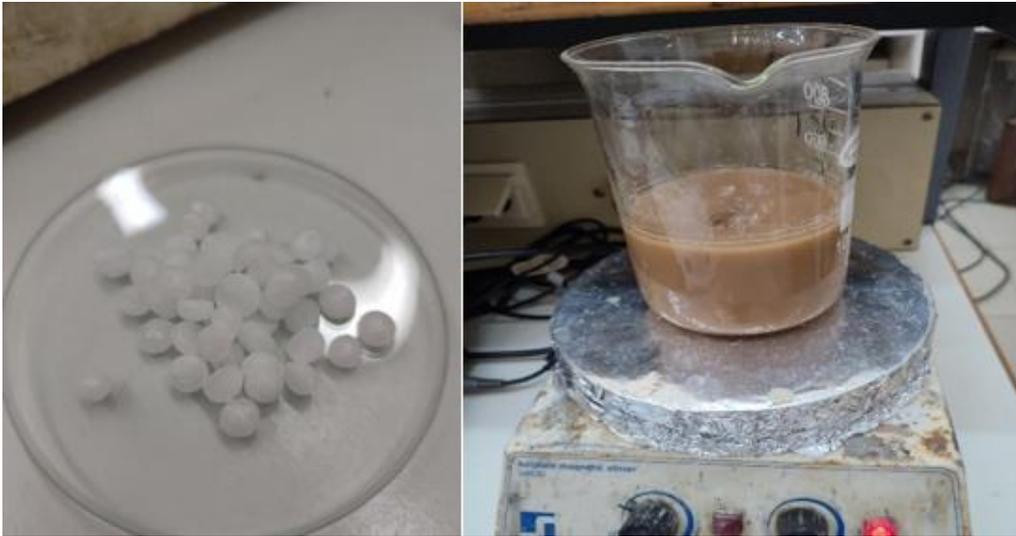


Figure II.14 :Déprotéinisation des carapaces de crevettes par NaOH 3.85%

d. Décoloration :

Le blanchiment de la chitine est souvent a été réalisée par trempage de la chitine dans une solution de permanganate de potassium à 1 % et d'acide oxalique à 1 % pendant 3 h.figure II.15

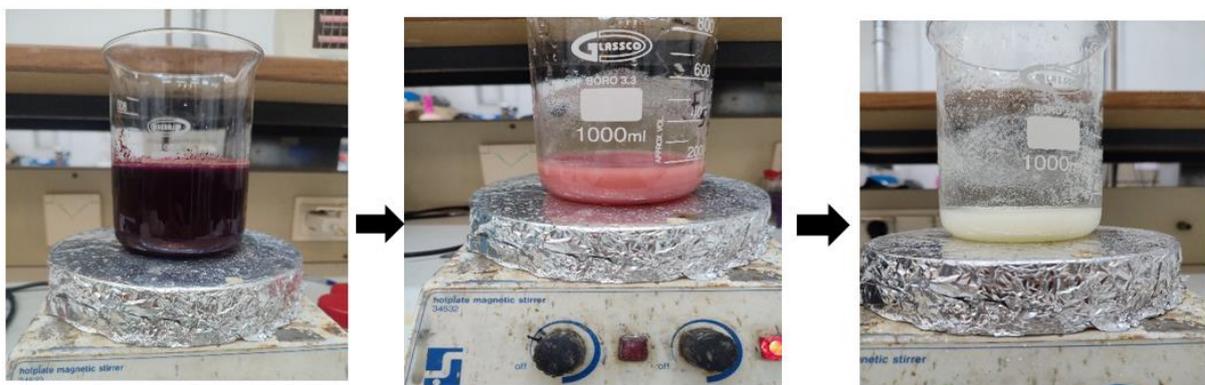


Figure II.15 :Les étapes de Décoloration par (KMnO₄) et (H₂C₂O₄)

c. Déacétylation :

désacétylée en chitosane par traitement avec de la soude caustique à 50.05 % pendant trois jours à température ambiante. Enfin, l'alcali a été égoutté et le matériau restant a été lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à un pH de 7. Le chitosane a ensuite été séché à 50 °C dans une étuve



Figure II.16:Dégommage de la chitine par NaOH 50.05% et obtention du chitosane.

1.4.Synthèse Des billes :

La solution est constituée de 8g chitosane et 1 mL de acide acétique dans 99 mL d'eau distillée sous agitation pendant 2 jours .

- Nous mélangeons les deux solutions et ajoutons 0.01g de $Cr_2C_2T_x$ et 0.01g de Cr_2AlC

Pour former les billes , un procédé de synthèse par extrusion a été appliqué. La solution obtenue (solution de chitosane) a été introduite dans une seringue. Celle-ci a été placée verticalement au-dessus de la solution de cristallisation à 2g de NaOH Par une légère pression des doigts, la solution a été versée goutte à goutte dans le bain de cristallisation sous agitation. La réaction rapide entre chitosan et le liant à la surface a permis à la gouttelette de se solidifier en une forme sphérique au sein de la solution



Figure II.17 :les bille de chitosan

2.Caractérisation des phases Mxène et MAX :

2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans ce travaille, nous avons utilisé un diffractomètre Panalytical X'pert Pro avec rayonnement Cu-K α (1,54 Å) et un pas de 0,02° au CRTI de Chéraga.

Les échantillons à analyser sont traités dans une plage de 2 θ allant de 0 à 90°

3.Adorption du vert malachite :

Dans cette étude, l'efficacité des phases MAX et Mxenes et les billes comosites a base de chitosane sont obtenue par adsorption du vert malachite (VM) choisi comme polluant. Le VM est généralement utilisé dans le traitement des parasites, des infections fongiques et bactériennes chez les poissons et leurs œufs. C'est un produit chimique toxique principalement connu pour ses propriétés colorantes bleu-vert.

D'un point de vue chimique, il est considéré comme un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique du triphénylméthane et de formule chimique C₂₃H₂₄N₂Cl.

Le VM utilisé (Fluka AG) est soluble dans l'eau sous forme d'oxalate. Sa formule semi-développée est la suivante :

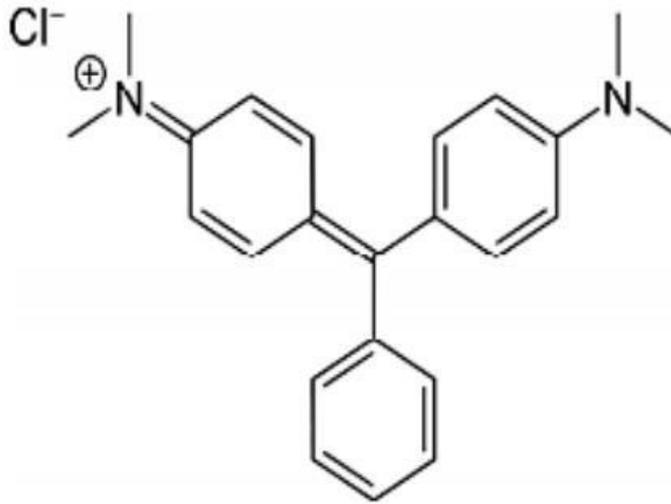


Figure II. 18 : Structure du vert malachite utilisé .

3.1 Préparation de la courbe d'étalonnage du VM :

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage du VM consiste à préparer une solution mère de concentration 0,1 g/L, puis à préparer une série de solutions filles de concentrations bien définies (allant de 1 à 10 mg/L) par dilutions successives, toutes au même pH.

3.2 Absorption UV-Vis du VM :

Les concentrations résiduelles de VM sont déterminées par analyse spectrophotométrique dans le visible. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un UV-1600 pharma spec / Shimadzu, équipé d'une cuvette en quartz de 1 cm de large.

Le VM absorbe fortement dans le visible, à une longueur d'onde maximale de 617 nm.

3.3 La Cinétique d'Adsorption :

L'étude de sorption a été réalisée en mode discontinu à température ambiante (22 °C). L'opération consiste à mélanger, dans une série de flacons (capacité de 250 mL), 10 mg de sorbant (Cr₂AlC, Cr₂CTx, et billes composite de chitosane) et 20 mL de solution aqueuse de VM (10 mg/L) à l'obscurité.

Tous les flacons sont agités à 350 cpm sur un secour (SK-L330-Pro) à PH 7 A l'intervalle de 5min a 7h . Des échantillons de 10 mL de solution sont prélevés puis filtrés avec un filtre seringue en polyfluorure de vinylidène hydrophile de 0,45 µm.

L'efficacité de sorption du colorant VM en fonction du temps est évaluée à l'aide de l'équation II.1. La capacité d'élimination correspondante (q_e , mg/g) est estimée à l'aide de l'équation II.2.

$$\% \text{ adsorption} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C_t)}{m} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

Où C_0 et C_t représentent respectivement la concentration du colorant VM à l'instant zéro et à tout instant dans la solution (mg/L), V est le volume de la solution (L) et m est la dose de sorbant(g).

3.4 . Effet du pH :

Une série de quatre suspensions identiques de solutions de VM à 10 mgL⁻¹ et 0,01 g de sorbant(Cr_2AlC , Cr_2cTx et bille composite de chitosan) sont préparées à différents pH allant de 3 à 9 en ajoutant quelques gouttes de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M.

Toutes ces suspensions sont agitées à 350 cpm pendant 24 h à température ambiante. Des échantillons de ces suspensions sont filtrés avec un filtre seringue en polyfluorure de vinylidène hydrophile de 0,45 µm, puis analysés par spectrophotomètre UV-visible à 617 nm.

3.5 Isothermes de sorption :

Dans une série de flacons 10 mg de Adsorbant (Cr_2AlC , Cr_2CTx et bille composite de chitosan) et 20 mL solution de VM différentes concentrations de 20 mg /L A , 500 mg/L) Toutes ces suspensions sont soumises à une agitation à 350 cpm pendant 2h à température ambiante. Des échantillons de ces suspensions sont filtrés avec un filtre seringue en polyfluorure de vinylidène hydrophile de 0,45 µm, puis analysés par spectrophotomètre UV-visible à 617 nm.

4. Modélisation de l'adsorption:

4.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption consiste à décrire et à prédire l'évolution temporelle de l'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant. Différents modèles sont utilisés pour comprendre et quantifier la vitesse d'adsorption. Deux modèles cinétiques courants sont les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre :

a). Modèle de pseudo-premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. La constante de vitesse cinétique du premier ordre, K_1 , est déduite du modèle établi par Lagergren [97].

Cette équation, sous sa forme non linéaire, s'écrit comme suit :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \dots\dots\dots \text{II.4}$$

Où :

Q_e et Q_t représentent respectivement les quantités de polluant adsorbé à l'équilibre et à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en mg.g^{-1} .

K_1 représente la constante de vitesse cinétique du premier ordre de la réaction chimique à l'instant-1.

b) Pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'adsorption des polluants sur l'adsorbant[98]. Ce modèle irréversible permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois la liaison rapide des solutés aux sites les plus réactifs et celle des liaisons lentes aux sites de faible énergie. L'équation du modèle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \dots\dots\dots \text{II.5}$$

Où :

K_2 représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en $\text{g.mg}^{-1}.\text{temps}^{-1}$.

4.2 Modélisation de l'équilibre d'adsorption :

Parmi les modèles représentant la relation d'équilibre entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration en soluté en solution C_e , deux modèles classiques peuvent être mentionnés : les modèles de Langmuir et de Freundlich.

a) Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en énergie et ne prend pas en compte les interactions entre les molécules adsorbées[99]. À l'équilibre, l'équation du modèle de Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{K_L \times Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots \text{II.6}$$

Où les paramètres suivants représentent :

- Q_m : Capacité d'adsorption maximale en mg.g^{-1} .
- K_L : Rapport des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption en L.mg^{-1} .

b) Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est semi-empirique. Il suppose une surface d'adsorbant hétérogène avec une distribution exponentielle des sites actifs basée sur les énergies d'adsorption[99].

. L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{II.7}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_F : Paramètre relatif à la capacité d'adsorption en $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$.

$1/n$: Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple (adsorbant/adsorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée. Cependant, ce modèle ne suppose pas l'existence d'une capacité d'adsorption maximale. Il est limité aux milieux dilués et ne prend en compte que les interactions adsorbat-adsorbant. Le coefficient $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de surface. Par conséquent, si $1/n = 1$, la répartition entre les deux phases est indépendante de la concentration. En revanche, si $1/n < 1$, l'adsorption est quantitativement plus significative, et pour $1/n > 1$, l'intensité d'adsorption est plus faible.

Pour cette étude, nous avons modélisé nos résultats expérimentaux par régressions non linéaires à l'aide du logiciel Pro ORIGIN 2022.

Chapitre 03 : Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que leurs discussions seront exposés. Dans un premier temps, nous présenterons l'étude de la synthèse des phases MAX (Cr_2AlC), et caractérisation des phases max et Mxéne.

La deuxième partie de ce chapitre traite de la synthèse de chitossan et formation du bille composite a base du chitosan

La troisième partie explore l'application de ces matériaux à l'élimination du vert de malachite par adsorption. nous donnerons les résultats relatifs à l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques (effet du pH, effet du temps de contact et effet du concentration) sur l'adsorption du vert malachite sur les billes composites a basse de chitosan, ainsi que la modélisation des cinétiques et des équilibres (isotherme de freundlich, isotherme de langmuir) d'adsorption sera effectuée.

III.1. Synthèse des phases MAX :

La figure III.19a illustre l'échantillon de Cr_2AlC extrait du four avec du sel de KCl. Le sel apparaît légèrement transparent et reste blanc.

Sur la figure III. 19b, après élimination du sel, nous avons observé que l'échantillon de surface de Cr_2AlC avec KCl est devenu transparent.

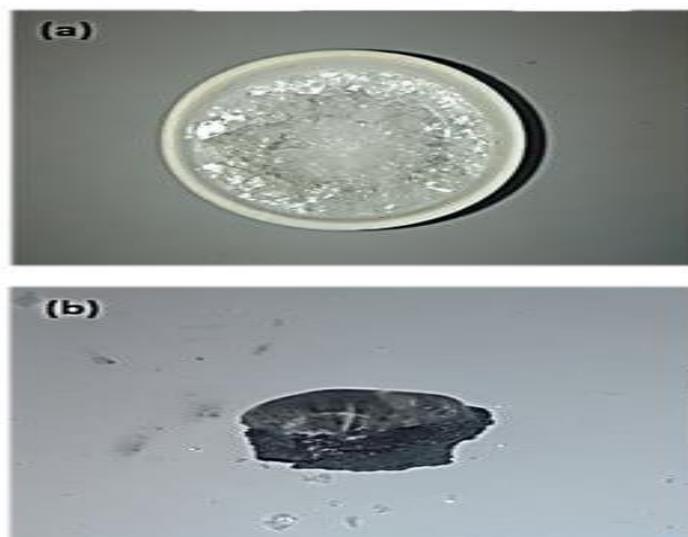


Figure III.19: Photographies numériques montrant (a: échantillon de Cr_2AlC prélevé dans le four avec du sel KCl, (b: l'échantillon de Cr_2AlC après élimination du sel. [99]

III.2 Caractérisation des phases MAX par diffraction des rayons X :

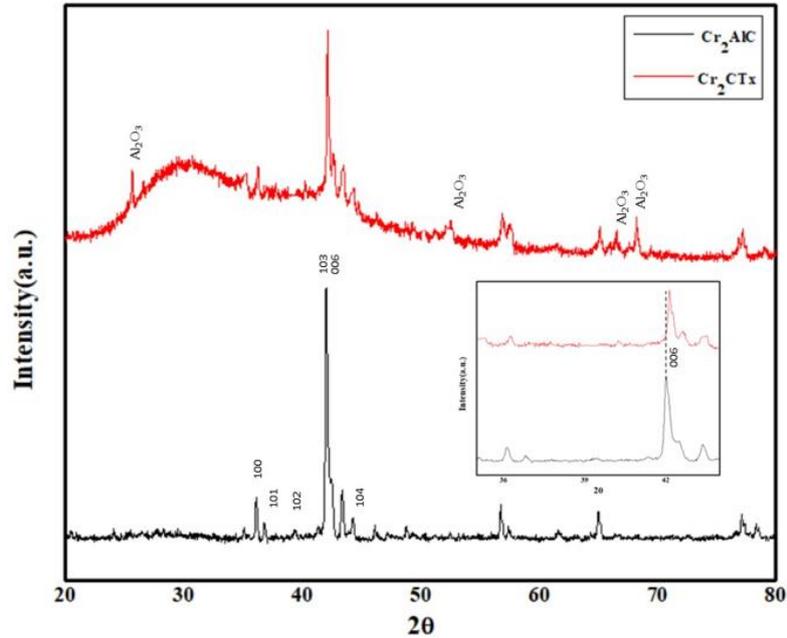


Figure III.20:Diagrammes DRX du MAX (Cr₂AlC) et de son MXene (Cr₂CT_x). [99]

III.3 Synthèse du chitosan et des bille composite :

Pour extraire la chitine des déchets de crevettes, nous avons utilisé une masse de 77 grammes de poudre de carapace sèche, traitée avec une solution d'acide chlorhydrique 3.85% pendant 18 heures sous agitation continue à température ambiante afin d'éliminer les composés minéraux qu'elle contenait. L'extraction a ensuite été poursuivie avec une solution basique d'hydroxyde de sodium 1N pendant 24 heures à température ambiante afin de décomposer le complexe chitine-protéine. Le traitement de blanchiment a ensuite été poursuivi avec du permanganate de potassium (KMnO₄) à 1% et de l'acide oxalique 1%, sous agitation magnétique pendant 3 heures. Cette étape a éliminé les matières colorées. Le traitement a produit une poudre blanche, la chitine. Cette dernière a été traitée avec une solution basique d'hydroxyde de sodium à 65 % pendant 3 jours à température ambiante, après une réaction de désacétylation qui a conduit à la production du polymère souhaité, le chitosane. Figure III. 21



Figure III.21: Le chitosane obtenu

Formu les bille dans une solution de cristallisation d'hydroxyde de sodium 2g de (NaOH).La photographie numérique présentée sur la figure III.22 montre une bille composite.



Figure III.22: Photographie numérique des bille composite a base de chitosane

III.4 Resultat d'adsorbtion :

III.4.1 Effet de temps :

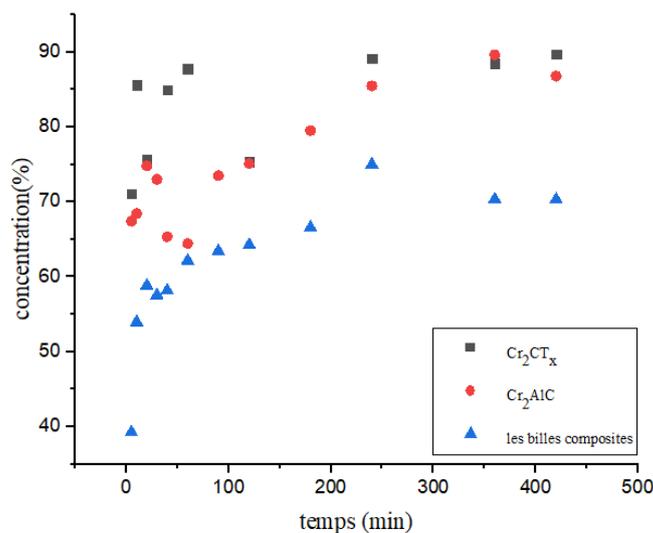


Figure III.23: Effet du temps sur l'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les bille composite

Nous avons étudié la cinétique du les billes composite a base de chitosane et la phase max (Cr₂AlC) et MXene (Cr₂CT_x) pour évaluer l'effet du temps d'exposition sur l'adsorption du Vm. La Figure III.23.

l'adsorption rapide d'un polluant organique chargé positivement peut être l'un des avantages de l'utilisation de MXene comme adsorbant. le Cr₂CT_x a atteint un taux d'élimination de VM, et sa valeur tait supérieure à celle du Cr₂AlC et les billes pour l'élimination du VM.

En fait, les billes composite est le plus lent à éliminer par rapport à tous les autres matériaux utilisés (max et mxene),

Les efficacités d'élimination atteignent 89.69 % pour le Cr₂CT_x, 86,77 % pour le Cr₂AlC, 74,44 % pour les billes composite

III.4.2 Effet de concentration :

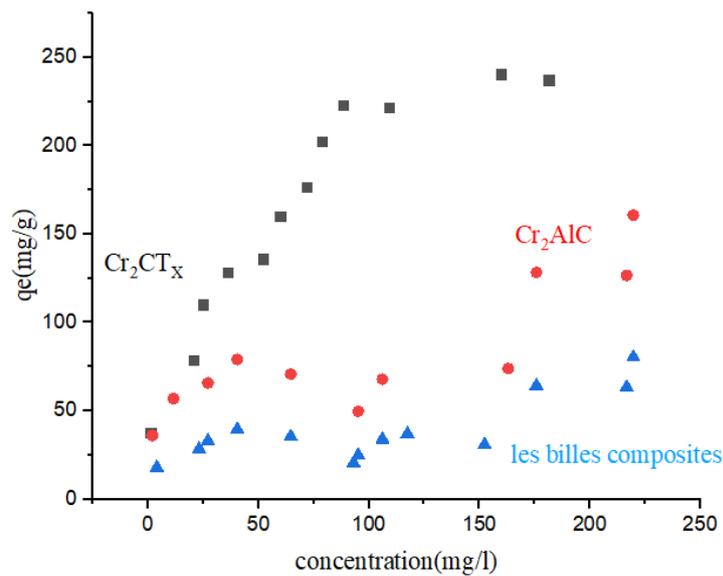


Figure III.24: Effet du concentration sur l'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les bille composite

III.4.3 Effet de pH :

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter la charge superficielle de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent, il contrôle le phénomène d'adsorption. L'influence de ce paramètre sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH 3 à pH 9. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 25

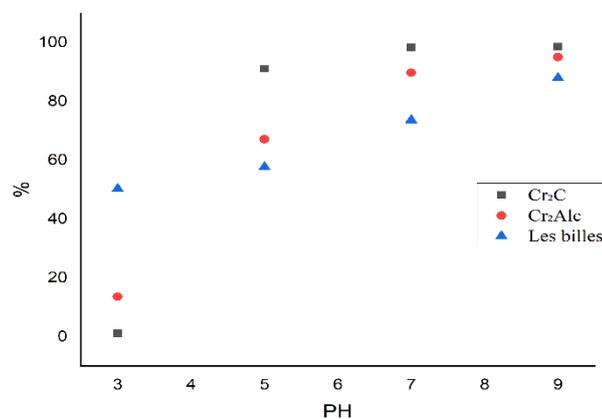


Figure III.25: Effet du pH sur l'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les bille composite

III.5 Modélisation d'adsorption :

III.5.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du vert malachite sur les différents supports adsorbants utilisés ont été modélisés en appliquant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre .

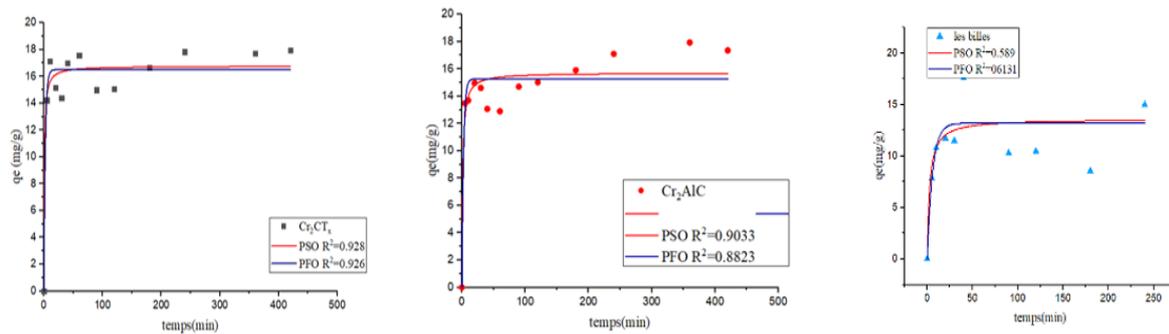


Figure III.26: Modélisation des cinétiques d'adsorption de VM sur les phases MXenes, MAX et les billes composite

Les résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption de vert malachite est de deuxième ordre

III.5.2 Modélisation des équilibres d'adsorption :

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

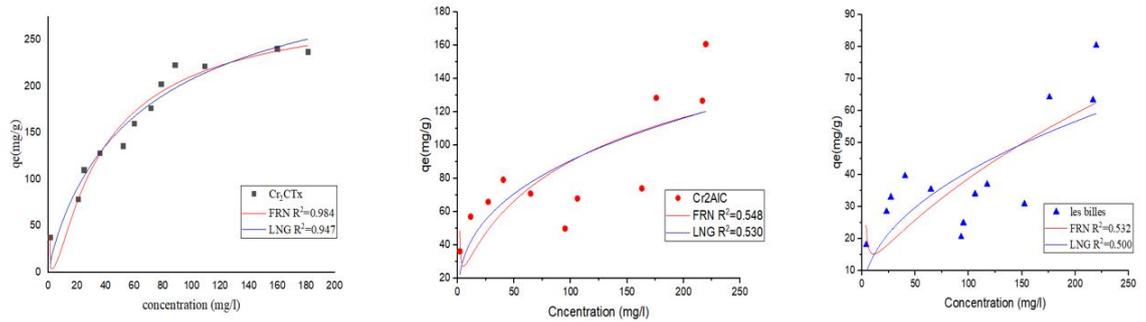


Figure III.27:Modélisation des isotherms d 'adsorption de VM sur les phases MXènes, MAX et les billes composite

L'équation d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbant, c'est-à-dire le rapport entre la quantité adsorbée et la quantité restante dans la solution à l'équilibre. Le modèle de Langmuir s'est avéré le plus approprié pour décrire l'équation d'adsorption du vert malachite sur les bille composite a basse chitosane et les Phases MAX , Mxènes

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de était la préparation d'un nouvel adsorbant en utilisant un biopolymère d'origine marine, le chitosane et valoriser un matériau bidimensionnel (Cr_2CT_x) et la phase max(Cr_2AlC) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption du vert malachite en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'adsorption du vert malachite sur les MXènes a montré que le pH initial de l'adsorbant donnent des pourcentages importants de la rétention du colorant.
- Le modèle de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption du vert malachite sur les matériaux (Cr_2CT_x , Cr_2AlC et les billes composites).
- La poudre de Mxène est un matériau bidimensionnel ayant des capacités d'adsorption intéressantes.
- La modélisation de la cinétique de l'adsorption du vm est de second ordre.

Rréférences

- [1] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase), Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften. 94 (1963) 672–676. <https://doi.org/10.1007/BF00913068>.
- [2] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbides of formula T₂MC, Journal of the Less Common Metals. 7 (1964) 133–138. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/00225088\(64\)90055-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/00225088(64)90055-4).
- [3] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1953.
- [4] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti₃SiC₂, Journal of the American Ceramic Society. 80 (1997) 513–516. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02861.x>.
- [5] M.W. Barsoum, MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides, (2013).
- [6] L.-O. Xiao, S.-B. Li, G. Song, W.G. Sloof, Synthesis and thermal stability of Cr₂AlC, J Eur Ceram Soc. 31 (2011) 1497–1502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009>.
- [7] Z. Wang, G. Ma, L. Liu, L. Wang, P. Ke, Q. Xue, A. Wang, High-performance Cr₂AlC MAX phase coatings: Oxidation mechanisms in the 900–1100°C temperature range, Corros Sci. 167 (2020) 108492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108492>.
- [8] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, Advanced Materials. 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [9] J. Nan, X. Guo, J. Xiao, X. Li, W. Chen, W. Wu, H. Liu, Y. Wang, M. Wu, G. Wang, Nanoengineering of 2D MXene-Based Materials for Energy Storage Applications, Small. 17 (2021) 1902085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201902085>.
- [10] X. Zhan, C. Si, J. Zhou, Z. Sun, MXene and MXene-based composites: Synthesis, properties and environment-related applications, Nanoscale Horiz. 5 (2020) 235–258. <https://doi.org/10.1039/c9nh00571d>.

- [11] Y.A.J. Al-Hamadani, B.-M. Jun, M. Yoon, N. Taheri-Qazvini, S.A. Snyder, M. Jang, J. Heo, Y. Yoon, Applications of MXene-based membranes in water purification: A review, *Chemosphere*. 254 (2020) 126821. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126821>.
- [12] W. Jeitschko, H. Nowotny, Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 —ein neuer Komplexcarbidgebiet-Typ, *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*. 98 (1967) 329–337. <https://doi.org/10.1007/BF00899949>.
- [13] W. Jeitschko, Die Kristallstruktur von $MoAlB$, *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*. 97 (1966) 1472–1476. <https://doi.org/10.1007/BF00902599>.
- [14] J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, L. Stobierski, New ceramics based on Ti_3SiC_2 , *Ceram Int*. 19 (1993) 219–222. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/02728842\(93\)90052-S](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/02728842(93)90052-S).
- [15] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 , *Journal of the American Ceramic Society*. 79 (1996) 1953–1956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
- [16] T. El-Raghy, A. Zavalianos, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti_3SiC_2 , *Journal of the American Ceramic Society*. 80 (1997) 513–516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02861.x>.
- [17] S.A. Thomas, J. Cherusseri, Recent advances in synthesis and properties of zirconiumbased MXenes for application in rechargeable batteries, *Energy Storage*. n/a (2023) e475. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/est2.475>.
- [18] M. Sokol, V. Natsu, S. Kota, M.W. Barsoum, On the Chemical Diversity of the MAX Phases, *Trends Chem*. 1 (2019) 210–223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>.
- [19] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *International Materials Reviews*. 56 (2011) 143–166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
- [20] L. Fu, W. Xia, MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications, *Adv Eng Mater*. 23 (2021) 2001191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.202001191>.
- [21] X. and G.Bei. Chen, Toughening mechanisms in nanolayered MAX phase ceramics— A review., *Materials* 10.4 (2017): 366. (n.d.).
- [22] W. Hu, Z. Huang, Y. Wang, X. Li, H. Zhai, Y. Zhou, L. Chen, Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite:A review, *J Alloys Compd*. 856 (2021) 157313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157313>.

- [23] H. Högberg, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch, L. Hultman, Epitaxial Ti₂GeC, Ti₃GeC₂, and Ti₄GeC₃ MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering, *J Mater Res.* 20 (2005) 779–782. <https://doi.org/DOI: 10.1557/JMR.2005.0105>.
- [24] D.J. Fisher, *Mechanical Properties of MAX Phases.*, Materials Research Forum LLC, 2021. (n.d.).
- [25] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, *Annu Rev Mater Res.* 41 (2011) 195–227. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci062910-100448>.
- [26] S. Gupta, M.W. Barsoum, On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review, *Wear.* 271 (2011) 1878–1894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>.
- [27] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *International Materials Reviews.* 56 (2011) 143–166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
- [28] D.J. Fisher, *Mechanical Properties of MAX Phases.*, Materials Research Forum LLC, 2021. (n.d.).
- [29] X. Li, S. Wang, G. Wu, D. Zhou, J. Pu, M. Yu, Q. Wang, Q. Sun, Oxidation and hot corrosion behaviors of MAX-phase Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Cr₂AlC, *Ceram Int.* 48 (2022) 26618–26628. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.356>.
- [30] D. Yu, Y. Tan, Oxidation behaviors of compositionally complex MAX phases in air, *Ceram Int.* 47 (2021) 30188–30193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.198>.
- [31] E. Drouelle, V. Brunet, J. Cormier, P. Villechaise, P. Sallot, F. Naimi, F. Bernard, S. Dubois, Oxidation resistance of Ti₃AlC₂ and Ti₃Al_{0.8}Sn_{0.2}C₂ MAX phases: A comparison, *Journal of the American Ceramic Society.* 103 (2020) 1270–1280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.16780>.
- [32] N. Ni, H. Zhang, Y. Zhou, Electronic structure, bonding characteristics, and mechanical behaviors of a new family of Si-containing damage-tolerant MAB phases M₅SiB₂ (M = IVB—VIB transition metals), *Journal of Advanced Ceramics.* 11 (2022) 1626–1640. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0636-9>.
- [33] M.D.L.M.-L.R.S.D.S.M.F.U.W. and C.S.B. Christin M. Hamm, Structural, magnetic and electrical transport properties of non-conventionally prepared MAX phases V₂AlC and (V/Mn)₂AlC, (n.d.).
- [34] A. Mockute, J. Lu, E.J. Moon, M. Yan, B. Anasori, S.J. May, M.W. Barsoum, J. Rosen,

Solid Solubility and Magnetism upon Mn Incorporation in the Bulk Ternary Carbides
Cr₂AlC and Cr₂GaC, *Mater Res Lett.* 3 (2015) 16–22.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.944676>.

- [35] Y. Zhou, F. Meng, J. Zhang, New MAX-Phase Compounds in the V–Cr–Al–C System, *Journal of the American Ceramic Society.* 91 (2008) 1357–1360.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02279.x>.
- [36] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in Ti₂Al(C_xN_{1-x})_y compounds, *J Eur Ceram Soc.* 32 (2012) 1803–1811.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.011>.
- [37] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, K. Lambrinou, The double solid solution (Zr, Nb)₂(Al, Sn)C MAX phase: a steric stability approach, *Sci Rep.* 8 (2018) 12801. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31271-2>.
- [38] T. Lapauw, D. Tytko, K. Vanmeensel, S. Huang, P.-P. Choi, D. Raabe, E.N. Caspi, O. Ozeri, M. to Baben, J.M. Schneider, K. Lambrinou, J. Vleugels, (Nb_x, Zr_{1-x})₄AlC₃ MAX Phase Solid Solutions: Processing, Mechanical Properties, and Density Functional Theory Calculations, *Inorg Chem.* 55 (2016) 5445–5452.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00484>.
- [39] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N.S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides, *Adv Funct Mater.* 23 (2013) 2185–2192.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>.
- [40] M. Ashton, K. Mathew, R.G. Hennig, S.B. Sinnott, Predicted Surface Composition and Thermodynamic Stability of MXenes in Solution, *The Journal of Physical Chemistry C.* 120 (2016) 3550–3556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11887>.
- [41] P.O.Å. Persson, MXene Surface Chemistry, in: B. Anasori, Y. Gogotsi (Eds.), *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 125–136. https://doi.org/10.1007/978-3-03019026-2_8.
- [42] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano.* 6 (2012) 1322–1331.
<https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [43] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B.C. Hosler, L. Hultman, P.R.C. Kent, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes), *ACS Nano.* 9 (2015) 9507–9516. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03591>.

- [44] B. Soundiraraju, R. Raghavan, B.K. George, Chromium Carbide Nanosheets Prepared by Selective Etching of Aluminum from Cr₂AlC for Hydrazine Detection, *ACS Appl Nano Mater.* 3 (2020) 11007–11016. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02230>.
- [45] X. Zou, H. Liu, H. Xu, X. Wu, X. Han, J. Kang, K.M. Reddy, A simple approach to synthesis Cr₂CTx MXene for efficient hydrogen evolution reaction, *Mater Today Energy.* 20 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100668>.
- [46] J. Halim, M.R. Lukatskaya, K.M. Cook, J. Lu, C.R. Smith, L.-Å. Näslund, S.J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, M.W. Barsoum, Transparent Conductive TwoDimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films, *Chemistry of Materials.* 26 (2014) 2374–2381. <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
- [47] M.R. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M.-Q. Zhao, N. Shpigel, M.D. Levi, J. Halim, P.-L. Taberna, M.W. Barsoum, P. Simon, Y. Gogotsi, Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides, *Nat Energy.* 2 (2017) 17105. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105>.
- [48] F.Z.X.S.H.P. Yangfan Shao, N-Functionalized MXenes: ultrahigh carrier mobility and multifunctional properties, *Chem. Soc. Rev.*, 2021,50, 12338-12376. (n.d.).
- [49] K.L.Q.L.Q.H.J.H.X.W. and S. Du Xian-Hu Zha, Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes, (n.d.).
- [50] J.Z.C.S. and Z.S. Zhonglu Guo, Flexible two-dimensional Tin+1Cn (n = 1, 2 and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories, (n.d.).
- [51] A.Ö.N.K.P.F.A. and C.S. Uğur Yorulmaz, Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures: a first-principles investigation, *2016 Nanotechnology* 27 335702. (n.d.).
- [52] V.N.M. and Y.G. Vadym N Borysiuk, Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides Tin+1Cn (MXenes), *Nanotechnology* 26 265705. (n.d.).
- [53] Y. Wang, Y. Xu, M. Hu, H. Ling, X. Zhu, MXenes: focus on optical and electronic properties and corresponding applications, 9 (2020) 1601–1620. <https://doi.org/doi:10.1515/nanoph-2019-0556>.
- [54] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N.S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides, *Adv Funct Mater.* 23 (2013) 2185–2192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>.

- [55] L. Hong, R.F. Klie, S. Ögüt, First-principles study of size- and edge-dependent properties of MXene nanoribbons, *Phys Rev B*. 93 (2016) 115412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115412>.
- [56] R. Momeni Feili, M. Dadsetani, R. Nejatipour, A. Ebrahimian, Electron Energy Loss Structures of Terminated Scandium and Hafnium MXene Monolayers from FirstPrinciples Calculations, *J Electron Mater*. 49 (2020) 2502–2520. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07946-w>.
- [57] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, S. Yunoki, Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review, *J Mater Chem C Mater*. 5 (2017) 2488– 2503. <https://doi.org/10.1039/C7TC00140A>.
- [58] Y. Lee, Y. Hwang, S.B. Cho, Y.-C. Chung, Achieving a direct band gap in oxygen functionalized-monolayer scandium carbide by applying an electric field, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 26273–26278. <https://doi.org/10.1039/C4CP03811H>.
- [59] Y. Lee, S.B. Cho, Y.-C. Chung, Tunable Indirect to Direct Band Gap Transition of Monolayer Sc₂CO₂ by the Strain Effect, *ACS Appl Mater Interfaces*. 6 (2014) 14724– 14728. <https://doi.org/10.1021/am504233d>.
- [60] X. Yu, J. Cheng, Z. Liu, Q. Li, W. Li, X. Yang, B. Xiao, The band gap modulation of monolayer Ti₂CO₂ by strain, *RSC Adv*. 5 (2015) 30438–30444. <https://doi.org/10.1039/C5RA01586C>.
- [61] A.N. Gandi, H.N. Alshareef, U. Schwingenschlögl, Thermoelectric Performance of the MXenes M₂CO₂ (M = Ti, Zr, or Hf), *Chemistry of Materials*. 28 (2016) 1647–1652. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04257>.
- [62] Q.Peng, J. Guo, Q. Zhang, J. Xiang, B. Liu, A. Zhou, R. Liu, and Y. Tian, Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136(11): p. 4113-4116..
- [63] Y.Ying, Y. Liu, X. Wang, Y. Mao, W. Cao, P. Hu, and X. Peng, Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. 7(3): p. 1795-1803..
- [64] K.Rasool, M. Helal, A. Ali, C.E. Ren, Y. Gogotsi, and K.A. Mahmoud, Antibacterial Activity of Ti₃C₂T_x MXene. *ACS Nano*, 2016. 10(3): p. 3674-3684..
- [65] N. M. N. A. O. X. P. K. B. D. Osti, G. Rother, W.T. Heller, A.C.T. van Duin, Y. Gogotsi, and E. Mamontov, Effect of Metal Ion Intercalation on the Structure of MXene and Water Dynamics on its Internal Surfaces. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2016.8(14),p.8859-8863..

- [66] Yu, X.-f., Y.-c. Li, J.-b. Cheng, Z.-b. Liu, Q.-z. Li, W.-z. Li, X. Yang, and B. Xiao, Monolayer Ti₂CO₂: A Promising Candidate for NH₃ Sensor or Capturer with High Sensitivity and Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(24):p. 1370713713..
- [67] A. E. K. Jastrzebska, D. Basiak, A. Zawada, W. Ziemkowska, T. Wojciechowski, D. Jakubowska, and A. Olszyna, Biological Activity and Bio-Sorption Properties of the TiC Studied by Means of Zeta Potential and SEM. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2016.11:p.2..
- [68] Ren, C.E., K.B. Hatzell, M. Alhabeab, Z. Ling, K.A. Mahmoud, and Y. Gogotsi, Charge and size-selective ion sieving through Ti₃C₂T_x MXene membranes. *The journal of physical chemistry letters*, 2015. 6(20): p. 4026-4031..
- L
FRA
- [69] O. Mashtalir, K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe, f M. W. Barsoum and Y. Gogotsi* Dye adsorption and decomposition on two dimensional titanium carbide in aqueous media *Journal of Materials Chemistry A* 2014..
- [70] A. Zheng Wei, a. Zhang Peigen, *, a. Tian Wubiana, a. Qin Xia, a. Zhang Yamei, a. Sun ZhengMing, b, ** Alkali treated Ti₃C₂T_x MXenes and their dye adsorption performance *Materials Chemistry and Physics* 2018..
- [71] A. Byung-Moon Jun, Jiyong Heob, Nader Taheri-Qazvinic, d, Chang Min Parke, Yeomin Yoon, * Adsorption of selected dyes on Ti₃C₂T_x MXene and Al-based metal-organic framework *Ceramics International* 2019..
- [72] C. Caia, b, 1, Ran Wangb, 1, Shufeng Liuc, Xiaoya Yand, Lexin Zhangb, Mingli Wangd, Qi Tongb, Tifeng Jiaoa, b, Synthesis of self-assembled phytic acid-MXene nanocomposites via a facile hydrothermal approach with elevated dye adsorption capacities *colloids and surfaces*, 2020.
- [73] A. Byung-Moon Jun, a. Sewoon Kim, b. Hojung Rho, c. Chang Min Park, *, a. Yeomin Yoon ** Ultrasound-assisted Ti₃C₂T_x MXene adsorption of dyes: Removal performance and mechanism analyses via dynamic light scattering *Chemosphere* 2020..
- [74] Bessi, Assia etude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base de polystyrène, thesis masters. Université Biskra. 2004
- [75] Généralité sur les polymères, propriété, synthèse, site web [www.chimie-sup.fr]
- [76] Thèse de Magister en physique, Bouzid Latifa, 2012.
- [77] Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux

- [78] P. Combette et I. Ernoult, physique des polymères tome I : STRUCTURE, FABRICATION ET EMPLOI. Hermann éditeurs (2005)
- [79] Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères Cécile-Anne NAUDIN
Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux
Techniques de l'Ingénieur
- [80] : « METHODES D'ANALYSEDES COMPOSES AMORPHES » Axe "Génie des Procédés", centre
SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [81] Laurent Gornet. Généralités sur les matériaux composites. Engineering school. 2008.
- [82] <http://www.spirit-science.fr/Matiere/polymeres.html>
- [83] Généralités sur les polymères ; **Chapitre I, 01 .pdf**
- [84] Benachour R. (2018). Préparation de chitosane à partir des carapaces de crevettes : étude
et caractérisations.Mémoire de master 2. Université BLIDA.
- [85] Gacem L. (2020). Modification par voie physique et par voie chimique du chitosane
synthétisé à partir de la chitine obtenue des carapaces de crevettes.Mémoire de master 2.
Université BOUIRA.
- [86] Dutta, P. K., Dutta, J., & Tripathi, V. S. (2004). Chitin and chitosan: Chemistry,
properties and applications.
- [87] Olteanu, C. E. & Enescu, D. (2007). Chitosan involved tissue engineering and
Regenerative
- [88] Pa, J. H., & Yu, T. L. (2001). Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous
solutions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(7), 985-991.
- [89] Czechowska-Biskup, R., Jarosińska, D., Rokita, B., Ulański, P., & Rosiak, J. M. (2012).
Determination of degree of deacetylation of chitosan-comparison of methods. *Progress on
Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 17, 5-20.
- [90] Hudson, S, M., Jenkins, D, W. (2003). Chitin and chitosan in: EPST. Mark HF, Ed. New
York: Wiley 569.
- [91] Focher, B., Naggi, A., Torri, G., Cosani, A., & Terbojevich, M. (1992). Chitosans from
Euphausia superba. 2: Characterization of solid-state structure. *Carbohydrate Polymers*,
18(1), 43-49.
- [92] Focher, B., Naggi, A., Torri, G., Cosani, A., & Terbojevich, M. (1992). Structural
differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions—evidence from
CP-MAS ¹³C-NMR, FT-IR and FT-Raman spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 17(2),
97-102.
- [93] Cho, Y. W., Jang, J., Park, C. R., & Ko, S. W. (2000). Preparation and solubility in acid

and water of partially deacetylated chitins. *Biomacromolecules*, 1(4), 609-614.

- [94] Grant, S., Blair, H. S., & McKay, G. (1989). Structural studies on chitosan and other chitin derivatives. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 190(9), 2279-2286.
- [95] X. Zou, H. Liu, H. Xu, X. Wu, X. Han, J. Kang, K.M. Reddy, A simple approach to synthesis Cr₂CTx MXene for efficient hydrogen evolution reaction, *Mater Today Energy*. 20 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100668>.
- [96] S.E.A.Ö.H.K.Ö. and S.A. George William Kajjumba, *Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application*, 2018.
- [97] H.B. Tan KL, *Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions*, *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017;74:25-48. (n.d.).
- [98] A.H. C. H. Giles, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms, *J. Colloid Interface Sci*, 47(3), 755-777, (1974). (n.d.).
- [99] DOCTORAL THESIS « SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF BIDIMENSIONAL MATERIALS (MXENES) IN WATER DEPOLLUTION» By Hiba BENAMOR