

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES POLYMERES

Intitulé du mémoire

**Elaboration d'un polymère à base
d'alginate, chitosane et nanotube de
carbone, caractérisations et applications.**

Présenté par :

OUADJINA Ibrahim

Encadré par :

SEFFAH Karima

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, je tiens à remercier mon encadreur Mlle : SEFFAH Karima, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Je remercie Mme Hadj ziane Directrice de Laboratoire de génie chimique pour son aide et son soutien tout au long de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leur amour, patience, confiance, éducation et sacrifice, et sans leur soutien je ne serais pas arrivé à ce que je suis.

Mes chers grand- mères, que dieu les protègent ;

Mes chers frères ;

Mes oncles, tantes, cousins et cousines ;

Tous mes amis;

A tous ce qui me connaisse de prêt et de loin.

SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction.....	10
CHAPITRE 1	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1.Généralités.....	13
1.1.1 Définition d'un biopolymère.....	13
1.1.2. Différentes classes des polymères biodégradables.....	13
1.1.2.1. Polymères issus de ressources fossiles.....	13
1.1.2.2. Polymères issus d'agro-ressources.....	13
1.1.2.3. Polymères issus d'origine microbienne.....	14
1.1.2.4. Polymères issus des biotechnologies.....	14
1.1.3. Avantages et inconvénients des biopolymères.....	15
1.1.3.1. Principaux avantages des biopolymères.....	15
1.1.3.2. Inconvénients des biopolymères.....	15
1.1.4. Principales applications des biopolymères.....	15
1.1.5 Les impacts environnementaux des biopolymères.....	15
1.2. L'alginate de sodium.....	16
1.2.1. Composition chimique.....	16
1.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	17
1.2.2.1. Solubilité.....	17
1.2.2.3. Comportement rhéologique.....	17
1.2.3. Application de l'alginate de sodium.....	17
1.3. Le chitosane.....	19
1.3.1. Définition.....	19
1.3.2. Les dérivés du chitosane.....	19
1.3.3. Propriétés physico-chimiques.....	20
1.3.3.1. Degré de Déacétylation (DD).....	20
1.3.3.2. Cristallinité.....	20
1.3.3.3. Solubilité.....	21
1.3.3.4. Viscosité.....	21
1.3.4. Caractérisation du chitosane.....	21
1.3.5. Applications du chitosane.....	22
1.4 Nanotubes de carbone.....	24
1.4.1 Structure.....	24
1.4.2. SWNTs, DWNTs et MWNTs.....	24
1.4.3 Propriétés.....	25
1.4.4. Synthèse des nanotubes de carbone.....	25
1.4.4.1. Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD).....	25
1.4.4.2. Synthèse par arc électrique.....	26
1.4.4.3. Synthèse par ablation laser.....	26
1.4.5 Applications.....	26
1.4.6. Etude des travaux réalisés sur l'adsorption.....	27

CHAPITRE 2

MATERIEIS ET METHODES

2.1. Les produits.....	28
2.2. Matériels et méthodes.....	28
2.2.1. Purification des nanotubes de carbone.....	28
2.2.2. Synthèse de l'adsorbant.....	29
2.3. Caractérisation du nanomatériau.....	30
2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
2.3.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	30
2.3.3. Spectroscopie Raman.....	31
2.3.4. Point de zéro charge pH _{PZC}	31
2.4. L'étude de l'adsorption	31
2.4.1. Présentation des polluants.....	31
2.4.1.1. Méthyl Orange.....	31
2.4.1.2. Bleu de méthylène.....	32
2.4.2. Essais d'adsorption.....	33
2.4.3. Etude de l'adsorption.....	34
2.4.4. Modélisation de la cinétique.....	35
2.4.5. Etude des isothermes d'adsorption.....	35

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. La préparation de support adsorbant.....	37
3.2. Présentation des nanotubes de carbone.....	37
3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	37
3.2.2. Spectroscopie Raman.....	38
3.2.3 Analyse par diffraction des rayons X.....	39
3.3. Caractérisation des adsorbants.....	39
3.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	39
3.3.2. Diffractomètre Rayons X (DRX).....	42
3.3.3. Spectroscopie Raman.....	44
3.3.4. pH isoélectrique pH _{pzc}	45
3.4. Etude de l'Adsorption du méthyl orange sur l'adsorbant synthétisé.....	45
3.4.2. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption.....	46
3.4.3. Effet de la masse.....	47
3.4.4. Effet de la concentration initiale.....	47
3.4.5. Effet du pH.....	48
3.4.6. Etude comparative.....	49
3.4.6.1 Effet du temps sur la cinétique d'adsorption de méthyl orange sur les deux adsorbants NTC/Alginate/Chitosane et Alginate/Chitosane	49
3.4.7. Etude de l'Adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant synthétisé.....	50
3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	51
3.5.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre.....	51
3.5.2. Etablissement des isothermes adsorptions.....	52
Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	56

Résumé

L'objectif principal de cette étude est la synthèse d'un adsorbant à base d'alginate, chitosane et le DWCNTs. Ce dernier a été caractérisés par infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), Détermination de pH_{pzc} , diffractomètre de rayon X (DRX) et la Spectroscopie Raman. L'adsorbant a été testé dans l'élimination de méthyl orange à partir des solutions contaminées. L'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de 5 h est adéquat pour atteindre un état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat. La capacité d'adsorption du DWCNTs/alginate/chitosane a été améliorée par 1,5 fois que celle de alginate/chitosane. La cinétique d'adsorption est correctement d'écrite par le modèle cinétique du pseudo second ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption est en accord avec le modèle de Langmuir qui représente mieux la modélisation avec un $R^2 = 0.99$.

Mots clés : Adsorption- Biopolymère- Nanotube de carbone –Alginate- Chitosane-Méthyl orange.

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو توليف مستخلص من الألجينات، الشيتوزان وDWCNTs. وقد قمنا بتمييز هذا الأخير بتحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وتقدير pH_{pzc} ، وقياس إنكسار الأشعة السينية (XRD)، ونظرية رامن الطيفية. تم اختبار المادة الممتصة في إزالة الملون برتقال الميثيل من المياه الملوثة. وقد أظهرت الدراسة الحركية أن زمن 5 ساعات كافٍ للوصول إلى حالة من التوازن الزائف الممتز-الامتصاص. تم تحسين قدرة الامتزاز من DWCNTs / ألجينات / الشيتوزان بنسبة 1.5 مرة من الألجينات / الشيتوزان. يتم كتابة حركية الامتزاز بشكل صحيح من قبل النموذج الحركي للترتيب الثاني الزائف. تتوافق نمذجة الأيسوثرم بالامتزاز مع نموذج Langmuir، والذي يمثل بشكل أفضل النمذجة بـ $R2 = 0.99$.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز - أنابيب الكربون-كيتوزان-الجينات-ميثيل برتقال-بيوبوليمار

Abstract

The main objective of this study is the synthesis of an alginate adsorbent, chitosan and DWCNTs. The latter was characterized by Fourier transform infrared (FTIR), pzc pH determination, X-ray diffractometer (XRD) and Raman Spectroscopy. The adsorbent has been tested in the removal of methyl orange from the contaminated solutions. The kinetic study has shown that a contact time of 5 h is adequate to reach a state of pseudo-balance adsorbent-adsorbate. The adsorption capacity of DWCNTs / alginate / chitosan was improved by 1.5 times that of alginate / chitosan. The kinetics of adsorption is correctly written by the kinetic model of the pseudo second order. The modeling of the adsorption isotherms is in agreement with the Langmuir model, which better represents modeling with $R2 = 0.99$.

Key words: Adsorption - Biopolymer - Carbon nanotube - Alginate - Chitosan - Methyl orange.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : <i>Macrocystis pyrifera</i> (a) ; <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>Laminaria digitata</i> (c)	15
Figure 1.2 : Monomères de la chaîne alginate.....	15
Figure 1.3 : Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium.....	16
Figure 1.4 : Structure chimique du chitosane.....	18
Figure 1.5 . Exemples des dérivés chimiques du chitosane.....	19
Figure 1.6 . Structure des nanotubes de carbone.....	23
Figure 1.7 : Représentation des différents NTCs synthétisés, à savoir les NTC monoparois (SWNTs), biparois (DWNTs) et multi-parois (MWNTs).....	24
Figure 2.1 : Principe de l'extraction des NTCs par HCl et lavage.....	28
Figure 2.2 : Mélange d'alginate/chitosane/NTC.....	29
Figure 2.3 : L'adsorbant synthétisé.....	30
Figure 3.1 : Le support adsorbant synthétisé.....	37
Figure 3.2 : Spectre FTIR des nanotubes de carbones bi-parois bruts.....	38
Figure 3.3 : Spectre Raman des nanotubes de carbone bi-parois.....	38
Figure 3.4 : Diffractogrammes des nanotubes de carbones bi-parois bruts.....	39
Figure 3.5 : Spectre infrarouge de chitosane.....	40
Figure 3.6 : Spectre infrarouge d'alginate.....	41
Figure 3.7 : Spectre infrarouge <i>DWCNTs</i> /alginate/chitosane.....	42
Figure 3.8 : Diffractogramme DRX de (Alg/Chit).....	43
Figure 3.9 : Diffractogramme DRX de (Alg/Chit/ <i>DWCNTs</i>).....	43
Figure 3.10 : Les spectres Raman de <i>DWCNTs</i> /Alg/Chit.....	44
Figure 3.11 : Détermination du point de charge nulle de (<i>DWCNTs</i> /Alg/Chit).....	45
Figure 3.12 : Capacité d'adsorption du méthyl orange sur le <i>DWCNTs</i> /alg/chit En fonction de temps.....	46
Figure 3.13 : Capacité d'adsorption du méthyl orange sur le <i>DWCNTs</i> /alg/chit en fonction de la masse d'adsorbant.....	47
Figure 3.14 : Capacité d'adsorption du méthyl orange de sur le <i>DWCNTs</i> /alg/chit en fonction de la concentration initiale.....	48
Figure 3.15 : Capacité d'adsorption du méthyl orange de sur le <i>DWCNTs</i> /alg/chit en fonction du pH.....	49

Figure 3.16 : Capacité d'adsorption duméthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit et Alg/Chit en fonction de temps.....	50
Figure 3.17 : la variation de la concentration avant et après adsorption du bleu deméthylène sur DWCNTs/alg/chit.....	50
Figure 3.18 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption duméthyl orange.....	51
Figure 3.19 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption duméthyl orange.....	52
Figure 3.20 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du méthyl orange.....	53
Figure 3.21 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme duméthyl orange.....	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Principaux polymères biodégradables.....	13
Tableau 1.2 : Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications	17
Tableau 1.3 : Quelques applications du chitosane.	22
Tableau 2.1 : Les principales caractéristiques physico-chimique du MO.....	32
Tableau 2.2 : Les principales caractéristiques physico-chimique du BM.....	33
Tableau 3.1 : Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre du DWNTs/Alg/Chit.....	52
Tableau 3.2: Paramètres de la modélisation relative aux deux isothermes d'adsorption du DWNTs/Alg/Chit.....	53

Liste des Abréviations

T : Température en Kelvin.

NTC : Nanotubes de carbone.

Alg : Alginate

Chit : Chitosane

MO : Méthyl orange

BM : Bleu de méthylène

SWNT: Nanotubes de carbones mono-parois.

DWCNT : Nanotubes de carbones bi-parois.

MWNT : Nanotubes de carbones multi-parois.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

t : Temps (min).

k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

k_2 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Q_t : Quantité adsorbée à instant t.

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

1/n : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

K : Constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

CIRIMAT : Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux.

YIG : Yttrium IronGarnet.

CCVD : CatalyticalChemicalVapourDeposition.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

FTIR : Fourier TransformedInfraRedspectroscopy.

pH : Potentiel hydrogène.

pzc : Point de charge nulle.

R% : Pourcentage d'élimination des rejets étudié.

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg.L^{-1}) respectivement.

V : Volume de la solution (L). W ou m : Masse de l'adsorbant en (g).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Liés aux activités anthropiques, la dissémination de composés chimiques dans l'environnement peut être une source de nuisance pour la santé humaine ainsi que pour l'écosystème [1]. Trouver des méthodes et des procédés de dépollution efficaces et à faible coût constituent toujours un enjeu important pour une approche globale de lutte contre la dispersion de contaminants. De nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui pour la décontamination des eaux polluées, par exemple l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption. Parmi les méthodes d'élimination de ces contaminants dans les effluents aqueux, l'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus attractives.

En général, les polymères synthétiques issus des produits pétrochimiques ont de mauvaises propriétés d'adsorption /reproductivité et ne sont pas facilement dégradables dans la nature. L'accroissement rapide des déchets ménagers et industriels a conduit à une conjugaison des efforts pour la mise en oeuvre de nouveaux matériaux biodégradables /biocompatibles, renouvelables et à réduire ainsi le grand volume des polymères synthétiques.

Les nanotubes de carbone sont des nanomatériaux qui ont connu un développement considérable ces dernières années, avec une forme fibreuse, grande surface externe accessible, et un mésopore bien développé [2]. Cependant le coût très élevé de ces matériaux très onéreux constitue un vrai obstacle pour leur utilisation dans différents domaines et particulièrement dans la dépollution des eaux [3]. D'autre part, l'application de la technologie des particules magnétiques pour l'élaboration de nouveaux nanomatériaux a reçu une attention considérable ces dernières années. Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est de préparer de nouveaux matériaux qui rassemblent les fortes capacités d'adsorption des nanotubes de carbone et les propriétés magnétiques du chitosane, il s'agit de d'un nanocomposite à base de nanotubes carbonés bi-parois en très faible quantité et de chitosane et par la suite mettre en évidence leurs capacités dans les procédés d'adsorption pour l'élimination d'un colorant en solution en régime statique batch.

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail est restitué en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui nous permettra de mieux positionner notre problématique. Dans cette partie, des généralités sur les bio polymères, l'alginate, chitosane et les nanotubes de carbone. Le second chapitre présente les matériaux utilisés et les méthodologies sélectionnées pour la préparation et la caractérisation du bio adsorbant ainsi que les protocoles expérimentaux pour les études d'adsorption en batch. Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux et à leur interprétation.

Ce mémoire est conclu par une conclusion générale et la présentation de perspectives.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Généralités :

1.1.1 Définition d'un biopolymère

Les polymères qui intéressent l'industrie des matériaux composites sont ceux qui se dégradent en quelques années et présentent des performances mécaniques suffisantes pour des pièces techniques, puisqu'ils jouent le rôle de matrice dans la plupart des cas. Les biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles [4].

Un **micro-organisme** est un être vivant de taille microscopique ; il est présent dans toute la nature, utile dans les biotechnologies. On distingue deux groupes principaux :

- Les **procaryotes**, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées).
- Les **eucaryotes**, organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons [5].

1.1.2. Différentes classes des polymères biodégradables

Il existe quatre grandes familles de polymères biodégradables exposées ci-dessous. Des exemples sont répertoriés dans le tableau 1.1 [6].

1.1.2.1. Polymères issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (caprolactone) (PCL), de copolyestersaliphatiques tels que le poly (butylène succinateadipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [6].

1.1.2.2. Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères issus de ressources renouvelables, aussi appelés agro matériaux ou biopolymères, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

sont issus de plusieurs types d'agrocomposés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques. Les polysaccharides peuvent être d'origine bactérienne (xanthane...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques [6].

1.1.2.3. Polymères issus d'origine microbienne

Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et excrétés ou stockés par les microorganismes. Cette famille comprend principalement les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) un homopolymère, le poly (hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable [6].

1.1.2.4. Polymères issus des biotechnologies

Ces polymères sont dits issus des biotechnologies car ils sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly (Acide Lactique)) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables [6].

Tableau 1.1 : Principaux polymères biodégradables [6].

Polymères issus de ressources fossiles	Polymères issus d'agroressources	Polymères issus d'origine microbienne	Polymères issus des biotechnologies
PCL PBA PBS PES PEA PBSA PBAT	Xanthane Cellulose Amidon Chitine Chitosane Caséine Soie Laine Gluten Gélatine lignines	PHB PHBV	PLA

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.3. Avantages et inconvénients des biopolymères

1.1.3.1. Principaux avantages des biopolymères

- Neutralité en termes de cycle CO₂.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles.
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).

1.1.3.2. Inconvénients des biopolymères

- Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- Propriétés physique parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

1.1.4. Principales applications des biopolymères

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables. On les appelle alors des bioplastiques.

Pourtant, cette idée n'est pas nouvelle puisque des 1930, Ford avait fait appel à des protéines de soja pour produire des pièces intérieures de voiture puis des pièces de carrosserie. Mais, aujourd'hui, un nouvel élan est donné aux bioplastiques du fait des difficultés liées au recyclage de nos déchets toujours plus nombreux, à la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles et aux soucis d'approvisionnements pétroliers de plus en plus coûteux [7].

1.1.5 Les impacts environnementaux des biopolymères

Les biopolymères peuvent être durables, carboneutres et toujours renouvelables, car ils sont fabriqués à partir de végétaux pouvant être cultivés indéfiniment. Ces matières végétales proviennent de cultures agricoles non alimentaires. Par conséquent, l'utilisation de biopolymères créerait une industrie durable. En revanche, les charges de départ pour les polymères dérivés des produits pétrochimiques finiront par s'épuiser. En outre, les biopolymères ont le potentiel de réduire les émissions de carbone et de réduire les quantités de CO₂ dans l'atmosphère: en effet, le CO₂ libéré lors de leur dégradation peut être réabsorbé par les cultures cultivées pour les remplacer.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.2. L'alginate de sodium

L'alginate de sodium est un polysaccharide de structure linéaire, biopolymère anionique, extrait des algues brunes, et il peut être produit par voie bactérienne [8]. Au niveau industriel, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes (Figure 1.1) : *Macrocystis pyrifera* récoltée aux Etats-Unis, *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea* ou encore *Ascophyllum nodosum* récoltée en Europe.

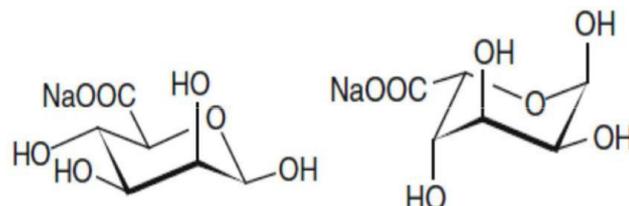
L'alginate est le polysaccharide le plus abondant de ces organismes, constituant plus de 40% de leur poids sec, couramment utilisé dans des applications biologiques notamment dans le domaine de l'encapsulation cellulaire et de la délivrance contrôlée de molécules à effet thérapeutique. Ce succès est dû notamment à son mode de gélification et à sa biocompatibilité largement démontrée dans la littérature [9].



Figure 1.1 : *Macrocystis pyrifera* (a) ; *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitata* (c)

1.2.1. Composition chimique

Les alginates sont des sels d'acide alginique, constitués de deux monomères saccharidiques de base : acide α - L - guluronique (G) et acide β - D - mannuronique (M), dont la séquence varie.



β -D-mannuronate (M) α -L-guluronate (G)

Figure 1.2 : Monomères de la chaîne alginate

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La séquence des différents blocs (M) et (G) dépend du type d'algue, de son âge ainsi que de la partie dont est isolé l'alginate. La saison de récolte affecte de même la composition en blocs et les séquences [10].

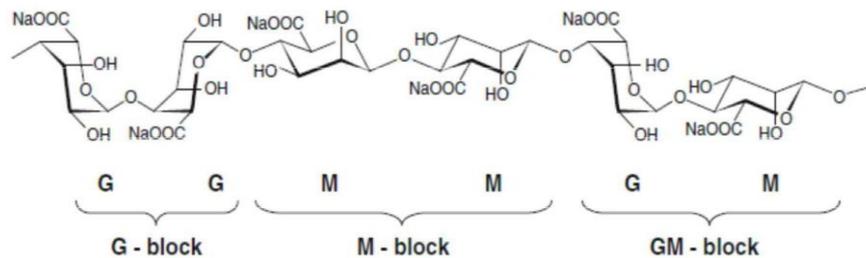


Figure 1.3 : Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium

1.2.2. Propriétés physico-chimiques

1.2.2.1. Solubilité

Il existe trois paramètres déterminants limitant la solubilité de l'alginate dans l'eau. Premièrement, Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le PH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel .Deuxièmement, la force ionique du solvant joue un rôle important sur la solubilité de l'alginate en limitant son hydratation en milieu aqueux. Et pour finir, le taux de cations gélifiants présents dans le solvant influence bien évidemment la solubilité de l'alginate.

1.2.2.2. Gélification

La principale caractéristique de l'alginate est sa capacité à gélifier en présence de cations multivalents. Cette transition sol/gel n'est pas influencée par la température. Les sels d'alginates sont solubles dans l'eau et sont capables de gélifier en présence de cations multivalents tels que les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} ou encore Al^{3+} grâce à la formation d'une jonction impliquant plusieurs chaînes polysaccharidiques.

1.2.2.3. Comportement rhéologique

Les alginates ont en général un comportement quasi-Newtonien, même si des déviations peuvent être observées suivant plusieurs facteurs, notamment le type d'alginate, la concentration de la solution, la composition chimique de l'alginate, sa masse moléculaire moyenne, etc.

1.2.3. Application de l'alginate de sodium

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

L'alginate produit à grande échelle trouve des applications principalement dans les domaines de l'agroalimentaire et textile, pour laquelle environ 80% de la production y est transformée. Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent **filmogène**, gélifiant, etc. (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications [11].

Application	Rôle de l'alginate
Industrie textile (50%)	Epaississant pour les pâtes d'impression, Epaississant et stabilisateur des teintures, Agent d'imperméabilisation, Agent plastifiant et filmogène.
Industrie agroalimentaire (30%) codes E401 à E405	Epaississant, texturant, conservateur, dans de nombreux produits : confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, produits laitiers, stabilisateur dans les crèmes glacées (empêche la formation de cristaux).
Industrie du papier (5%)	Agglomérant pour les fibres, apprêt de surface, Epaississant et stabilisant dans les colles, Maintien des pigments en suspension.
Industrie pharmaceutique (5%)	Stabilisateur d'émulsions, agglomérant dans les comprimés, épaississant et hémostatique dans les pommades, pansements, mèches nasales, Gélifiant dans les pâtes à empreinte dentaire.
Divers (10%)	Epaississant dans les produits de beauté et pâtes à dentifrice, stabilisateur pour les peintures et vernis, Flocculant en traitement des eaux, Agglomérant pour les électrodes de soudure, Agent absorbant dans les couches pour bébé.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.3. Le chitosane

1.3.1. Définition

Le chitosane est un polysaccharide cationique obtenu à partir de la déacétylation partielle de la chitine, le principal constituant du squelette des crustacés. C'est un copolymère comprenant la N-acétyl-D-glucosamine et la D-glucosamine. Ce polysaccharide est bon marché, possède d'excellentes propriétés adhésives des cellules (biocompatibles), en plus d'être soluble dans l'eau dans des conditions acides ($\text{pH} < 6$) [11].

La nature polycationique du chitosane permet la formation de complexes polyélectrolytes avec l'alginate ou en présence de polymères polyanioniques. Le chitosane est souvent utilisé en combinaison avec l'alginate comme revêtement afin de modifier la vitesse de diffusion des substances encapsulées ou en tant qu'additif pour la modification de la structure des billes.

L'interaction électrostatique des groupes carboxyliques de l'alginate avec les groupes amine du chitosane résultent en la formation de billes ou de films beaucoup plus résistants permettant une meilleure rétention des cellules encapsulées. Cependant, le chitosane a des effets bactériostatiques ce qui pourrait limiter son utilisation dans les techniques de micro encapsulation bactérienne [12].

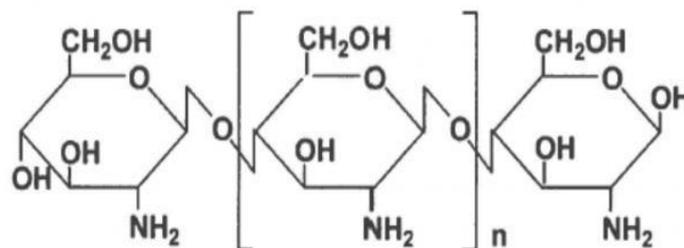


Figure 1.4 : Structure chimique du chitosane

1.3.2. Les dérivés du chitosane

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane qui incluent : l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxymethylation, la carboxyalkylation [13].

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

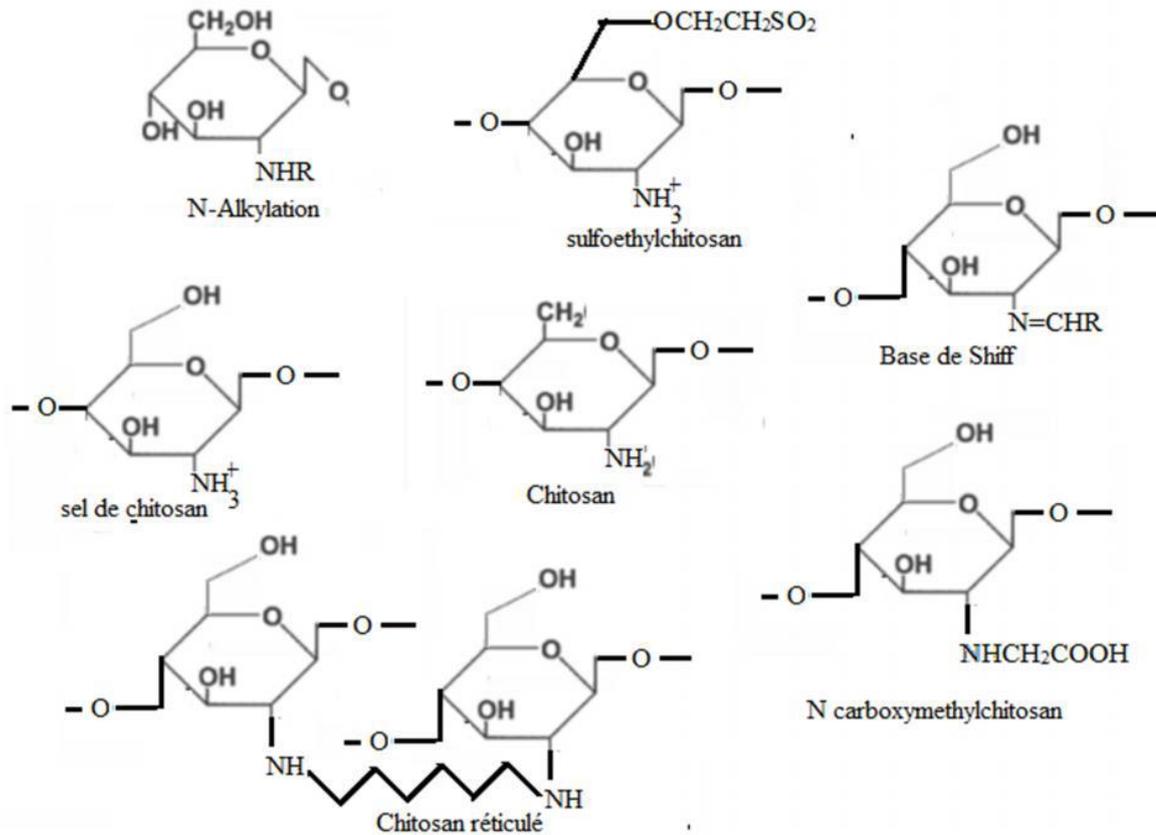


Figure 1.5. Exemples des dérivés chimiques du chitosane.

1.3.3. Propriétés physico-chimiques

1.3.3.1. Degré de Déacétylation (DD) :

Le degré de déacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe 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 [14].

1.3.3.2. Cristallinité :

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles.

La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. 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)[14].

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.3.3.3. Solubilité :

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. Il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines. Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, et cela favorise donc la solubilité de chitosane. Ce dernier est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-1 %) [14].

1.3.3.4. Viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre [15].

1.3.4. Caractérisation du chitosane

La conformation des chaînes du polymère en solution dépend du pH et du degré de désacétylation (DDA). Lorsque la densité de charge sur la chaîne de polymère est élevée, la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité [16, 17,18].

a) Masse moléculaire moyenne

La masse moléculaire moyenne du chitosane peut être caractérisé par viscosimétrie, il est nécessaire de connaître les paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink et Sakurada: $[\eta] = K M^a$

Où: $[\eta]$: viscosité intrinsèque

M : Poids moléculaire moyen

a et K : constantes pour un système solvant/soluté donné.

Ces méthodes présentent certains problèmes. En effet, la présence possible de micro gels ou d'agrégats favorisés par les liaisons hydrogènes, des variations dans la force ionique, l'influence du vieillissement des solutions et des effets électrostatiques (dus aux charges des groupes amines protonés) induisent des erreurs de calculs [19].

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

b) Degré de déacétylation

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer le degré de déacétylation DDA du chitosane. Ces méthodes sont classées en trois catégories:

- Méthodes spectroscopiques : spectroscopie IR, RMNH, RMNC13, RMNN15 et UV.
- Méthodes classiques : divers types de titrage, conductométrie, potentiométrie...
- Méthodes destructives : analyse élémentaire, hydrolyse acide ou enzymatique de la chitine / chitosane et suivie de la mesure DA par colorimétrie ou chromatographie liquide haute performance, chromatographie pyrolyse-gaz et analyse thermique par calorimétrie différentielle.

Ces méthodes ont été comparées pour leurs performances et limitations ainsi que leurs avantages et inconvénients. L'utilisation de procédés de spectroscopie IR et RMN offre un certain nombre d'avantages. Ils n'ont pas besoin de procédures à long terme pour préparer des échantillons, et ils fournissent des informations sur la structure chimique.

La RMNH et les techniques UV sont plus sensibles que la spectroscopie IR, RMNC13 et RMNN15. La technique IR est surtout utilisée pour une évaluation qualitative et des études comparatives. Les méthodes conventionnelles ne sont pas applicables à la chitine hautement acétylée. Les résultats de ces derniers procédés sont affectés par la force ionique du solvant, le pH et la température de la solution. Dans les méthodes destructives, des temps plus longs sont nécessaires pour les mesures par rapport à la spectroscopie et les méthodes conventionnelles, mais ils s'appliquent à toute la gamme du DDA [20].

1.3.5. Applications du chitosane

La nature et le nombre d'unités glycosidiques confèrent au chitosane des propriétés filmogènes. En outre, ces films présentent une perméabilité importante.

Le chitosane est biocompatible, biodégradable et non toxique. Il trouve donc des applications dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. Son utilisation dans les secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles -comme le montre le tableau 1.3, a fait l'objet de nombreux brevets.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1.3. Quelques applications du chitosane [21] :

Champs d'application	Application
Médecine	Accélération de la cicatrisation et guérison des blessures
Chirurgie plastique	Stimulation de la régénération des tissus
Ingénierie tissulaire	Reconstitution de la peau, régénération osseuse
Pharmacie	Matériel absorbable avec contrôle de libération de principes actifs
	Lentilles de contact
	Adjuvant de vaccination
	Implants dentaires
Chirurgie dentaire	Crèmes de soins
Dermatologie	Diminution de turbidité
Traitement des eaux	Agent de conservation
Alimentaire	Enrobage protecteur (fruits)
	Libération de fertilisants et nutriments
Agriculture	

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.4 Nanotubes de carbone

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés comme la médecine [22]. Les matériaux composites [23], la microélectronique [24] le photovoltaïque [25][26], le stockage de l'énergie [27], ou encore l'optique.[28, 29,30] Ainsi, selon Web of Science, plus de 135 000 articles traitant de nanotubes de carbone ont été publiés.

1.4.1 Structure

La structure des nanotubes de carbone est aujourd'hui connue et la formation d'un nanotube peut être visualisée comme étant la résultante de l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même.

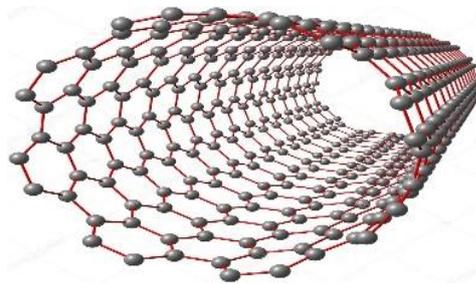


Figure 1.6. Structures des nanotubes de carbone

1.4.2. SWNTs, DWNTs et MWNTs

Il existe deux sortes de NTCs selon le nombre de parois qui les compose. D'une part, les nanotubes de carbone monoparois ou Single-Walled carbon Nano Tubes (SWNTs) sont formés d'un seul feuillet de graphène enroulé sur elle-même (Figure 1.7). Ils ont été pour la première fois synthétisés par arc électrique en 1991[31], [32]. D'autre part, les nanotubes de carbone multi-parois ou Multi-Walled carbon Nano Tubes (MWNTs) sont constitués de plusieurs tubes concentriques, dont le nombre peut varier entre 2 et 50. On distingue ainsi les nanotubes de carbone biparois ou Double-Walled carbon Nano Tubes (DWNTs) ne possédant que deux parois et représentant ainsi une forme de NTCs entre les SWNTs et les MWNTs.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

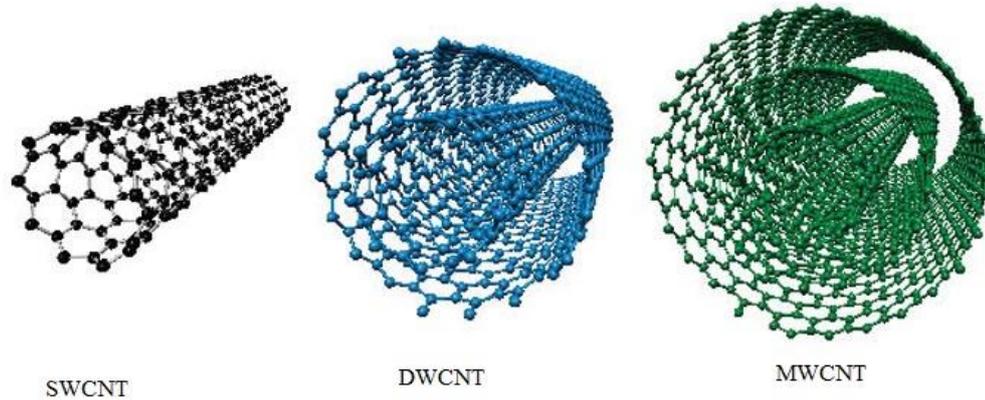


Figure 1.7 : Représentation des différents NTCs synthétisés, à savoir les NTC monoparois (SWNTs), biparois(DWNTs) et multi-parois (MWNTs).

1.4.3 Propriétés

De par leur structure particulière, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques, électroniques et thermiques intéressantes. Ainsi, un module de Young (caractéristique de la rigidité d'un matériau) de 0.9 TPa a pu être mesuré pour des nanotubes de carbone multi-parois [33]. Cette valeur peut être comparée au module de Young de l'acier qui est de 0.2 TPa. Leur résistance à la traction est de l'ordre de 150 GPa. Les nanotubes de carbone ont une conductivité électrique pouvant atteindre 10^7 S m^{-1} et une conductivité thermique dépassant les $3000 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ à température ambiante [34]. A basse température ($< 20 \text{ K}$) les nanotubes de carbone deviennent supraconducteurs [35]. Les nanotubes de carbone possèdent également des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde [36].

1.4.4. Synthèse des nanotubes de carbone

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour synthétiser les NTCs, cependant elles sont toutes basées sur le même principe nécessitant : une source carbonée sous forme solide ou gazeuse, de l'énergie, sous forme de chaleur et/ou de pression et un catalyseur.

1.4.4.1. Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD)

Cette technique de synthèse est l'une des méthodes les plus répandues, notamment à l'échelle industrielle [37], permettant de préparer des SWNTs ou des MWNTs selon les conditions opératoires, et ce dans de grandes quantités (de l'ordre du kg), et sans forcément avoir besoin de purifier les NTCs par la suite.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette méthode permet de contrôler la structure des NTCs obtenus en utilisant un catalyseur adapté [38]. La CCVD permet d'obtenir des NTCs à des températures de l'ordre de 600°C à 1200°C, bien que les plus basses températures ne permettent pas des réarrangements structuraux et favorisent donc la synthèse de tubes de moindre qualité [38].

1.4.4.2. Synthèse par arc électrique

Cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes en graphite, sous atmosphère inerte et faible pression. Le plasma (dont la température peut atteindre 6000°C) alors engendré entre les deux électrodes permet la sublimation de l'anode, et les produits carbonés de différentes natures se condensent pour finalement se déposer dans le réacteur. La technique de synthèse par arc électrique était en premier lieu utilisée dans le cadre de la synthèse de fullerènes [39], jusqu'à ce que, en 1991, Iijima ait reporté la présence de produits secondaires, les MWNTs [40]. L'ajout de catalyseurs métalliques dans l'anode a permis par la suite de synthétiser les premiers SWNTs [41-42]

1.4.4.3. Synthèse par ablation laser

Le principe de la synthèse par ablation laser est similaire à celui par arc électrique. En effet, dans un four chauffé à une température avoisinant les 1200°C, une pastille de graphite est vaporisée sous l'action d'un rayonnement laser (continu ou pulsé), de forte énergie. Les produits carbonés obtenus par la sublimation du graphite sont ensuite entraînés par un flux de gaz inerte et récupérés au niveau d'un collecteur en cuivre refroidi avec l'eau [43]. Des SWNTs peuvent être synthétisés en ajoutant un catalyseur métallique dans la pastille de graphite [44].

1.4.5. Applications

Les applications des NTC sont de plus en plus nombreuses et diverses. Ils peuvent être Utilisés :

- Comme vecteurs médicamenteux et thérapeutiques [45-46],
- Pour le stockage et le transport de l'énergie [47-48],
- Dans la conception de matériaux composites [49,50],
- En nanoélectronique dans la conception de FET (Field Effect Transistor) par exemple [51,52], dans le cas de NTC semi-conducteurs, ou encore comme inter connexions pour les NTC métalliques,
- Comme pointe pour de la microscopie en champ proche [53].

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Différentes applications en médecine (vectorisation de médicaments, reconstruction tissulaire, ...) sont envisagées puisque plusieurs auteurs ont démontré la biocompatibilité de certains NTC [54,55].

D'autre part, les NTC sont utilisés dans la fabrication d'objets usuels. Ils sont utilisés dans certains équipements sportifs tels que les raquettes de tennis, les battes de baseball, les clubs de golf, les carrosseries de formule 1, les cadres de vélo (un vélo dont le cadre contenait des NTC, lui permettant d'avoir une masse inférieure au kilogramme, a été utilisé lors du Tour de France 2005 par l'équipe Phonak). Ils se retrouvent également dans des pneumatiques pour faciliter l'écoulement des charges électriques et les renforcer mécaniquement. Des prototypes d'écran plats sont déjà opérationnels (Samsung, Motorola), les NTC y jouent un rôle de nanocanons à électrons.

1.4.6. Etude des travaux réalisés sur l'adsorption

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés chimiques très attrayantes. Il est en effet possible de fonctionnaliser leur surface par greffage moléculaire, d'intercaler des atomes ou molécules (dopage) entre les nanotubes mono-paroi d'un faisceau (intercalation inter-tubulaire) ainsi qu'entre les différentes parois d'un nanotube multi-parois (intercalation inter-planaire), et aussi de remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono et multi-parois par des atomes ou des composés de façon à obtenir des nanofils encapsulés.

La surface spécifique des nanotubes de carbone est élevée, ce qui leur confère de très bonnes capacités d'adsorption. Elle est voisine de 1000 m²/g pour les SWNTCs et en général inférieure à 500 m².g⁻¹ pour les MWNTCs [78]. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [56].

Des chercheurs ont étudié le pouvoir adsorbant des nanotubes de carbone bruts ou fonctionnalisés sur différents polluants. Parmi les travaux, on peut citer :

Chao-Yin K et al 2008 [57] ont étudié l'adsorption de deux colorants anioniques ; le Direct jaune DY86 et le rouge 224 sur des nanotubes de carbone multiparois ayant une surface spécifique de 82.2 mg².g⁻¹.

Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées. Il a été remarqué que l'adsorption de Direct jaune DY86 diminue de 55,2 à

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

29,7 mg.g⁻¹ lorsque la concentration initiale de la solution de Direct jaune DY86 augmente de 0,15 g.L⁻¹ à 0,3 g.L⁻¹.

Machado F.M al 2011 [58] ont réalisé l'étude des cinétiques et l'isothermes d'adsorption du rouge M-2BE sur des nanotubes de carbone multiparois synthétisés par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD). Leur surface spécifique a été évaluée à 180.9 m².g⁻¹, et le pH_{PZC} de 6.85. La comparaison des différents modèles d'isothermes a révélé que le modèle de Liu correspond le mieux aux résultats expérimentaux.

Dans le même contexte et en utilisant des nanotubes de carbone multiparois d'une surface spécifique de 165 m².g⁻¹, **Zhao D et al 2013** [59] ont effectué une étude sur l'adsorption de méthyle orange. Les effets de la vitesse d'agitation, de la masse de l'adsorbant, de la température et de la concentration initiale en colorant ont été étudiés en système batch. A l'équilibre, la quantité maximale adsorbée est de 49.91mg.g⁻¹ à 293 K. Les résultats thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique.

De leur part, **Yao Y et al 2010** [60] se sont intéressés à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur des nanotubes carbone multiparois purifiés. A travers les résultats obtenus, ils ont constaté que la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation de la température.

Les essais d'équilibre en batch étaient corrélés aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir est de 35.4 mg.g⁻¹ à une température de 273 K.

Dans le même contexte **Wang S et al 2012** [61] ont étudié l'adsorption de deux colorants bleu de méthylène et acid rouge183. Le but de cette étude était de comprendre le mécanisme qui régit l'élimination des deux colorants et ont trouvé que le modèle cinétique adéquat est celui de Langmuir. Les quantités maximales adsorbées du bleu de méthylène et acid rouge183 étaient de 59.7 et 45.2 mg.g⁻¹ respectivement.

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2 :

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

La partie expérimentale est répartie en deux principales étapes à savoir :

- ✓ Préparation d'un biopolymère par incorporation des nanotubes de carbone et caractérisation de structure obtenue
- ✓ Application du biopolymère pour l'élimination d'un polluant modèle. Les différents paramètres influençant cette opération ont été étudiés.

2.1. Les produits

Les nanotubes de carbones biparois (DWCNTs) ont été préparés au niveau du CIRIMAT de Toulouse France .

Le hydroxyde de sodium (NaOH, 98%), acide chlorhydrique (HCl, 37%) et l'acide nitrique (HNO₃, 65%) ont été fournis par PRS Panreac. Le chitosane a été extraire a partir des crevettes et des crabe et l'alginate commercial fourni par Sigma-Aldrich.

2.2. Matériels et méthodes

2.2.1. Purification des nanotubes de carbone

La purification des nanotubes de carbone est l'étape de leur extraction du catalyseur. La magnésie (MgO) est éliminée facilement par dissolution dans de l'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%). L'acide chlorhydrique permet également d'éliminer les particules métalliques qui n'ont pas réagi lors de la CCVD, c'est-à-dire qui ne sont pas encapsulées par du carbone ou qui n'ont pas servi à la croissance des NTCs. Les poudres composites (NTCs-M-MgO) obtenues par CCVD contiennent une teneur massique en carbone sont purifiée selon le protocole schématisé sur la Figure 2.1.



Figure 2.1 : Principe de l'extraction des NTCs par HCl et lavage

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.2.2. Synthèse de l'adsorbant

L'adsorbant a été préparé comme suit :

Une solution d'alginate a été préparée en versant progressivement 3g d'alginate de sodium dans 100mL d'eau distillée sous agitation pendant 4 heures à fin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

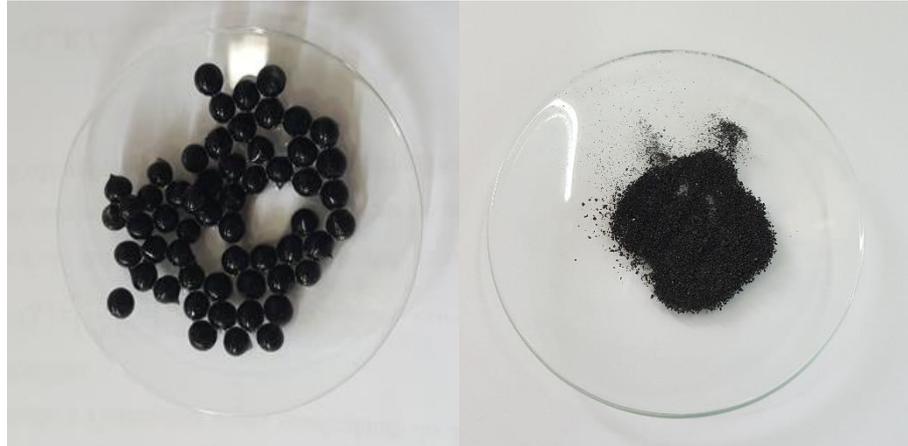
Une deuxième solution de chitosane a été faite, en solubilisant 3 g de chitosane dans 100 mL d'eau distillée. Cette réaction de dissolution a été réalisée par l'ajout d'un volume de 2.9 mL d'acide acétique (99%). Le mélange ainsi obtenu a été maintenu sous agitation (600 tr/min) durant 5h.

Ensuite, les deux solutions ont été mélangées comme suit : 90 mL de la solution d'alginate et 10 mL de la solution de chitosane, après une quantité de 300 mg de DWCNTs a été ajoutée. Le mélange est ensuite versé goutte à goutte dans une solution de CaCl_2 (5g/100mL) sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont filtrées et lavées de l'eau distillée et séchées dans une étuve à 60°C sous air. Après le séchage, le produit a été broyé.



Figure 2.2 : Mélange d'alginate/chitosane/NTC

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES



Billes de (DWCNTs/Alg/Chit) (DWCNTs/Alg/Chit) en poudre

Figure 2.3 : L'adsorbant synthétisé.

2.3. Caractérisation du nanomatériau

Les différentes techniques utilisées pour déterminer les propriétés de notre nanomatériau sont brièvement décrites dans cette partie. La caractérisation a été faite par Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge, Spectroscopie Raman et Point de charge nulle pHPzc.

2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules, les échantillons étudiés ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO 4200 en utilisant des pastilles de KBr.

2.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallisées est effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANalytica I: XPERT-PRO. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($0,15418\text{ nm}$). L'expérience a été effectuée directement sur l'échantillon étudié dans la gamme de 2θ qui varie de 2° jusqu'à 91° .

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman constitue avec la spectroscopie infrarouge l'une des techniques de spectroscopie de vibration. Pour observer l'effet Raman, un échantillon est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique, ou radiation excitatrice, qui n'est autre qu'une source laser. L'échantillon a été caractérisé au niveau du Centre de Développement des technologies Avancées CDTA, Baba Hassen-ALGER).

2.3.4. Point de zéro charge pH_{PZC}

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

L'effet du pH sur la variation du potentiel zêta (ξ) permet de déterminer le point isoélectrique (PIE). Celui-ci est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul.

Les mesures de potentiel zêta sont réalisées sur des volumes de l'ordre de 6 ml de suspension, à l'aide d'un appareil (Horiba Scientific Nano Particle Analyzer SZ-100) en fonction du pH. Les suspensions ne doivent pas être trop concentrées (focalisation impossible du faisceau Laser) ni trop diluées (absence de signal) et la durée de mesure est de l'ordre de 5 minutes.

2.4. L'étude de l'adsorption

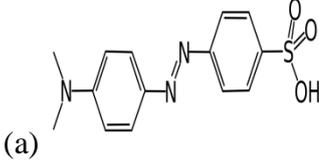
2.4.1. Présentation des polluants

2.4.1.1. Méthyl Orange

Le méthyle orange est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Le tableau ci-dessous représente les principales caractéristiques physico-chimique du MO :

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Tableau 2.1 : Les principales caractéristiques physico-chimique du MO

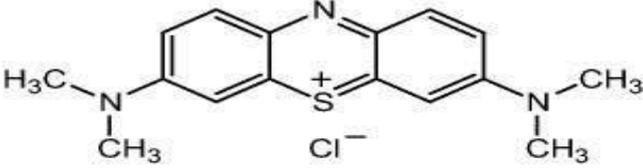
Nom	Méthyl Orange (MO)
Famille	Colorant azoïque
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
pKA	3.39
Masse molaire (g/mol)	327,33 g/mol
T° fusion	> 300 °C
Pression d'ébullition	760 mmHg
Solubilité	5g.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C (73)
λ_{max}	465 nm
Structure	 <p>(a) (a) forme anionique</p>

2.4.1.2. Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. C'est un colorant basique progressif. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Le tableau ci-dessous représente les principales caractéristiques physico-chimique du BM :

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Tableau 2.2 : Les principales caractéristiques physico-chimique du BM

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	phénothiazines
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
pKA	3.8
Masse molaire (g/mol)	319,85 g/mol
T° fusion	190 °C
Pression d'ébullition	760 mmHg
Solubilité	40 g·L ⁻¹ à 20 °C
λ_{max}	662 nm
Structure	

2.4.2. Essais d'adsorption

La détermination des concentrations du polluant organique est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "SHIMADZU UV SEPECTROPHOTMETER, UV-1800". Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur (l = 1 cm).

Le pourcentage d'élimination des polluants étudiés est calculé comme suit :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \dots\dots\dots(2.1)$$

La capacité d'adsorption du nano-composite est calculé comme suit :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \dots\dots\dots(2.2)$$

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) respectivement,

V : Volume de la solution (L) et W est la masse de l'adsorbant en g.

2.4.3. Etude de l'adsorption

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

L'adsorption des colorants cationiques du MO et BM sur l'adsorbant (Alg/Chit/DWCNTs) étudiés ont été effectuées en « batch ». Une quantité de 5 mg des différents adsorbants a été mise en suspension dans la solution de 5 mL du MO ou du BM de concentration initiale $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Une série de flacons a été mise dans un secoueur de type « CAT, S50 » à température ambiante. Une agitation de $800 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$ a permis une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons prélevés ont été filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 de marque Serorius. La quantification des concentrations des colorants à l'équilibre a été effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

- **Effet du pH**

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée.

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du MO par l'adsorbant (Alg/Chit/DWCNTs) utilisant 5 mL de chaque colorant de concentration $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour différents pH, ce paramètre a été ajusté en utilisant des solutions HCL (0.1 M) ou NaOH (0.1M) à l'aide d'un pH mètre de marque « MARTINI instruments ». Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 12. Ces essais ont été réalisés à une température de 25°C , un temps de contact de 24h et une quantité d'adsorbant 5 mg.

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

- **Effet de masse de l'absorbant :**

L'effet de masse de l'absorbant (Alg/Chit/DWCNTs) sur l'adsorption du MO, la masse de l'absorbant a été variée de 5mg à 80mg, la concentration du colorant est de 10mg/L à température 25°C et le temps de contact est de 24h

- **Effet de la concentration initiale**

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les concentrations initiales du colorant 10 à 50 mg/L en utilisant un volume de 5mL de solution et une masse de 5 mg.

2.4.4. Modélisation de la cinétique :

- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_1 - Q_t) \dots \dots \dots (2.3)$$

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), t : le temps de contact (min), K_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

- Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{Q_e} \right) \dots \dots \dots (2.4)$$

K_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g /mol .min), Q_e quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g).

2.4.5. Etude des isothermes d'adsorption :

A- Modèle de Freundlich (1926)

Le modèle simple et empirique de Freundlich (VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique dans nombre cas, notamment dans le cas d'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q = K_F . C_e \exp(1/n) \dots \dots \dots (2.5)$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

La formule exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de Q_e en fonction de C_e

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (2.6)$$

B- Modèle de Langmuir (1915)

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir les hypothèses initiales sont:

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (coadsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé
- L'adsorption est monocouche
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

En appelant Q_m la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et K la constante de l'équilibre d'adsorption, on obtient :

$$Q_e = Q_m \cdot K \cdot (C_e / (1 + K \cdot C_e)) \dots\dots\dots (2.7)$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \dots\dots\dots (2.8)$$

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. La préparation de support adsorbant

Pour cette étude, nous avons utilisé des nanotubes de carbone bi- parois (DWCNTs). La synthèse de ces derniers a été réalisée au (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) CIRIMAT par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapour Deposition) CCVD. A notre niveau une purification de DWNTC a été effectuée au niveau du laboratoire.

Les adsorbant synthétisé à base de nanotube de carbone est présentés par la (figure 3.1).



DWCNTs/Alg/Chit

Figure 3.1 : Le support adsorbant synthétisé

3.2. Présentation des nanotubes de carbone :

3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge des nanotubes de carbones biparois (DWCNTs) bruts montre plusieurs bandes caractéristiques de l'échantillon (Figure 3.2) telles que les elongations de type :

- C=C Bandes comprise entre 1450 et 1500 cm^{-1} ,
- C=O Conjuguée : Bande à 1650 cm^{-1} ,
- C-H Des carbones sp^3 : Bandes autour 2920 cm^{-1} .

Les mêmes observations ont été faites par d'autres auteurs [108] confirmant ainsi les groupements effectifs des nanotubes de carbone.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

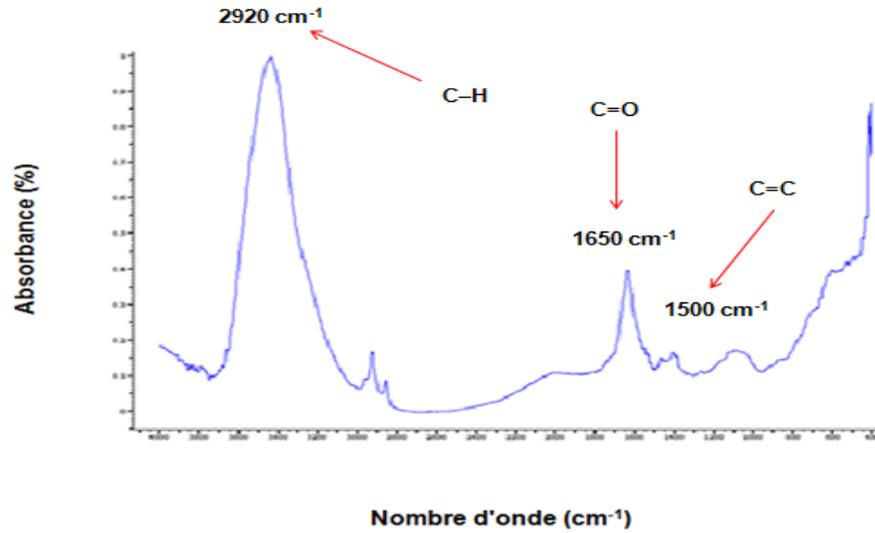


Figure 3.2 : Spectre FTIR des nanotubes de carbones bi-parois bruts.

3.2.2. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman des DWCNTs bruts obtenus pour $\lambda = 633$ nm et illustré sur la figure 3.3 montre que toutes les bandes caractéristiques des DWCNTs bruts sont clairement visibles (RBM, bandes D, G et G'). Le rapport $I_{D/G}$ est calculé à partir de cinq spectres Raman obtenus à cinq endroits différents dans l'échantillon. Le rapport de l'intensité des pics $I_{D/G}$ est égal à 0,25, la valeur de ce rapport signifie que les DWCNTs bruts présentent assez peu de défauts.

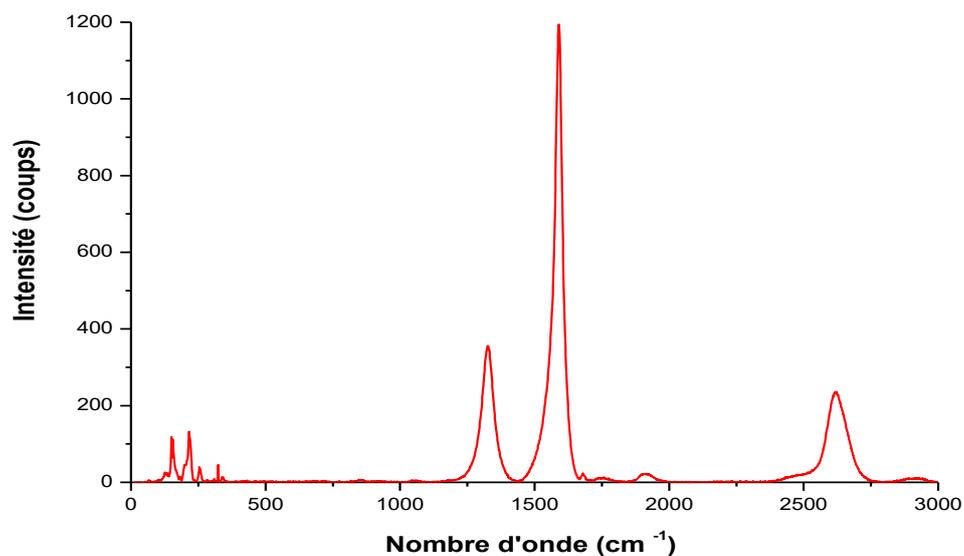


Figure 3.3 : Spectre Raman des nanotubes de carbone bi- parois.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.2.3 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par DRX des nanotubes de carbone bi-parois bruts (Figure 3.4) révèle uniquement les deux pics intenses, Un pic vers 26° il s'agit de la réflexion (002) du carbone ; et un pic vers $44,2^\circ$ il s'agit de la réflexion (111) du métal Co. Ces deux réflexions correspondent à des pics caractéristiques des nanotubes de carbone [62].

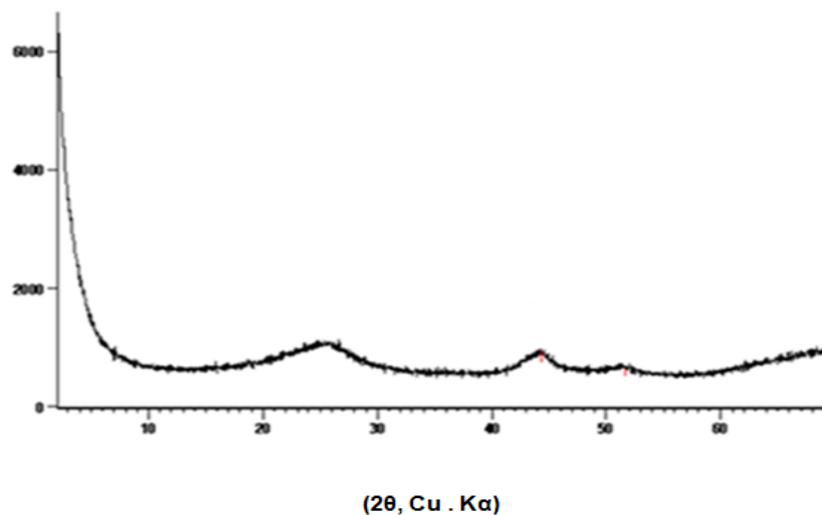


Figure 3.4 : Diffractogrammes des nanotubes de carbones bi-parois bruts.

3.3. Caractérisation des adsorbants

Les supports adsorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc}, Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie Raman et Diffractomètre Rayons X (DRX).

3.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La figure 3.5 présente un spectre infrarouge de chitosane. Les bandes caractéristiques sont :

- 3337.48 cm^{-1} : large bande caractéristique des groupements OH.
- 2889.45 cm^{-1} : bande caractéristique d'élongation des groupements C-H.
- 1646.58 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 1548.03 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison N-H.
- 1024.36 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-C.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- 1375.08 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-H.
- 683.45 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations C-N.

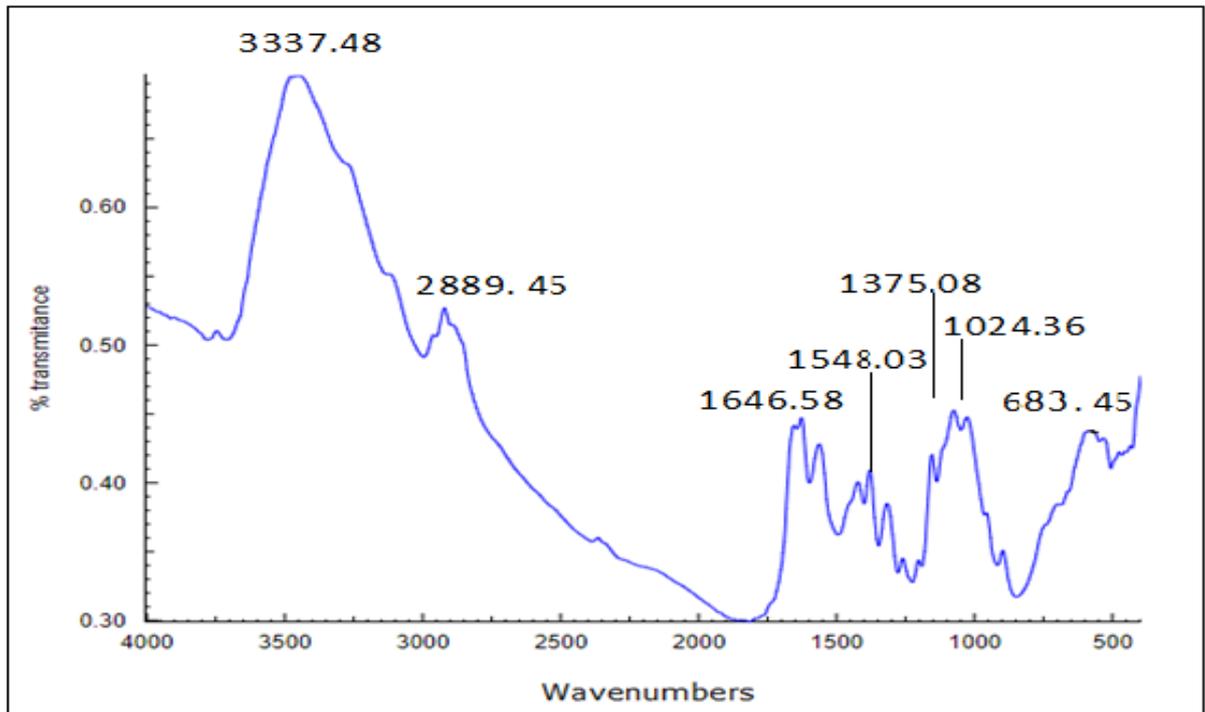


Figure 3.5 : Spectre infrarouge de chitosane

Le spectre infrarouge d'alginate est présenté sur la figure 3.6, les bandes caractéristiques sont :

- 3274.18 cm^{-1} : une large bande caractéristique des groupements OH.
- 2931.61 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-H.
- 1587.49 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements carboxylate COO^- asymétriques.
- 1414.32 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements carboxylate COO^- symétriques.
- 1022.6 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-C.
- 844.40 cm^{-1} : bande caractéristique d'un composé cyclique.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

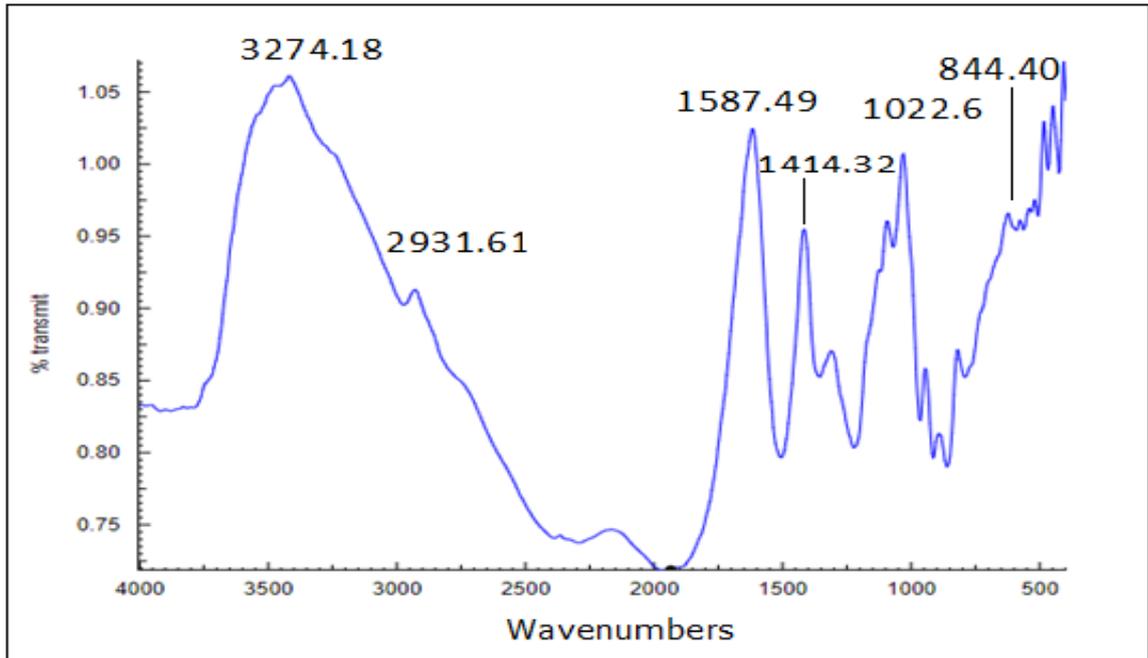


Figure 3.6 : Spectre infrarouge d'alginate

La figure 3.7 présente un spectre infrarouge de DWCNTs/alginate/chitosane les bandes caractéristiques sont :

- 3745.21 cm^{-1} : large bande caractéristique des groupements OH.
- 2353.49 cm^{-1} : bande caractéristique d'élongation des groupements C-H.
- 1620.09 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 1419 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison N-H.
- 1029.98 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-C.
- 613.30 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations C-N.
- 440.03 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations C-N.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

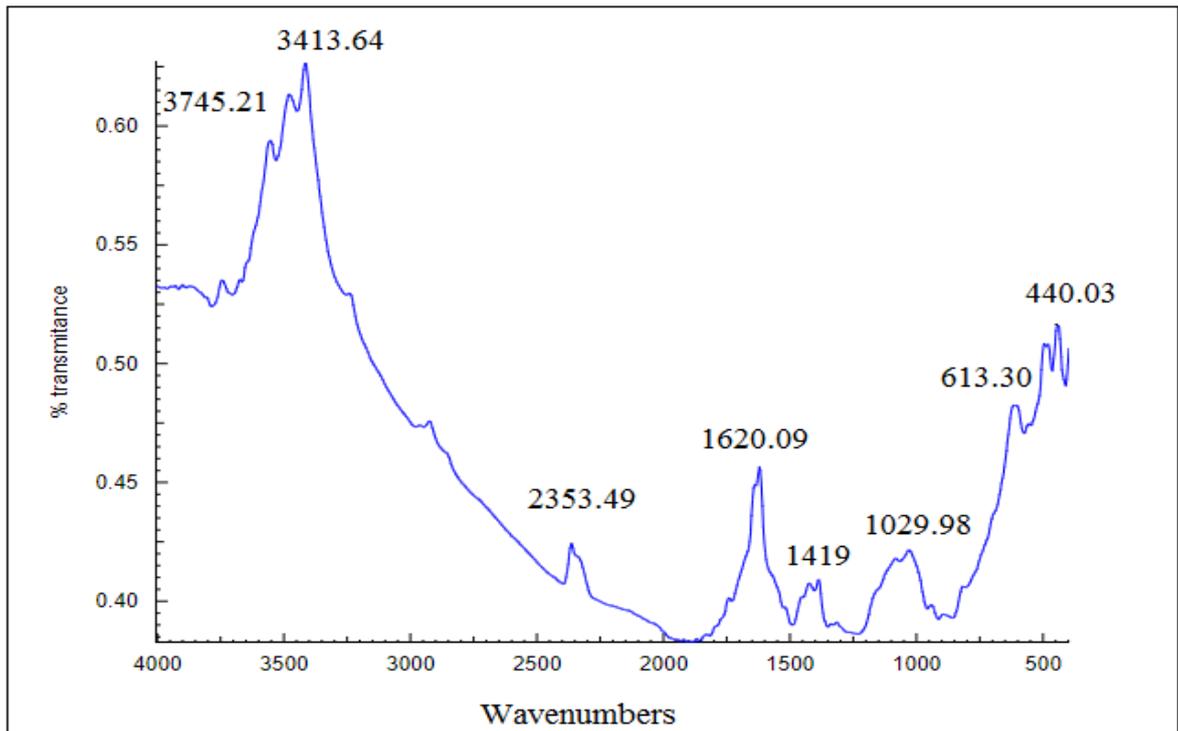


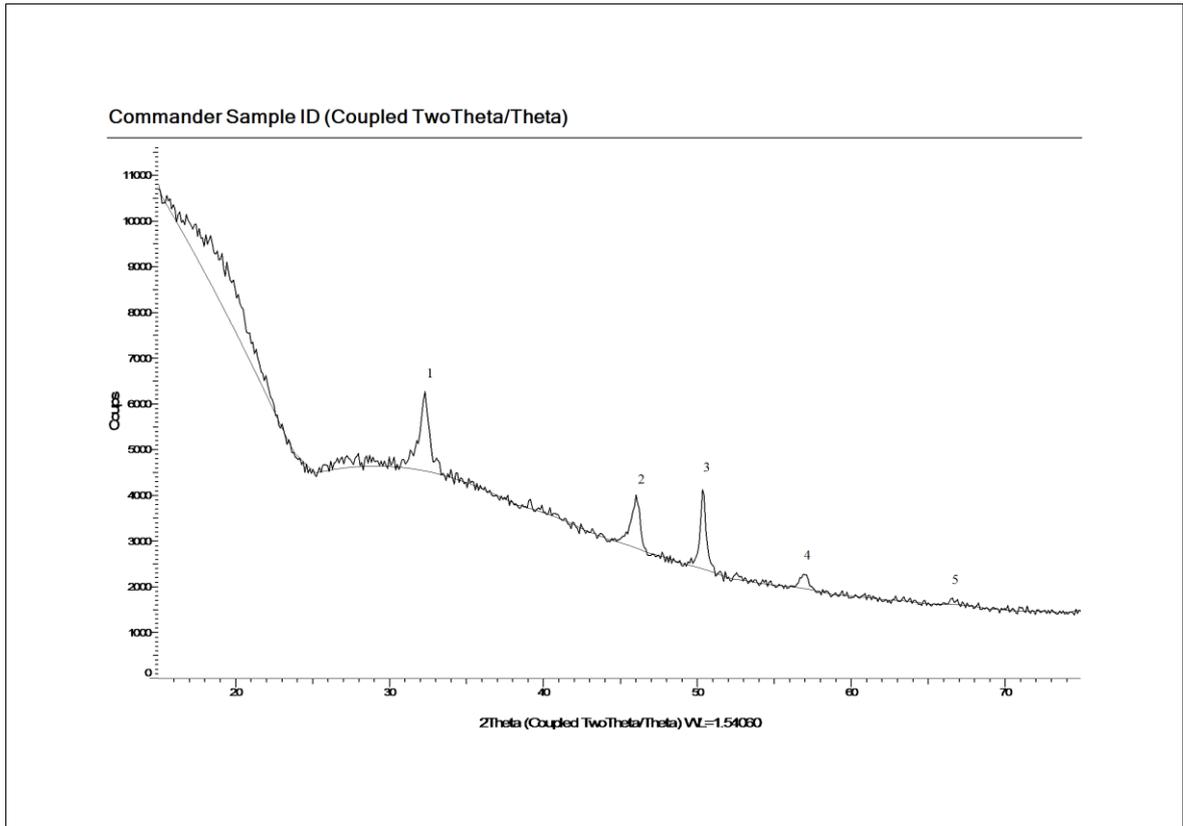
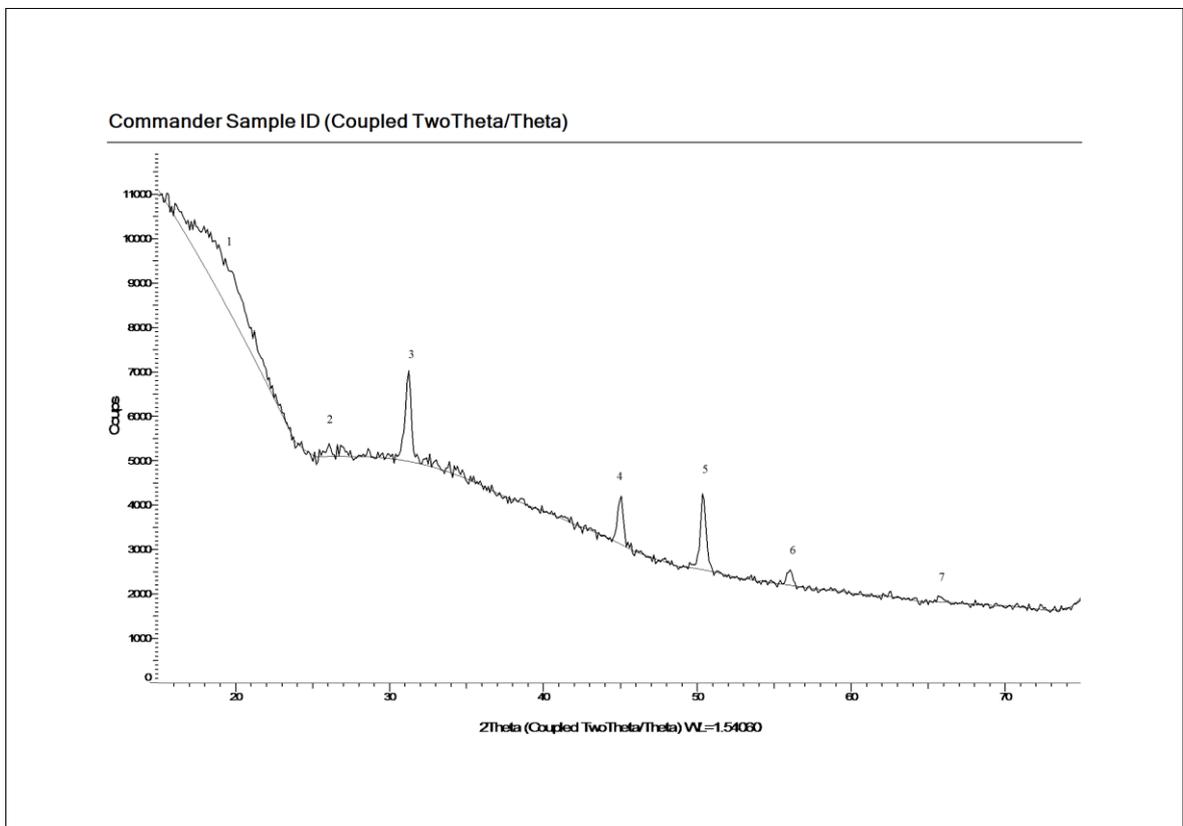
Figure3.7 : Spectre infrarouge DWCNTs/alginate/chitosane

3.3.2. Diffractomètre Rayons X (DRX)

Les figures 3.8 et 3.9 représentent les diffractogrammes du Alg/Chit et Alg/Chit/DWCNT respectivement.

En analysant les deux diffractogrammes, il a été remarqué la présence du pic de diffraction 2θ égal à $26,2^\circ$. Ce pic a été attribué au plan réticulaire (002) ; ce dernier est le pic caractéristique des nanotubes de carbone.

Le 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 (figure 3.8) des réflexions correspondent à des pics caractéristiques du Alg/Chit [55].

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS**Figure 3.8 : Diffractogramme DRX de (Alg/Chit)****Figure 3.9 : Diffractogramme DRX de (Alg/Chit/DWCNTs)**

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.3.3. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman des Alg/Chit/DWCNTs obtenus pour $\lambda = 633$ nm et illustré sur la figure 3.10 montre que toutes les bandes caractéristiques des DWCNTs bruts sont clairement visibles la bande D vers 1331.5, la bande G ou bande Graphite se situe 1579 cm^{-1} . Elle est spécifique au réseau hexagonal de carbone sp^2 donc caractéristique du graphite et des NTCs et la bande G' ou 2D se situe vers 2659 cm^{-1} . Elle correspond à la deuxième harmonique de la bande D. Ce résultat indique la présence des nanotubes de carbone dans le bio polymère.

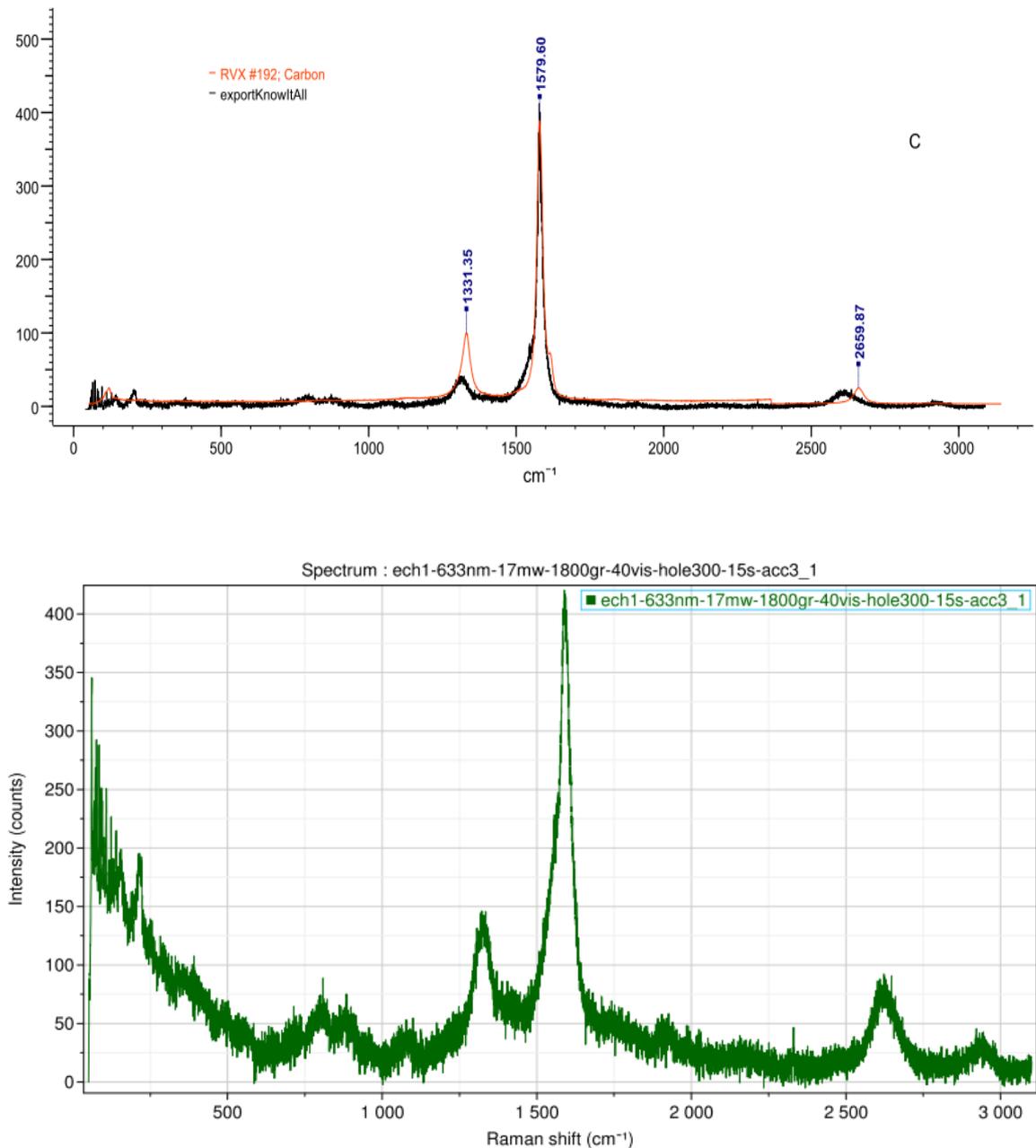


Figure 3.10 : Les spectres Raman de DWCNTs/Alg/Chit

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.3.4. pH isoélectrique pHpzc

Le point de charge nulle pHpzc est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Le point où la charge est nulle correspond au pHpzc de nos matériaux.

La Figure 3.11 représenté l'évolution de potentiel en fonction du pH pour l'adsorbant (DWCNTs/Alg/Chit), le pHpzc est de 4,1. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 4,1 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 4,1 .

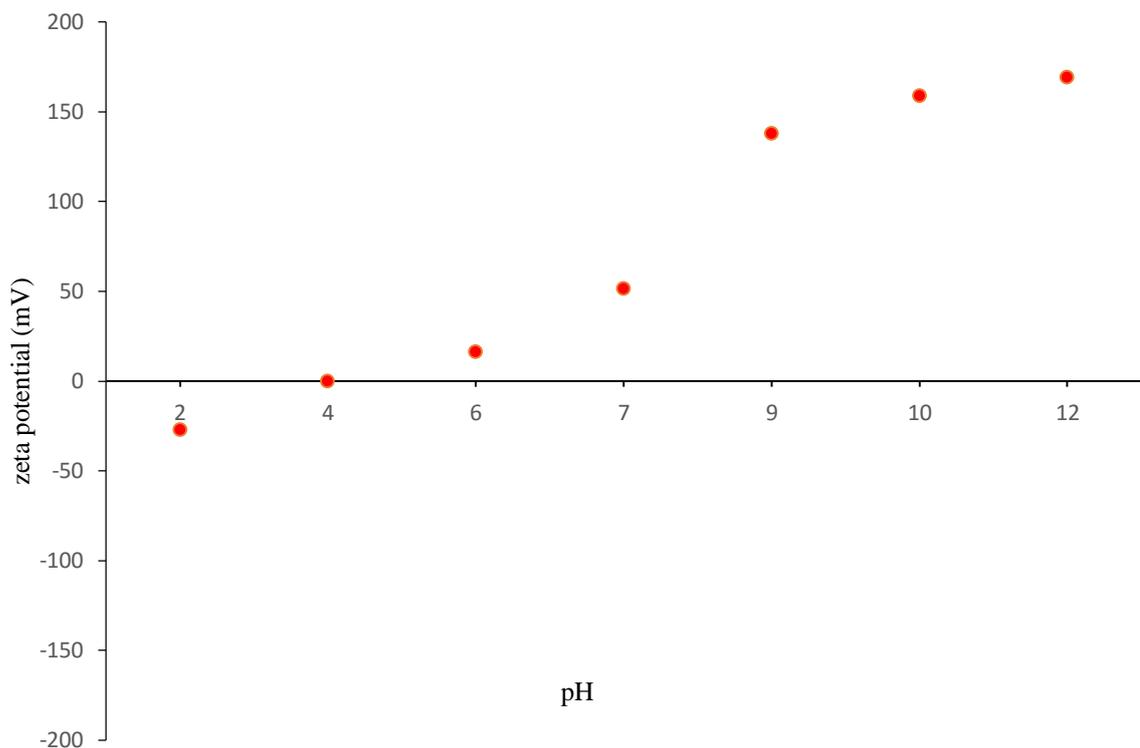


Figure.3.11 : Détermination du point de charge nulle de (DWCNTs/Alg/Chit)

3.4. Etude de l'Adsorption du méthyl orange sur l'adsorbant synthétisé

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés par le test de l'efficacité de l'adsorbant synthétisé au cours de cette étude dans l'élimination de polluant à partir des solutions contaminées. Après des essais préliminaires, le méthyl orange a été choisis pour le reste de notre étude.

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 1 g/L de méthyl orange. À partir de laquelle, nous avons préparé, par dilution successive, une série de solutions filles de concentration variée. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde $\lambda = 465$ nm. Par la suite, nous avons établi des courbes d'étalonnages représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution et cela pour chaque paramètre étudié.

3.4.2. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

La détermination du temps à l'équilibre a été effectuée à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de capacité de 5 mL. En faisant varier le temps de 5 min jusqu'à 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés et des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible ont été effectuées.

La figure 3.12 illustre la variation de la capacité d'adsorption du méthyl orange sur DWCNTs/alg/chit en fonction du temps, la capacité d'adsorption devient constante est atteinte une valeur égale à 9,1 (mg/g) et de ce fait le temps à l'équilibre a été pris 3h.

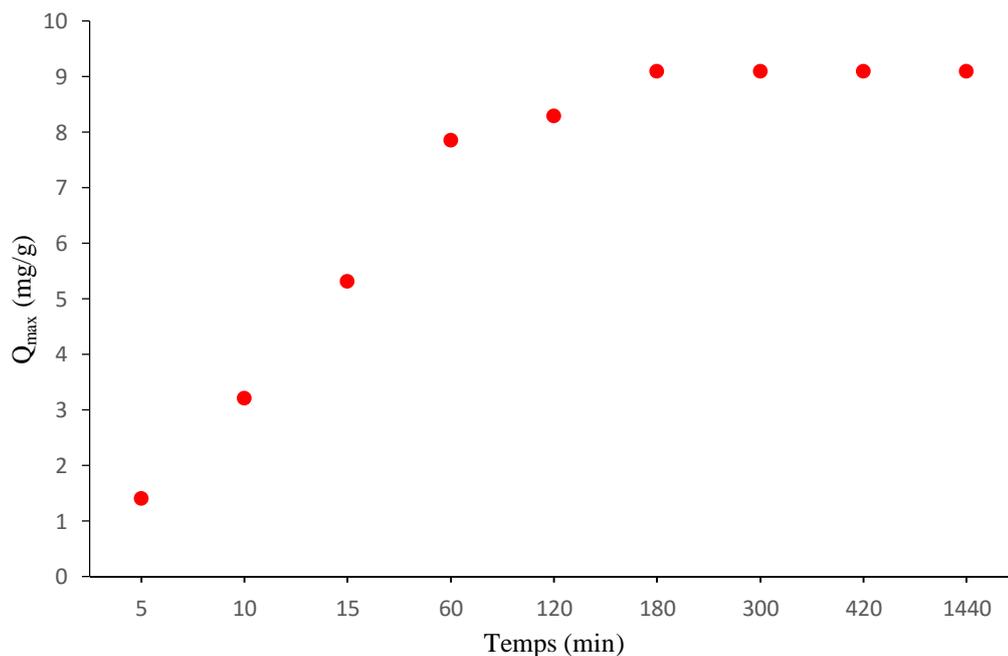


Figure 3.12 : Capacité d'adsorption du méthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit en fonction de temps.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.4.3. Effet de la masse

Les essais d'adsorption du méthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit, ont été effectués à une température égale à 25°C. Afin de bien mener cette étude plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons de 100 mL. En prenant des quantités de l'adsorbant qui varie de 5mg jusqu'à 80 mg.

La figure 3.13 montre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant DWCNTs/alg/chit. Analysant cette dernière, il a été constaté que la capacité d'adsorption est maximale avec une valeur de 60.38 (mg/g) pour une masse de 5mg. Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente.

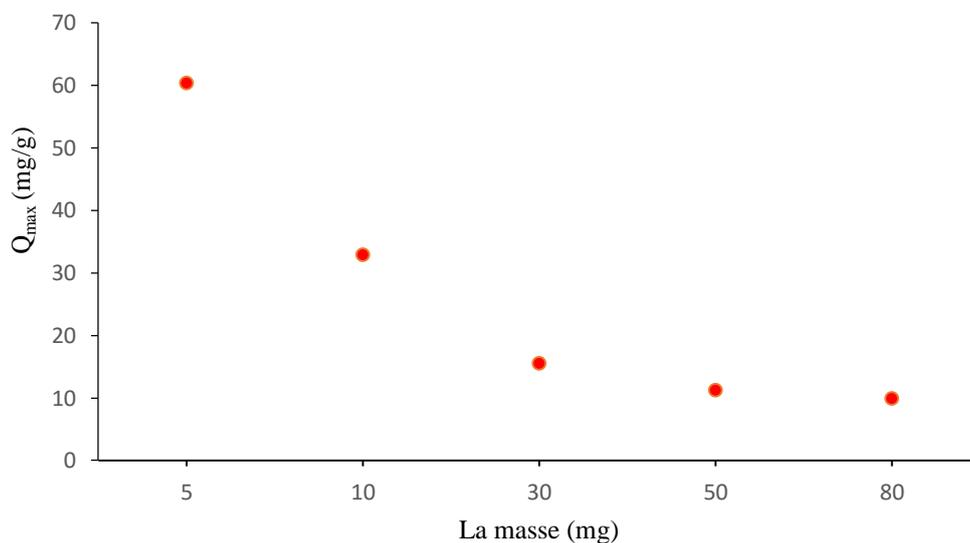


Figure 3.13: Capacité d'adsorption du méthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit en fonction de la masse d'adsorbant.

3.4.4. Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption du méthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit, ont été effectués à une température égale à 25°C. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 5 mL, avec une masse d'adsorbant de 5 mg. En variant la concentration de 10 à 50 mg/L.

D'après la figure 3.14 qui représente la variation de la capacité d'adsorption du DWCNTs/alg/chiten fonction de l'augmentation de la concentration initiale, la figure indique que le processus d'adsorption comporte deux paliers bien distincts. Durant le premier, la capacité d'adsorption augmente rapidement et au cours de cette période une

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

grande quantité du méthyl orange a été éliminée de la solution à savoir 25,12 mg/g. Le deuxième paliers, la capacité devient plus lente et tend vers un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est régit par une capacité d'adsorption correspondre à 25,12 mg/g.

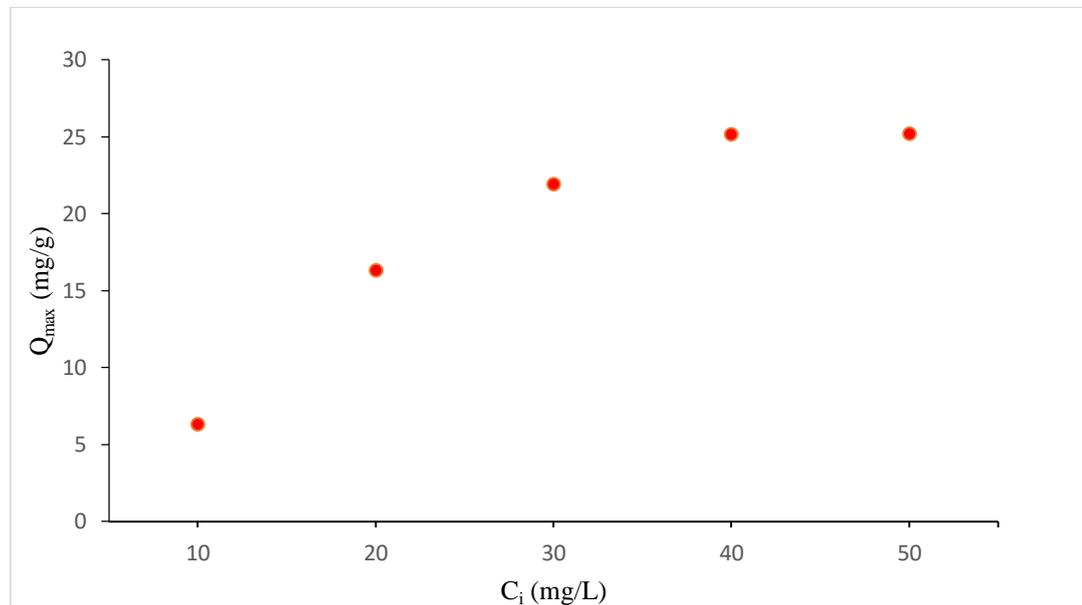


Figure 3.14 : Capacité d'adsorption du méthyl orange de sur le DWCNTs/alg/chiten fonction de la concentration initiale.

3.4.5. Effet du pH

Les essais d'adsorption du méthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit, ont été effectués à une température égale à 25°C, avec une masse de l'adsorbant de 5 mg. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 5 mL de capacité. En varient le pH de 2 à 12.

La figure 3.15 montre la variation de la capacité d'adsorption du DWCNTs/alg/chit en fonction du pH, analysant la figure, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption du méthyl orange en fonction du Ph. A pH égal à 12 la capacité d'adsorption attient 8,37 mg/g.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

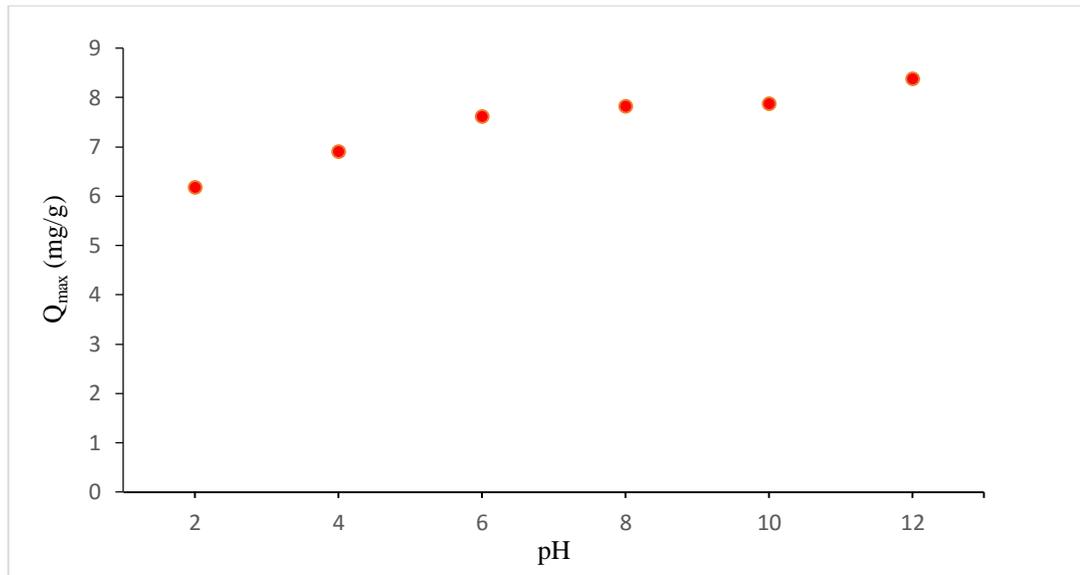


Figure 3.15 : Capacité d'adsorption du méthyl orange de sur le DWCNTs/alg/chiten fonction du pH.

3.4.6. Etude comparative :

3.4.6.1 Effet du temps sur la cinétique d'adsorption de méthyl orange sur les deux adsorbants NTC/Alginate/Chitosane et Alginate/Chitosane

La détermination du temps à l'équilibre sur les deux adsorbants a été effectuée à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 5 mL, avec une masse de 5 mg des deux adsorbants. En faisant varier le temps de 10 min jusqu'à 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés et des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible ont été effectuées.

La figure 3.16 illustre la variation de la capacité d'adsorption du méthyl orange sur les deux adsorbants NTC/Alginate/Chitosane et Alginate/Chitosane en fonction du temps, la capacité d'adsorption devient constante est atteinte une valeur égale à 9,1 (mg/g) et de ce fait le temps à l'équilibre a été pris 3h. On constate une diminution dans le temps d'équilibre de 5h pour le Alginate/Chitosane à 3h pour le NTC/Alginate/Chitosane, qui prouve une amélioration due à l'existence des NTCs au sein de l'adsorbant originale.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

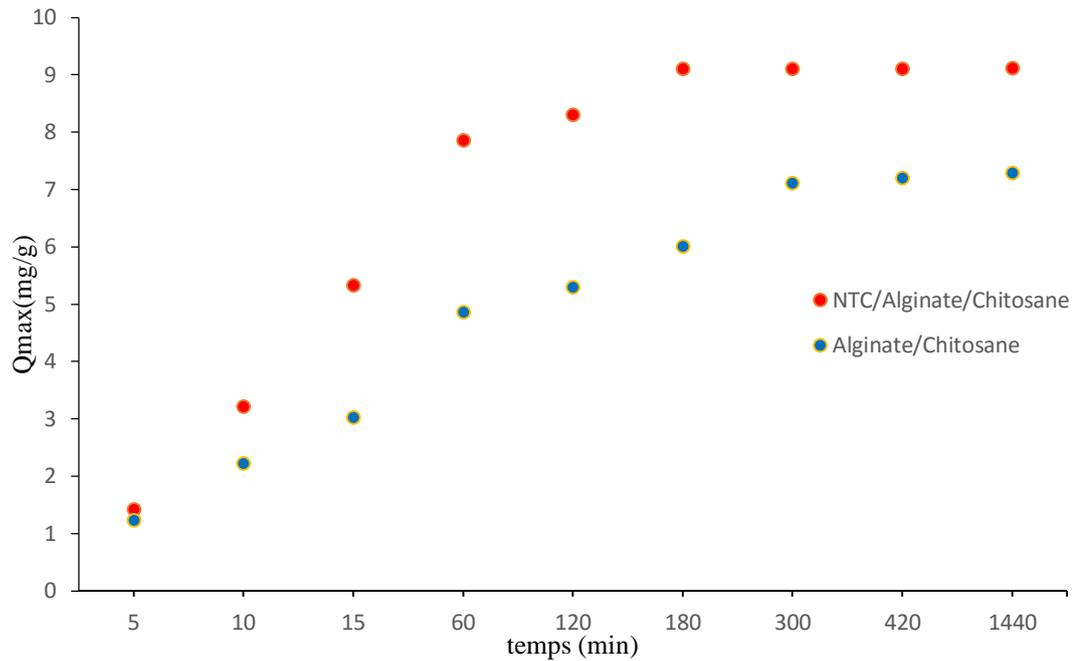


Figure 3.16 : Capacité d'adsorption du méthyl orange sur le DWCNTs/alg/chit et Alg/Chit en fonction de temps.

3.4.7. Etude de l'Adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant synthétisé

Pour tester l'efficacité du bio polymère sur d'autre colorant, on étudier l'adsorption du bleu de méthylène sur DWCNTs/alg/chit. On utilise DWCNTs/alg/chit dans les mêmes conditions du méthyle orange. Les courbes de balayage Uv sont représentées sur la figure 3.17

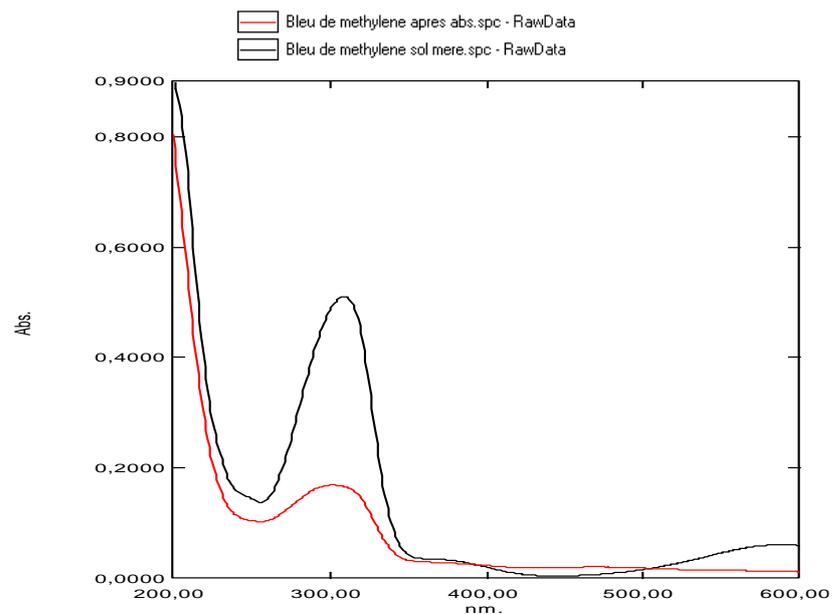


Figure 3.17 : la variation de la concentration avant et après adsorption du bleu de méthylène sur DWCNTs/alg/chit .

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure 3.17 illustre la variation de la concentration avant et après adsorption ; on note une diminution de concentration après d'adsorption, qui indique que DWCNTs/alg/chit est bon adsorbant.

3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

3.5.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre

Deux modèles cinétiques (premier et second ordre) ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. (Figure 18,19)

Les résultats cinétiques (pseudo premier et second ordre) et l'ensemble des paramètres cinétiques déterminés sont rassemblés dans le tableau 3.1. Sur ce dernier, on peut remarquer que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du deuxième ordre est plus proche à 1 que ceux du modèle du premier ordre. On peut donc conclure que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

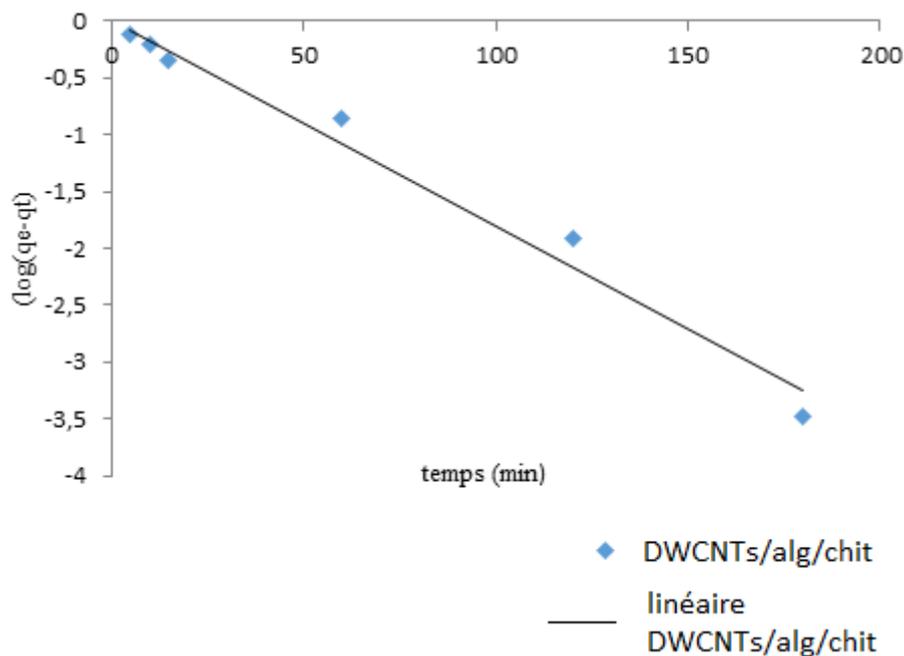


Figure 3.18 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du méthyl orange..

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

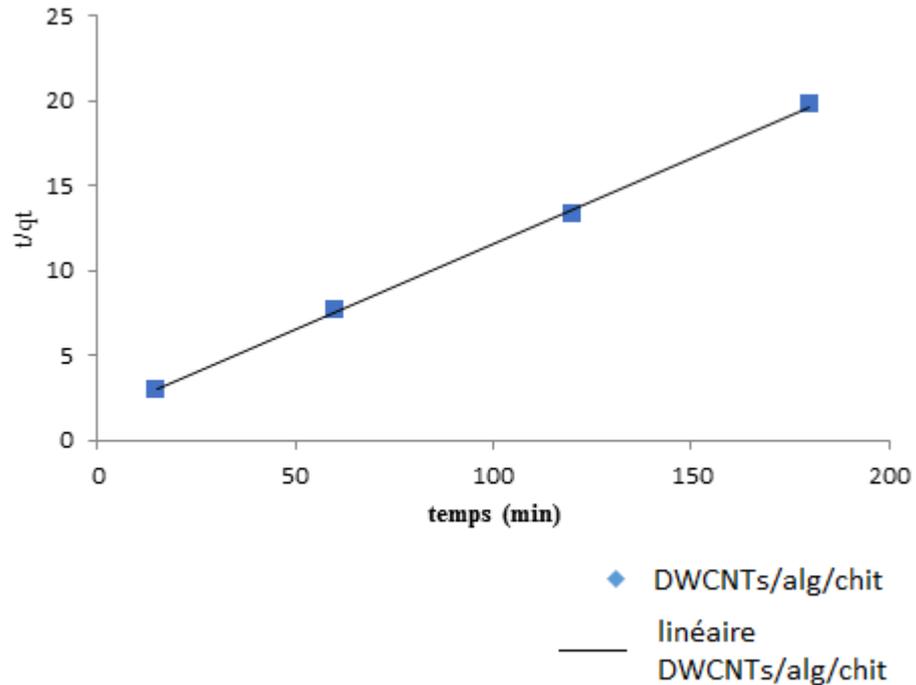


Figure 3.19 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du méthyl orange..

Tableau 3.1 : Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre du DWNTs/Alg/Chit.

Modèle pseudo ordre 1		Modèle pseudo ordre 2	
K_1	R^2	K_2R^2	
0,04145	0.98	0,00697	0.999

3.5.2. Etablissement des isothermes adsorptions

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat (le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre). Dans cette partie, les deux modèles connus et décrits précédemment ont été étudiés à savoir Langmuir (Figure 3.20) et Freundlich (Figure 3.21).

Les paramètres de la modélisation relatives aux deux isothermes d'adsorption étudiés pour sont regroupés dans le tableau 3.2.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats trouvés indiquent que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir qui montre une homogénéité de la distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface de l'adsorbant étudié.

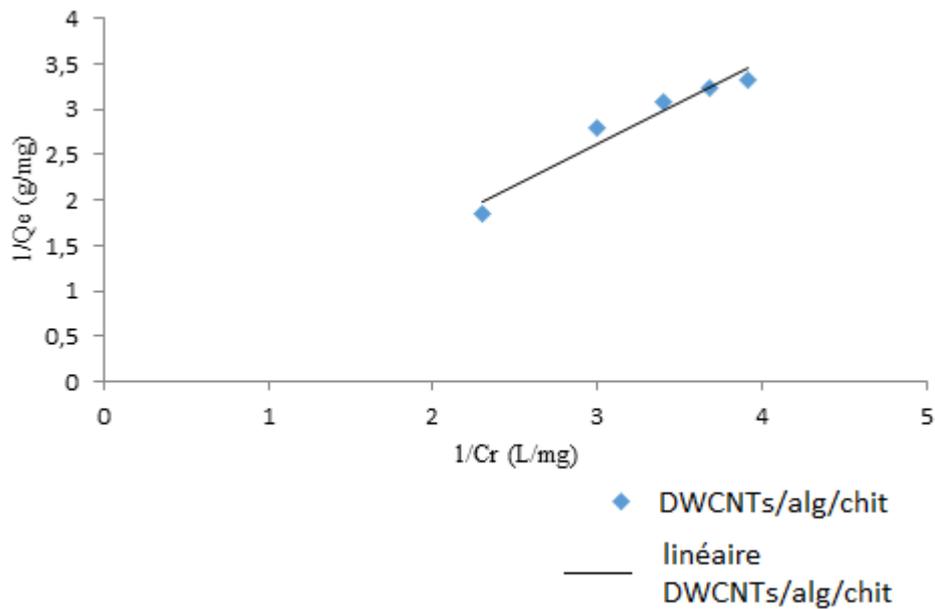


Figure 3.20 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du méthyl orange.

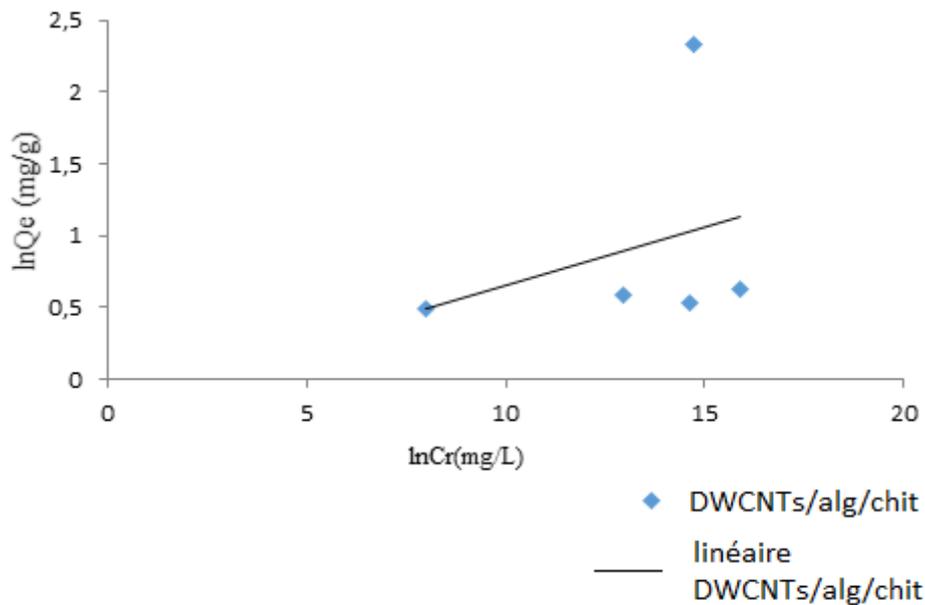


Figure 3.21 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du méthyl orange.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 3.2: Paramètres de la modélisation relative aux deux isothermes d'adsorption du DWNTs/Alg/Chit.

Freundlich			Langmuir		
R^2	K_F	n	R^2	b L mg ⁻¹	Q_m mg g ⁻¹
0,94	0,87985338	0,913	0.99	-0,3798	14.70

CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude est la synthèse d'un nanomatériau utilisé comme adsorbant pour le traitement des effluents contenant des polluants (colorants), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les nanotubes de carbone d'une part possèdent de très bonnes propriétés mécaniques, électriques et une grande surface spécifique d'autre part les produits à base d'alginate et chitosane possèdent des propriétés très intéressantes.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une synthèse bibliographique dont la première partie est consacrée pour le matériau à base de nanotubes de carbone, alginate et chitosane pour l'adsorption en phase aqueuse. L'adsorbant synthétisé (DWCNTs/Alginate/Chitosane) a été caractérisés par la détermination du pH_{pzc}, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le diffractogramme de rayon X (DRX) et la spectroscopie RAMAN.

Les essais d'adsorption, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'adsorbant dans l'élimination du méthyl orange. L'influence de certains paramètres tels que la cinétique de d'adsorption, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de méthyl orange sur le DWCNTs/Alginate/Chitosane a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

Le temps d'équilibre pour l'adsorbant Alginate/Chitosane a été de 300 min et une capacité d'adsorption de l'ordre de 7,28 (mg/g).

Le greffage de DWCNTs au sein de matériau étudié a réduit le temps d'équilibre de 5h à 3h pour le DWCNTs/Alginate/Chitosane, et il a augmenté aussi la capacité d'adsorption de 7,28 à 9,1 (mg/g)

L'application du modèle de pseudo-premier ordre pour la cinétique d'adsorption s'est montrée plus ou moins écartée par rapport aux valeurs expérimentales .En revanche, le modèle de pseudo-second ordre peut reproduire parfaitement nos résultats expérimentaux prévoyant des valeurs de Q_e qui correspondent aux valeurs expérimentales.

L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Langmuir est favorable pour d'écrire l'adsorption du méthyl orange sur l'adsorbant ce qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des adsorbants étudiés.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permet de conclure, que ce matériau préparé constitue des capteurs efficaces pour le méthyl orange. En perspectives et vue l'originalité du sujet, on envisage les points suivants :

- Faire d'autres essais pour compléter l'étude tels que l'effet de température,...etc.
- Faire une étude de désorption sur l'adsorbant synthétisé pour savoir combien de fois ce matériau peut être utilisé,
- Faire d'autres essais d'adsorption sur l'adsorbant synthétisé en étudiant d'autres substances polluantes tels que les benzodiazépines.

- [1]. Tofighy, M.A., et Mohammadi, T., "Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets", *Journal of Hazardous Materials*, V.185, n°1,(2011),1140-147
- [2]. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, V.354, (1991), 56-58.
- [3]. Khan, T. A., Chaudhry, S.A., Ali, I., "Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution", *Journal of Molecular Liquids*, V.202, (2015),165-175.
- [4]. El hadji Boubacar LY « nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibre de cellulose », thèse doctorat de l'INP Grenoble. Le 30 janvier 2008.
- [5]. Guy CASTELAN « Polymères biodégradables » Attaché aux affaires techniques et réglementaires Plastics Europe (Association européenne des fabricants de polymères), le 10/05/2010
- [6]. GAUDIN Solène « Etude de durabilité photo chimique de composites bois-polymères biodégradables », thèse doctorat université Blaise Pascal, le 29 octobre 2008.
- [7]. NATHALIE JARROUX « les biopolymères : différentes familles propriétés et applications », université d'Evry Val d'Essonne. Le 10 octobre 2008.
- [8]. Mjahed, H. (2009). Caractérisation physico-chimique des films multicouches de polyélectrolytes à base de polysaccharides en vue d'applications dans le domaine des biomatériaux, thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 22-29.
- [9]. Wang, L., R. M. Shelton, P. R. Cooper, M. Lawson, J. T. Triffitt and J. E. Barralet. (2003). Evaluation of sodium alginate for bone cell tissue engineering. *Biomaterials* 24(20): 3475-3481.
- [10]. Jorgensen, T. E., M. Sletmoen, K. I. Draget and B. T. Stokke. (2007). Influence of oligogulonates on alginate gelation, kinetics, and polymer organization. *Biomacromolecules* 8(8): 2388-2397.
- [11]. Vauchel. P, Optimisation de procedes innovants pour l'obtention des Phycocolloides, these de doctorat de l'universite de Nantes, centre IFREMER, Nantes, pp 2007 ,32.
- [12]. Sankalia M. O, Mashru, J. M. Sankalia & V. B. Sutariya "Reversed chitosan-alginate Polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: optimization and physicochemical characterization." *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, 2007, 65(2): 215-232.

- [13]. Iyer, C. & K. Kailasapathy, "Effect of co-encapsulation of probiotics with prebiotics on increasing the viability of encapsulated bacteria under in vitro acidic and bile salt conditions and in yogurt." *Journal of Food Science*, 2005, 70(1): M18-M23.
- [14]. ALJAWISH A., Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères, thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2013.
- [15]. ARAREM F., Synthèse et caractérisation de biopolymères. Application au piégeage de colorants, mémoire de magister de l'université d'Oran, 2010.
- [16]. Rinaudo M, Pavlov G, Desbrières J, "Influence of acetic concentration on the solubilization of chitosan", *Polymer*, 40, 7029-7032 (1999).
- [17]. Anthonsen MW, Varum KM, Smidsrod O, "Solution properties of chitosans : conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation", *Carbohydrate Polymers*, 22, 193-201, (1993).
- [18]. Pa JH, Yu TL, "Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 985-991, (2001).
- [19]. Frantz le Devedec , „séparation des oligomères du chitosane par chromatographie d'affinité sur ions métalliques immobilisés“, thèse soutenue en Janvier 2008, Université Du Québec A Montréal.
- [20]. Kassaa MR, " Various methods for determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan", *J Agric Food Chem*. 57 (5):1667-76, 2009.
- [21]. Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, Éric Guibal, "Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application" livre, 2009.
- [22]. G. Lalwani, A. M. Henslee, B. Farshid, L. Lin, F. K. Kasper, Y.-X. Qin, A. G. Mikos, B.Sitharaman, *Biomacromolecules* 2013, 14, 900–909.
- [23]. M. F. L. D. Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* 2013, 339, 535–539.
- [24]. H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* 2001, 293, 76–79.
- [25]. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. Qin, W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2015–2018.
- [26]. S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, B. Pignataro, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5919–5940.
- [27]. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Qiu, Y. Zhang, H. Peng, *Chem. Rev.* 2015, DOI 10.1021/cr5006217.
- [28]. S. B. Sinnott, R. Andrews, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2001, 26, 145–249.

- [29]. J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, *Science* 2005, 310,1171–1174.
- [30]. J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* 2003,300, 783–786.
- [31]. Singh P, Samori C, Toma FM, Bussy C, Nunes A, Al-Jamal KT, Ménard-Moyon C, Prato M, Kostarelos K and Bianco A, Polyamine functionalized carbon nanotubes : synthesis, characterization, cytotoxicity and siRNA binding, *J Mater Chem.*, 2011, 21, 4850-4860.
- [32]. Gul H, Lu W, Xu P, Xing J and Chen J, Magnetic carbon nanotube labelling for haematopoietic stem/progenitor cell tracking. *Nanotechnology*, 2010, 21 (15), 155101.
- [33]. B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A* 2002, 334, 173–178.
- [34]. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Qiu, Y. Zhang, H. Peng, *Chem. Rev.* 2015, DOI 10.1021/cr5006217.
- [35]. Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G.
- [36]. L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, et al., *Chem. Phys. Lett.* 1999, 307, 317–319.
- [37]. Seo JW, Magrez A, Milas M, Lee K, Lukovac V and Forró L, Catalytically grown carbon nanotubes : from synthesis to toxicity. *J Phys D : Appl Phys*, 2007, 40 (6), 109-120. 141, 201 – 209
- [38]. Hiura, H.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K.; Takahashi, H. *Chemical Physics Letters* 1993, 202, 509 – 512
- [39]. Kratschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K and Huffman DR, Solid C60 : a new form of carbon. *Nature*, 1990, 347, 354-358.
- [40]. Iijima S, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354, 56-58.
- [41]. Bethune DS, Klang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J and Beyers R, Cobaltcatalyse growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993, 363,605-607.
- [42]. Iijima S and Ichihashi T, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993,603-605.
- [43]. Guo T, Nikolaev P, Rinzler AG, Tomanek D, Colbert DT and Smalley RE, Self-assembly of tubular fullerenes. *J Phys Chem*, 1995, 99, 10694-10697.

- [44]. Monthieux M, Serp P, Flahaut E, Razafinimanana M, Laurent C, Peigney A, Bacsa W and Broto JM, Introduction to carbon nanotubes. Springer Handbook of Nanotechnology, Ed Bhushan B, 2007, 43-112.
- [45]. A. Bianco, K. Kostarelos, C. D. Partidos, M. Prato, Chem. Comm., (2005) 571-577
- [46]. R. Singh, D. Pantarotto, L. Lacerda, G. Pastorin, C. Klumpp, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, PNAS, 103 (2006) 3357- 3362
- [47]. C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. Laberty-Robert, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4174-4181
- [48]. L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, Joseph Sulpizio, Y. Wang, Richard Booker, J. Vavro, C. Guthy, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Kim, S. Ramesh, R. K.Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W.F.Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science, 305 (2004) 1447-1450
- [49]. N.H. Tai, M.K. Yeh, J.H. Liu, Carbon, 42 (2004) 2774-2777
- [50]. N. de Jonge, J.M. Bonard, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362 (2004) 2239-2266
- [51]. P. L.Mc Euen, Nature, 393 (1998) 15-16
- [52]. W. Hoenlein, F. Kreupl, G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, Mat. Sc. Eng. C, 23 (2003) 663-669
- [53]. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Nature (London), 384,(1996), 147-150
- [54]. J. Chłopek, B. Czajkowska, B. Szaraniec, E. Frackowiak, K. Szostak, F. Beguin, Carbon,44 (2006) 1106-1111
- [55]. S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, D. J. Martin, Carbon, 44 (2006) 1034-1047
- [56]. Nguyen, T.T., "Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2003).
- [57]. Kuo, C.Y., Wu, C.H., Wu J.Y., Xu, C., "Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters", Journal of Colloid and Interface Science, V. 327, (2008), 308-315.
- [58]. Machado, F.M., Bergmann, C.P., Fernandes, T.H.M., "Adsorption of reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon", Journal of Hazardous Materials, V.192, (2011),1122-1131.
- [59]. Zhao, D., Zhang, W., Chen, C., "Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes" ,Procedia Environmental Sciences, V.18, (2013),890-895.

- [60]. Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., “Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes”, *Bioresource Technology*, V.101,(2009), 3040-3046.
- [61]. Wang, S., Ng, C.W., Wang, W., Li, Q., “Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes”, *Chemical Engineering Journal*,V.197,(2012), 34-40.
- [62]. Bortolamiol, T., Lukanov, P., Galibert, A.M., Lonchambon, L., Flahaut, E., “Double-Walled Carbon Nanotubes: Quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening”, *Carbon*,V.78,(2014),79-90.