

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des Procédés

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master

***Elaboration d'un composites à base de graphène et d'un biopolymère :
Le Chitosane***

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés Génie chimique

Présenté par :

MEZRAG Maroua

Sous la Direction de :

Dr. CHERAITIA Abdallah

Juin 2022

Remerciement

*Je souhaite avant tout remercier mon « **Dieu** » le tout puissant qui a éclairé mon chemin et m'a donné la force et la persévérance pour arriver à ce stade.*

*Tout ma reconnaissance à mon encadreur Dr. **CHERAITIA Abdallah** pour avoir acceptée ma guidé sur le bon chemin de travail. Pour son soutien, ses judicieux conseils ainsi que son souci du détail qui ont abouti à la réalisation de ce mémoire.*

*Mon sincère remerciement à **M^{me} CHOUARFA Fella** pour m'encourager et pour la pertinence de ses feed-back.*

*Je présente mes vifs remerciements et mon profond respect à tous les membres du jury.
Avec un grand plaisir je réserve ces quelques lignes en signe de gratitude et reconnaissance à
Mes parents pour leurs encouragements, leurs efforts pour faire mes rêve une réalité et je l'ai fait grâce à leurs prière et à leur énorme soutien que je ne pourrais pas leur rembourser.*

Sommaire :

Sommaire	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations.....	VI
Introduction générale	1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralistes sur le graphène et ses composites

I.1 Introduction :	3
I.2 Structure du graphène :	3
I.3 Méthodes de synthèse du graphène :	4
I.3.1 L'approche descendante (top down) :	5
I.3.1.1 Exfoliation mécanique :.....	5
I.3.1.2 Exfoliation chimique :.....	5
I.3.1.3 Exfoliation électrochimique :	7
I.3.2 L'approche ascendante (bottom up) :	7
I.3.2.1 L'épitaxie :.....	7
I.3.2.2 : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	8
I.4 Propriétés du graphène :	8
I.5 Applications du graphène :.....	9
I.7 Les composites de graphène :.....	10
I.7.1 La synthèse des composites du graphène :	10
I.7.2 Applications des composites à base de graphène :.....	13

Chapitre II : Généralistes sur le Chitosane et ses composites

II.1 Origine :	16
II.2 La chitine :.....	16
II.3 Le chitosane :	17
II.4 Synthèse du chitosane :.....	17
1 ^{ère} étape : Extraction de la chitine :	18
A- Extraction chimique de la chitine :.....	18
B- Extraction biologique (enzymatique) de la chitine :.....	21

2 ^{ème} étape : Désacétylation de la chitine :	23
II.5 Structure de la chitine et du chitosane :	24
II.5.1 Structure chimique de la chitine et du chitosane :	24
II.5.2 Structure cristalline de la chitine :	25
II.6 Propriétés de la chitine et du chitosane :	26
II.6.1 Propriétés physicochimiques :	26
II.6.2 Propriétés biologiques de la chitine et du chitosane :	28
II.7 Applications du chitosane :	28
II.8 Biopolymères et Chitosane :	30
II.9 Les composites de chitosane :	31
II.10 Composites Graphène – Chitosane :	32

Chapitre III : Matériels et techniques

Montages et appareillages de synthèses :	33
III.1. Montages des synthèses :	33
III.2. Appareillages :	36
III.3 Techniques de caractérisation :	40
III.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	40
III.3.1 La spectroscopie UV-Visible :	40

Chapitre IV : Résultats et discussions

Objectifs :	42
IV.1 Réactifs et solvants utilisés :	43
IV.2 Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite :	44
IV.2.1 Exfoliation électrochimique :	44
IV.2.2 Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée) :	46
IV.2.2.1. Première étape : Oxydation du graphite :	46
IV.2.2.2. Deuxième étape : Réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine :	47
IV.2.3. Caractérisation :	48
IV.2.3.1 Conductivité et solubilité :	48
IV.2.3.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :	49
IV.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :	50
IV.3 Synthèse de chitosane à partir des carapaces de crevettes :	52
IV.3.1 Extraction de la chitine :	53

IV.3.1.1 Prétraitement des carapaces :	53
IV.3.1.2 Traitement de la poudre de carapaces :	53
IV.3.2 Synthèse du chitosane par la désacétylation de la chitine :	56
IV.3.3 Caractérisation :	58
IV.3.3.1 Aspect :	58
IV.3.3.2 Le rendement :	59
IV.3.3.3 La solubilité :	59
IV.3.3.4 La viscosité :	60
IV.3.3.5 La conductivité :	62
IV.3.3.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :	62
IV.3.3.7 Détermination du degré de désacétylation (DDA) :	63
IV.4 Synthèse du composite graphène -Chitosane :	64
IV.4.1 Préparation de film de composite :	64
IV.4.2 Préparation de la poudre de composite :	65
IV.4.3 Caractérisation :	65
IV.4.3.1 Aspect :	65
IV.4.3.2 Tests de solubilité et de conductivité :	66
IV.4.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :	67
IV.5 Etude électrochimique :	68
IV.5.1 Voltampérométrie du couple $[\text{FeCN}_6]^{3-}/[\text{FeCN}_6]^{4-}$:	68
IV.5.2 Tests d'électrodéposition du chitosane sur graphène par voltamétrie cyclique :	69
IV.5.3 Tests de voltamétrie cyclique ferro féric sur le composite chitosane- graphène :	70
Conclusion générale	72
Références bibliographiques	

Liste des figures :

Chapitre I

Figure I. 2: Elaboration du graphène à partir des formes allotropiques de carbone.	4
Figure I. 3: Schéma des approches " Top- down et Bottom- up ".	4
Figure I. 4: Les méthodes de synthèse du graphène.	5
Figure I. 5: Elaboration du graphène par exfoliation mécanique.....	5
Figure I. 6: Les étapes de l'exfoliation par oxydation chimique.	6
Figure I. 7: Mécanisme de l'exfoliation électrochimique.	7
Figure I. 8: Croissance de graphène sur carbure de silicium.	7
Figure I. 9: Croissance de graphène par CVD (dépôt chimique en phase vapeur).	8
Figure I. 10: Structure électronique du Graphène.	8
Figure I. 11: Application du graphène.	10
Figure I. 12: Techniques de synthèse des composites de graphène.	11
Figure I. 13: Schéma des deux types de polymérisation.....	12
Figure I. 14: Intercalation à l'état fondu du graphène.	12
Figure I. 15: Elaboration du composites PMMA/graphène	13
Figure I. 16: Applications of graphène composites	14

Chapitre II

Figure II 1:Principales sources de la Chitine.	16
Figure II 2: Structure chimique de la chitine.	16
Figure II 3: Structure chimique du Chitosane.	17
Figure II 4: Voies d'extraction du chitosane.	18
Figure II 5: Structure de la carapace de crevette	19
Figure II 6: Etapes d'extraction chimiques de la chitine.	19
Figure II 7: Etapes d'extraction enzymatique de la chitine.	21
Figure II 8: photos des bactéries	22
Figure II 9: Désacétylation de la chitine.	23
Figure II 10: Structure chimique de la chitine et du chitosane.	24
Figure II 11: Orientation des cristallites et sources de la chitine.	25
Figure II 12: Domaines d'application du chitosane.	28

Figure II 13: Formation de la chitine et de la cellulose à partir du glucose.....	30
Figure II 14: Types de composants trouvés sur les composites de chitosane.	31
Figure II 15: Sources et applications du Chitosane et ses composites.....	32

Chapitre III

Figure III- 1: Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.	35
Figure III- 2: Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.....	36
Figure III- 3: Montage de réduction avec l'hydrazine.	36
Figure III- 4: Montage de synthèse chimique de la chitine et du chitosane.....	37
Figure III- 5: Montages de filtration sous vide.	37
Figure III- 6: Montage de tests de conductivité.	38
Figure III- 7: Photo de l'étuve utilisée pour le séchage.	38
Figure III- 8: Photo du bain à Ultrasons.	39
Figure III- 9: Photos des balances analytique et technique.....	39
Figure III- 10: Photo du pH-mètre et papier pH.	40
Figure III- 11: Photo de l'appareille Voltalab.	40
Figure III- 12: Dispositif expérimental de l'étude rhéologique.	41
Figure III- 13: Les modes de transmission en spectroscopie infrarouge.	42
Figure III- 14: Appareille la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier	42
Figure III- 15: Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.	43

Chapitre IV

Figure IV - 1: Résumé des objectifs de notre travail.....	45
Figure IV - 2: Montage de l'exfoliation électrochimique du graphite (KOH 1M).	47
Figure IV - 3: La distance entre les deux électrodes.	47
Figure IV - 4: Evolution de l'exfoliation électrochimique en fonction du temps.	48
Figure IV - 5: Evolution de l'exfoliation électrochimique en fonction du temps.	49
Figure IV - 6: Montage de la réduction de l'OG par hydrazine.	50
Figure IV - 7 : Mécanisme de la réduction de l'OG par l'hydrazine.	51
Figure IV - 8: Spectres FTIR de OG, OGr et OGr synthétisé électrochimiquement	52
Figure IV - 9: Spectres UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.....	54
Figure IV - 10: Étapes d'extraction du chitosane.....	55

Figure IV - 11: Prétraitement des carapaces de crevettes.	56
Figure IV - 12: Etape de déminéralisation des carapaces de crevettes.....	57
Figure IV - 13: Mécanisme de l'hydrolyse basique des protéines.	58
Figure IV - 14: Etape de déprotéinisation des carapaces de crevettes.	58
Figure IV - 15: Etape de décoloration de la chitine.	59
Figure IV - 16: schéma du mécanisme de désacétylation de la chitine.....	60
Figure IV - 17: Etape de désacétylation de la chitine.....	60
Figure IV - 18: Aspect et couleur des poudres obtenues.....	61
Figure IV - 19: Tests de solubilité de chitosane et chitine.	63
Figure IV - 20: Evolution de la viscosité et de la contrainte.....	64
Figure IV - 21: Spectres FTIR du chitosane élaboré, chitosane commercial et chitine.	65
Figure IV - 22: Etapes de désacétylation de la chitine.	67
Figure IV - 23: Spectres FTIR du composite graphène- chitosane élaboré.	70
Figure IV-24: Voltamogrammes du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	71
Figure IV - 25: Cycles voltampérométrie de dépôt du chitosane sur graphène.	72
Figure IV - 26: voltampérométrie du $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sur les composite.....	73

Liste des tableaux :

Chapitre I

Tableau I. 1: Propriétés du graphène.[16]..... 9

Chapitre II

Tableau II. 1: les formes cristallines de la chitine..... 25

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Tests de conductivité et de solubilité des produits (Gr, OG et OGr)..... 51

Tableau IV. 2: les rendements des poudres obtenues pour chaque étape d'extraction
du chitosane. 62

Tableau IV. 3: la conductivité du chitosane et de la chitine. 65

Tableau IV. 4: Aspect et couleur du film et de poudre du composite Gr-Cs obtenues..... 68

Tableau IV. 6: Tests de solubilité et de conductivité du composite. 69

Liste des abréviations.

G : graphène.

OG : Oxyde de graphène.

OGr : Oxyde de graphène réduit.

CH : Chitine.

Cs : Chitosane.

Gr-Cs : Graphène-chitosane.

AAc : Acide acétique.

DMF : Diméthylformamide.

UV-Visible : Ultra-Violet Visible.

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

DA : degré d'acétylation

DDA : degré de désacétylation

Introduction générale

Introduction générale

Le graphène, un matériau bidimensionnel cristallin, forme allotropique du carbone sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles isolé en 2004, par André GEIM et Konstantin NOVOSELOV sous forme de feuille de graphène en utilisant rubans adhésifs, et ont reçu le prix Nobel en 2010.

Avec ses propriétés exceptionnelles (électroniques, thermique, mécaniques et optiques) dans un seul matériau, il trouve beaucoup d'applications dans tous les domaines : électronique, médical, énergétique, aérospatiale et nanotechnologies...etc.

D'autre part, le chitosane bien connu et découvert en 1859 par C. ROUGET, est un biopolymère polysaccharidique largement utilisé comme matrice dans les biocomposites en raison de : sa biocompatibilité, sa biodégradabilité élevée, avec un faible coût, la non-toxicité et la présence groupes fonctionnels qui jouent le rôle de sites de coordination pour les métaux et l'immobilisation des enzymes ($2NH_2$ et $2OH$).

Donc pour limiter les lacunes du graphène tels que : l'activité chimique, la solubilité et toxicité, on a recours à un biopolymère qui est le chitosane avec son abondance et sa réactivité intéressante afin de synthétiser un nouveau composite graphène – chitosane et voir les nouvelles propriétés.

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voies électrochimique et chimique.
- Extraction de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevette par méthode chimique.
- Synthétiser et caractériser le composite graphène–chitosane.

Dans ce cadre, notre présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation du composite graphène- chitosane.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, on donne des notions générales sur le graphène et ses composites (propriétés, applications, synthèses et fonctionnalisation).
- Le deuxième chapitre, on donne des notions générales sur la chitine et le chitosane (sources, techniques d'extraction et propriétés).
- Le troisième chapitre, contient les montages et les appareillages expérimentaux que nous avons utilisé pour la réalisation de notre travail.
- Le quatrième chapitre porte sur l'étude expérimentale, nous les avons réservés pour :
 - ❖ Les différentes synthèses que nous avons effectué.
 - ❖ La caractérisation des échantillons que nous avons obtenus.
 - ❖ Les interprétations et discussions des résultats obtenus.

Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisé.

Partie

Bibliographique

Chapitre I :
Généralités sur le graphène et
ses composites

Chapitre I : Généralités sur le graphène et ses composites

I.1 Introduction :

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, composé de carbone il a été théorisé dès 1947 par Philip R. Wallace [1] mais isolé seulement en 2004 par exfoliation mécanique par André GEIM et Konstantin NOVOSELOV [2].

Le graphène est mondialement connu par ses propriétés remarquables, que ce soit mécanique, thermique, électrique et optique pour laquelle le graphène est un matériau performant dans de nombreux domaines (électronique, médical, des matériaux composites, du stockage d'énergie...).

I.2 Structure du graphène :

Le graphène a une structure monocouche bidimensionnelle (2D) d'atomes de carbone hybridés sp^2 liés par covalence disposés dans un réseau hexagonal en nid d'abeille [3]. Une combinaison d'orbitales s , p_x et p_y qui constituent la liaison σ et l'électron p_z constitue la liaison π [4].

Le graphène est un réseau de Bravais triangulaire de vecteur de base a_1 et a_2 , et comprenant deux atomes A et B par maille situés à la distance $a=1,42\text{\AA}$ (figure I.1).

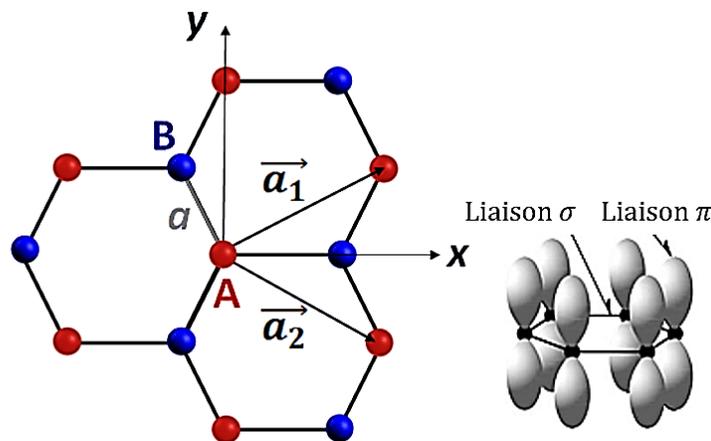


Figure I. 1: Représentations schématisées de la structure du graphène.

Le graphène est une forme allotropiques cristalline du carbone, il peut être élaborer à partir des fullerènes 0D (forme sphérique), nanotube de carbone 1D (CNT) forme cylindrique et du graphite 3D formé en empilant plusieurs couches de feuille de graphène individuelles maintenues ensemble par des liaisons de Van der Waals [5].

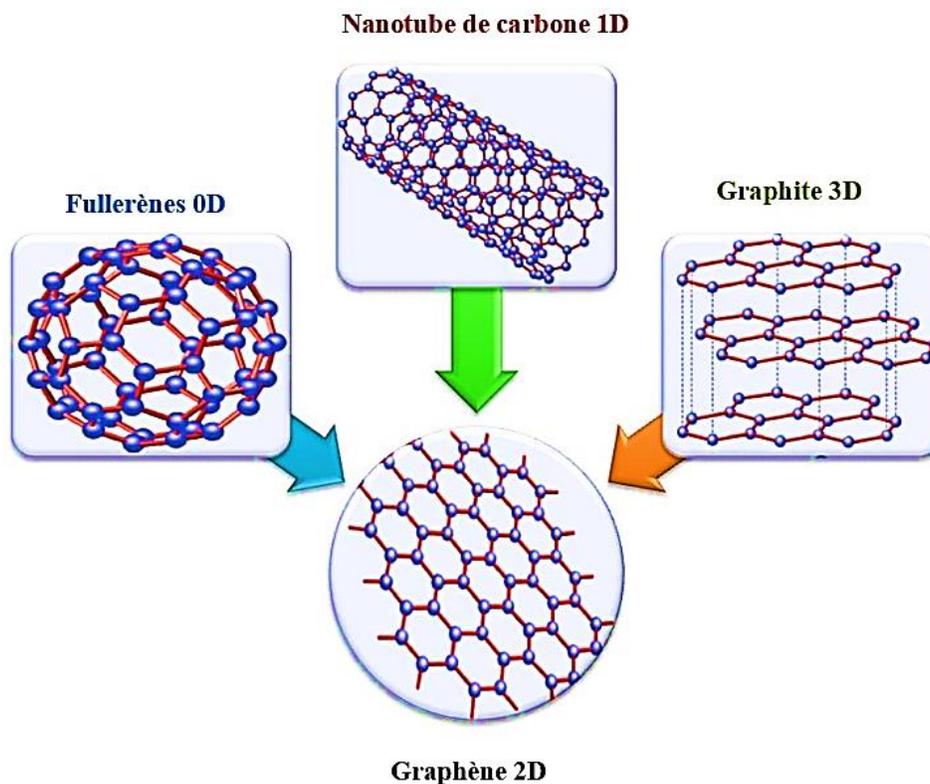


Figure I. 1: Elaboration du graphène à partir des formes allotropiques de carbone.

I.3 Méthodes de synthèse du graphène :

Différentes méthodes de synthèse du graphène ont été développées au cours de la dernière décennie. Ces méthodes se divisent en deux grands processus : l'approche descendante (Top-down) et l'approche ascendante (Bottom-up). [6]

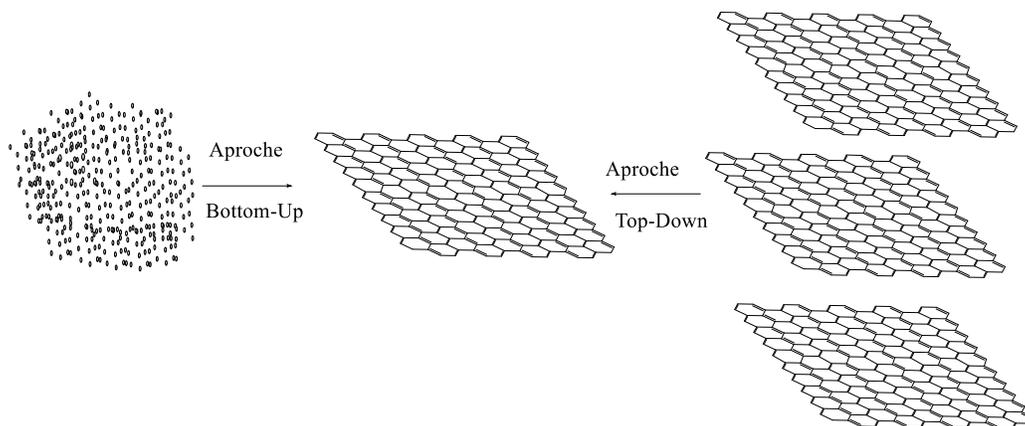


Figure I. 2: Schéma des approches " Top- down et Bottom- up ".

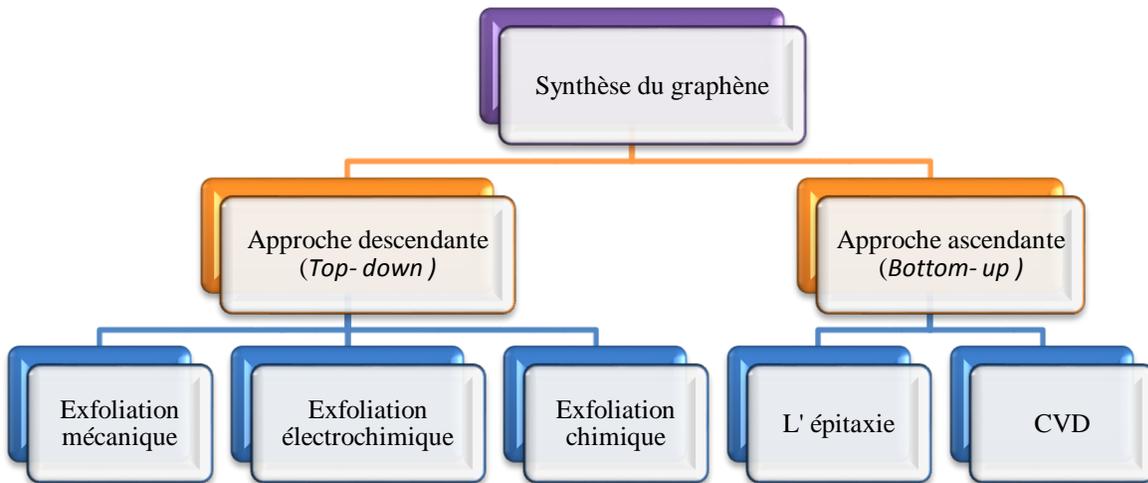


Figure I. 3: Les méthodes de synthèse du graphène.

I.3.1 L'approche descendante (top down) :

Elle implique la formation du graphène par séparation des feuillets de graphite en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique, chimique et électrochimique.

I.3.1.1 Exfoliation mécanique :

Cette technique consiste à appliquer un stress mécanique de type longitudinal ou transversal généré à la surface de matériaux de type multicouche à l'aide de simple ruban adhésif [6]. On obtient de petites quantités et tailles (taille micrométrique) de graphène de très bonne qualité [7].

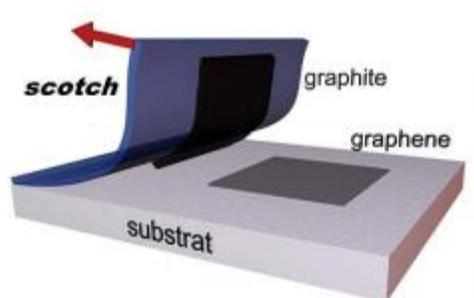


Figure I. 4: Elaboration du graphène par exfoliation mécanique.

I.3.1.2 Exfoliation chimique :

Cette technique est basée sur la préparation du graphène par exfoliation chimique du graphite en utilisant la méthode d'Hummers modifiée [8], elle est réalisée en trois étapes :

La première étape : Oxydation du graphite en oxyde de graphite par traitement acide et oxydant.

La deuxième étape : Séparation des feuilles d'oxyde de graphène (GO) par exfoliation (chimique, thermique, ultrasons, électrochimique...etc.).

La troisième étape : La réduction de fonctions oxygénées par des méthodes chimiques, thermiques, Ultrasons...etc.

Le graphène obtenu, est nommé **oxyde de graphène réduit (rGO)** car il reste toujours des groupements oxydés à la surface du graphène [9].

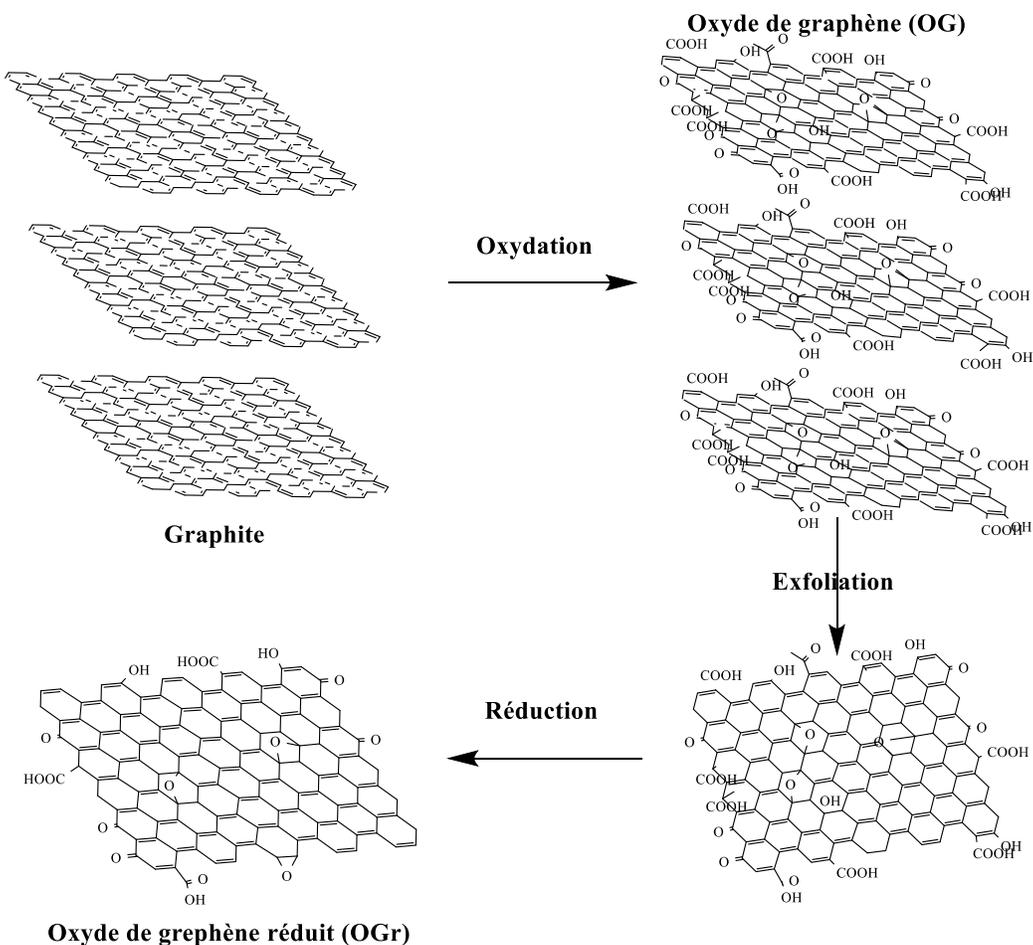


Figure I. 5: Les étapes de l'exfoliation par oxydation chimique.

I.3.1.3 Exfoliation électrochimique :

Une exfoliation électrochimique est réalisée à l'aide d'une cellule à deux électrodes de graphite [10] en présence des solutions aqueuse ionique tels que : KOH, Na₂SO₄, FeSO₄...etc. [11].

Le mécanisme d'exfoliation électrochimique du graphite en solution liquide ionique, implique :

- L'intercalation par des anions liquides ioniques entre les couches de graphite, formant les composés d'intercalation du graphite.
- Une oxydation anodique de l'eau.
- L'exfoliation de feuille de graphène [12].

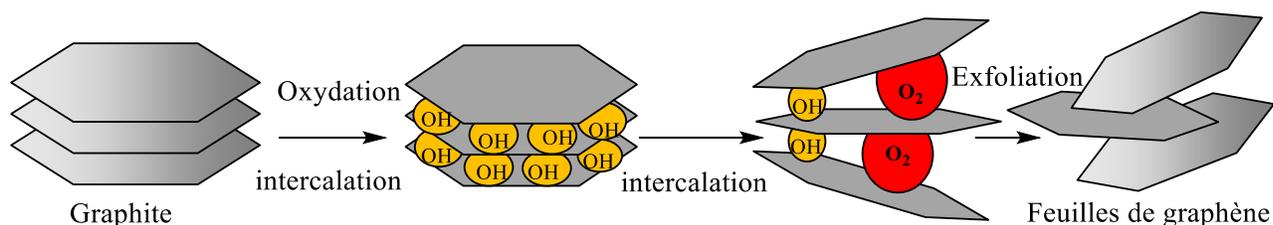


Figure I. 6: Mécanisme de l'exfoliation électrochimique.

I.3.2 L'approche ascendante (bottom up) :

Cette approche se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée en utilisant les techniques : d'épitaxie et la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ...etc.

I.3.2.1 L'épitaxie :

Cette méthode consiste à chauffer une plaque de carbure de silicium (SiC) à la température de sublimation du silicium (1000°C et 1500°C) dans un système ultra vide, les atomes de silicium s'évaporent et les atomes de carbone se réorganisent en fines couche de graphène (figure I.9) [13-14].

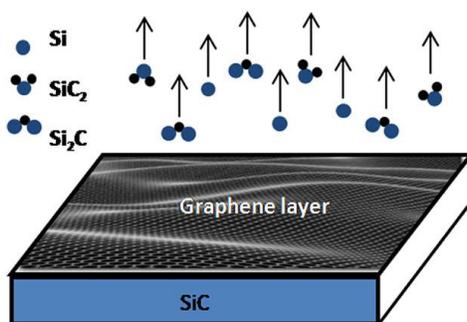


Figure I. 7: Croissance de graphène sur carbure de silicium.

I.3.2.2 : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Cette méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique (cobalt (Co), le platine (Pt), l'iridium (Ir), le ruthénium (Ru), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu)) chauffée à 1000°C, un flux d'hydrocarbures (le méthane, l'acétylène ou l'éthylène) va se décomposer à la surface du substrat, les atomes de carbones se recristallisent pour former le graphène [15].

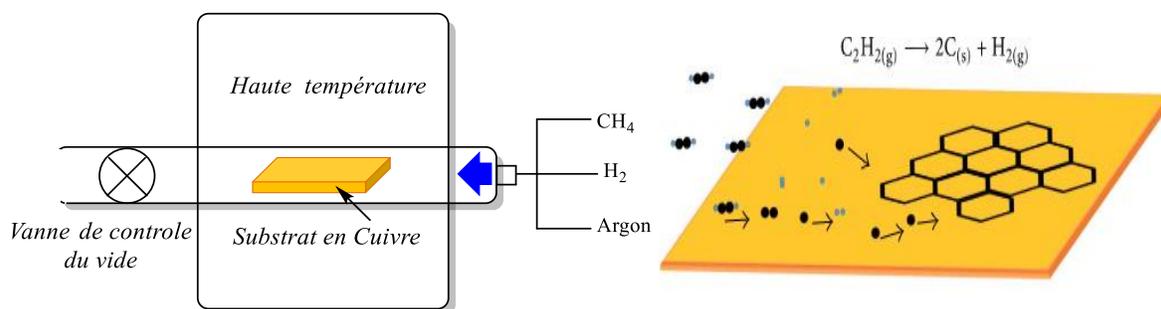


Figure I. 8: Croissance de graphène par CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

I.4 Propriétés du graphène :

La propriété la plus importante du graphène c'est sa conductivité balistique avec une mobilité entre 200000-250000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [16], il est considéré comme matériau semi-conducteur à Zéro-bande Gap entre la bande de valence et la bande de conduction qui sont représentées par des cônes dits les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac [17].

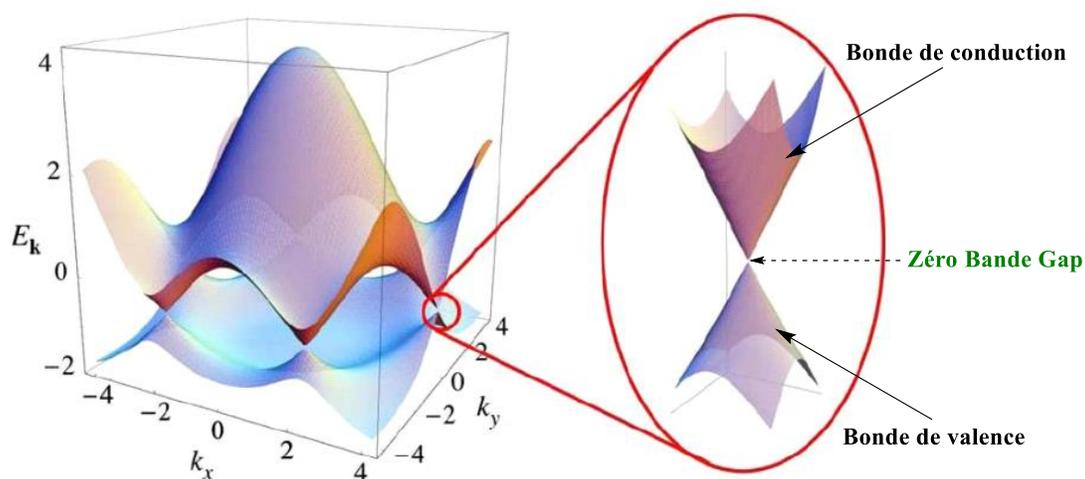


Figure I. 9: Structure électronique du Graphène.

Le graphène présente des propriétés exceptionnelles : chimiques, thermiques, mécaniques, et optiques résumées dans le tableau ci-dessous : (Tableau I-1).

Tableau I.1: Propriétés du graphène. [16]

	Graphène	Comparatif
<i>Densité surfacique (mg/m²)</i>	0,77	/
<i>Densité de courant A/cm²</i>	10 ¹²	6×supérieure au cuivre
<i>Conductivité électrique Ω⁻¹cm⁻¹</i>	0,96×10 ⁶	0,60×10 ⁶ (cuivre)
<i>Mobilité cm²V⁻¹s⁻¹</i>	2×10 ⁵	8×10 ⁴ (InSb)
<i>Conductivité thermique W. m⁻¹K⁻¹</i>	5000	2500 (diamant)
<i>Module d'élasticité TPa</i>	1	Comparable au diamant
<i>Force de rupture (2D) N/m</i>	42	0,084-0,4 (acier)
<i>Allongement%</i>	20	/
<i>Transmission optique%</i>	98	82-85(Oxyde indium-Etain ITO)

I.5 Applications du graphène :

En raison de ses propriétés intéressantes, l'étude du graphène et de ses dérivés dans le domaine de la science des matériaux et de la physique de la matière condensée a suscité une immense attention au cours des dernières années avec diverses applications, notamment les membranes, la nanoélectronique, batteries Li-ion, électrodes, supercondensateurs, capteurs, délivrance de médicaments, etc.

- Le graphène s'agit d'un excellent matériau pour la fabrication de solutions de diffusion de chaleur, telles que des dissipateurs de chaleur ou des films de dissipation thermique.
- Le graphène peut permettre aux batteries et aux supercondensateurs (et même aux piles à combustible) de stocker plus d'énergie - et de se recharger plus rapidement également.
- Le graphène est également devenu un candidat polyvalent pour la construction de nanocomposites adsorbants avec des nanomatériaux inorganiques.
- Il pourrait servir dans les thérapies contre le cancer, Le graphène possède la faculté de s'accumuler dans les tumeurs.
- Parmi les applications envisagées du graphène sont les matériaux nanocomposites. On parle d'ajouter du graphène à des polymères.

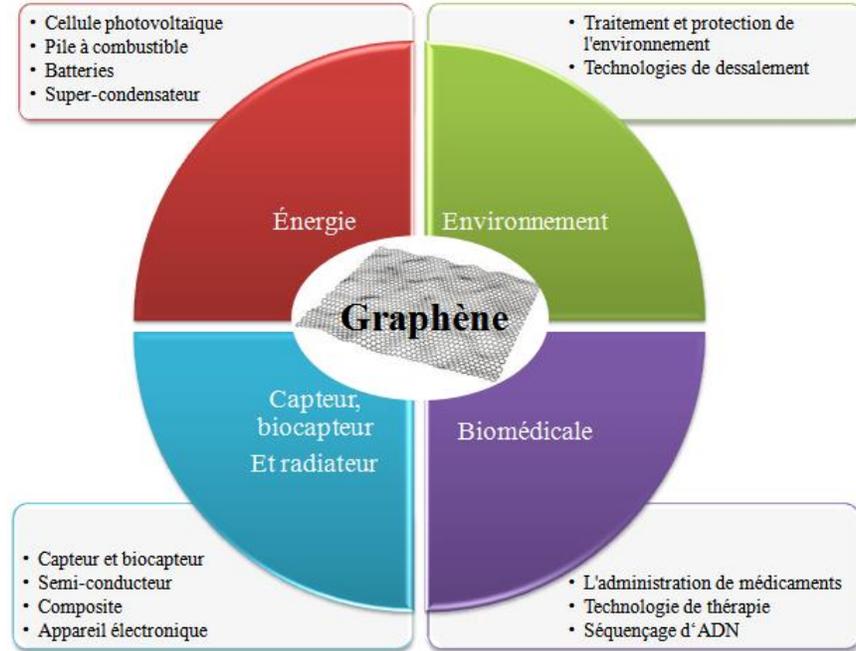


Figure I. 10: Application du graphène.

Il est très prometteur pour des applications supplémentaires : revêtements et peintures anticorrosion, capteurs efficaces et précis, électronique plus rapide et efficace, écrans flexibles, panneaux solaires efficaces, séquençage d'ADN plus rapide, administration de médicaments, etc.

I.7 Les composites de graphène :

I.7.1 La synthèse des composites du graphène :

En raison des diverses caractéristiques de construction thermiques, électriques et mécaniques du graphène, il apparaît comme un candidat propice à être utilisé comme charge dans le monde composite, les nanocomposites de graphène présentent une amélioration significative dans leurs aspects multifonctionnels même à très faible charge, ce qui rend le matériau plus léger et plus fort pour diverses applications, la synthèse des composites de graphène en solution se fait soit par fonctionnalisation chimique soit par dispersion :

a- La fonctionnalisation chimique :

La fonctionnalisation chimique du graphène se fait soit par des interactions non-covalentes qui implique l'adsorption de surfactants, de polymères ou de molécules aromatiques sur la surface du graphène à l'aide des forces électrostatiques de types (interactions π - π ou électrostatiques, liaison hydrogène ou coordination et Van der Waals) ; soit à travers des interactions covalentes

sur des doubles liaisons qui impliquent une restructuration du graphène par hybridation d'atomes de carbone sp^2 en atome de carbone sp^3 ce qui va perturber la conjugaison électronique .[18]

b- Les procédés de dispersion :

Les procédés de dispersion du graphène dans la matrice comprend : le traitement en solution, le mélange à l'état fondu et la polymérisation in situ.

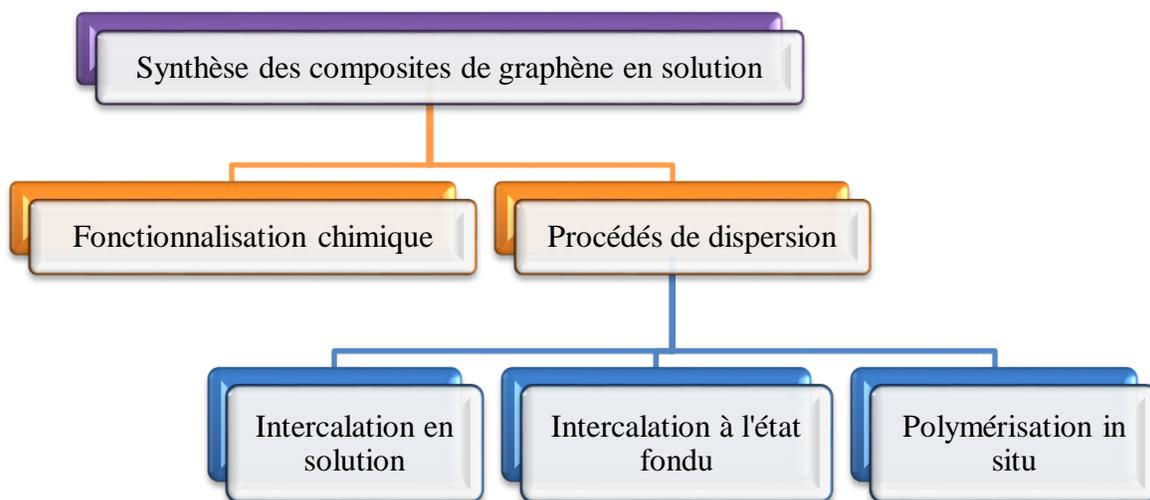


Figure I. 11: Techniques de synthèse des composites de graphène.

Intercalation en solution :

L'intercalation en solution s'agit de la dispersion de graphène ou d'oxyde de graphène dans des solvants organiques par sonication en utilisant les fonctions présentes à la surface du graphène. Le graphène bien dispersé est ensuite versé dans la solution de polymère. Le solvant est évaporé à température contrôlée pour obtenir un film mince de composite de graphène. Ensuite, le film est soumis à de nombreux lavages à l'eau pour éliminer le solvant résiduel avant séchage.

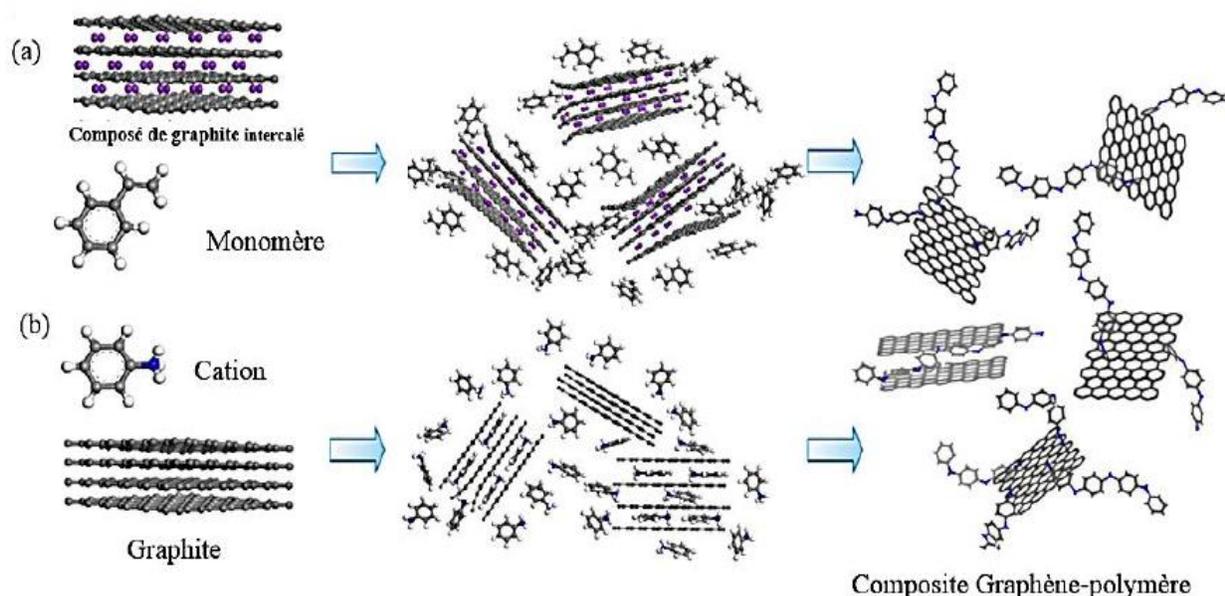


Figure I. 12: Schéma des deux types de polymérisation dans l'intercalaire de graphite : (a) polymérisation initiée par des composés pré-intercalés ; et (b) polymérisation initiée après intercalation des monomères (polymérisation par intercalation in situ). [19]

Intercalation à l'état fondu :

Le mélange à l'état fondu n'implique l'utilisation d'aucun solvant ; au lieu de cela, le graphène ou le graphène modifié est directement ajouté dans la matrice hôte polymère fondue. L'extrusion et le moulage par injection sont les exemples courants de cette technique.

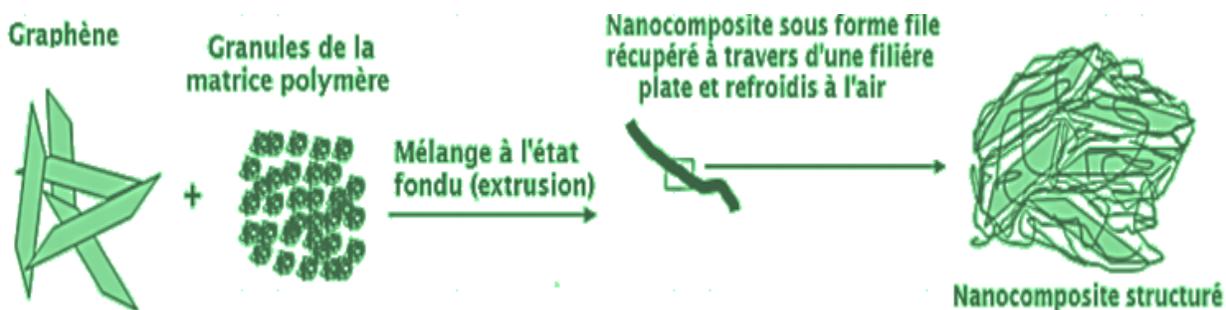


Figure I. 13: Intercalation à l'état fondu du graphène.

L'augmentation de la charge des feuilles de graphène améliore les propriétés mécaniques et les propriétés thermiques des composites fabriqués. Le défaut majeur de cette technique est la mauvaise dispersion du graphène dans le polymère hôte du fait de la viscosité élevée du polymère fondu.

Polymérisation in situ :

Dans ce procédé, le graphène est mélangé au monomère liquide pendant la réaction de polymérisation. Les monomères présents autour des inter-couches de graphène polymérisent pour former un composite.

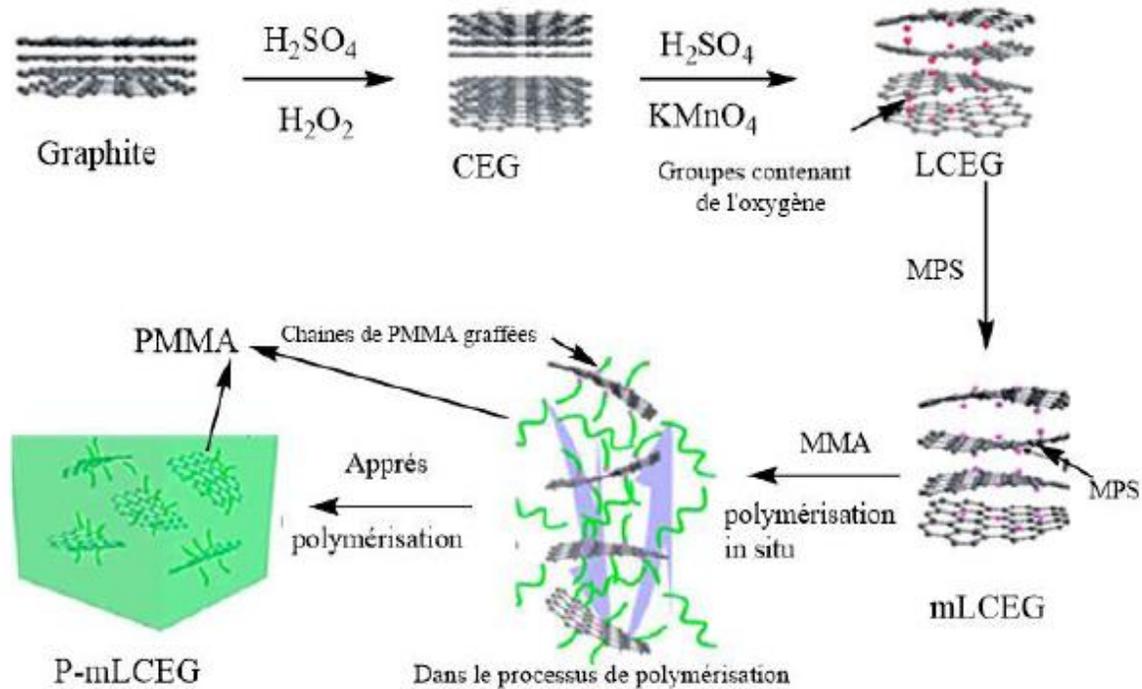


Figure I. 14: Elaboration du composites PMMA/graphène par polymérisation intercouches.

Les principaux avantages de la polymérisation in situ par rapport à d'autres méthodes de traitement comprennent une charge bien dispersée et une forte interaction entre la charge et la matrice hôte en raison de la création de liaisons covalentes par diverses réactions chimiques.

I.7.2 Applications des composites à base de graphène :

Les composites à base de graphène ont montré leur potentiel dans diverses applications industrielles en matière d'énergie, d'environnement et d'applications biomédicales, comme le résume la figure I.16.

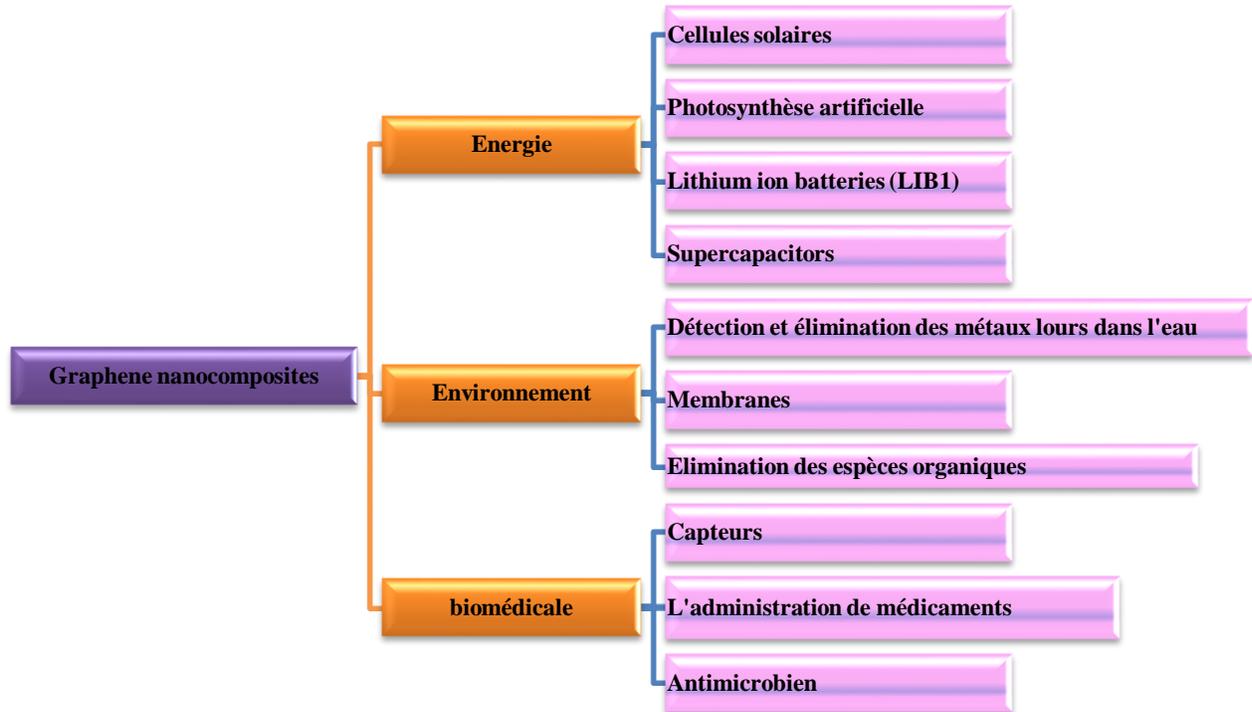


Figure I. 15: Applications of graphène composites. [20]

Applications Énergétiques :

Les composites de graphène ont été utilisés pour des applications énergétiques telles que : les supercondensateurs, les cellules solaires, les batteries lithium-ion, les dispositifs photovoltaïques, photo-électrochimiques et électrodes.

- Des composites de graphène $\text{Ni(OH)}_2/\text{graphène}$ et $\text{MnO}_2/\text{graphène}$ sont utilisés pour fabriquer des supercondensateurs qui présentent des capacités spécifiques (de 1,3 kF/g) et un taux de cycle élevé (jusqu'à 5000 cycles).
- Pour améliorer les performances des batteries lithium-ion (LIB) telles que la capacité, la stabilité de cycle, etc.
- Dans la photo-synthèse artificielle, la photo-catalyse et séparation photo-électrochimique.

Applications Environnementales :

Les nanocomposites de graphène ont également été utilisés dans de nombreuses applications environnementales telles que :

- La récupération des eaux usées et de l'environnement,
- La détection et l'élimination des ions de métaux lourds,

- La dégradation des particules organiques soit directement, soit par photoradiation (colorants organiques, les hydrocarbures et l'huile...etc.),
- La séparation membranaire en utilisant des membranes monocouches à base de graphène, ou dérivés pour le dessalement de l'eau avec des nanopores fonctionnalisés,
- La reconnaissance et l'élimination des bactéries, etc.
- Comme absorbant pour la séparation des gaz comme le CO₂ du milieu aquatique.

Applications biomédicales :

Les composites de graphène ont montré des applications remarquables dans le domaine de la biomédecine, par exemple, le génie tissulaire, l'administration de médicaments, l'activité antimicrobienne, etc. en raison de leur grande surface, de leur stabilité chimique et de leur possibilité de fonctionnalisation.

Chapitre II :
Généralités sur le chitosane
et ses composites

II.1 Origine :

La chitine et le chitosane (qui est extrait à partir de la chitine) sont des polymères naturellement abondants et renouvelables peuvent être trouvés comme matériaux de support dans de nombreux aquatiques, terrestres et certains micro-organismes (crustacés, calamars, champignons) - fig 01- et qui présentent d'excellentes propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et la non-toxicité. [21]



Figure II. 1: Principales sources de la Chitine.

II.2 La chitine :

La chitine, est un polysaccharide naturel de monomères β -(1-4) -N acétyl-D-glucosamine de formule générale $(C_8H_{13}O_5N)_n$, c'est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose.

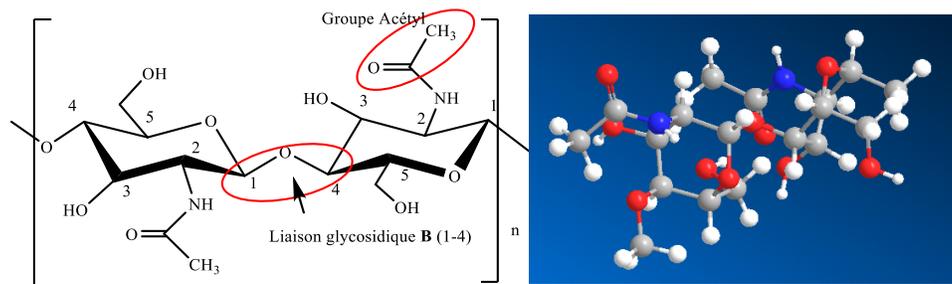


Figure II. 2: Structure chimique de la chitine.

Le nom de chitine est dérivée du mot grec « chiton », qui signifie une cotte de mailles, identifié pour la première fois par le chimiste Henri BRACONNOT en 1811, elle est présente dans l'exosquelette et dans la structure interne des invertébrés.

La chitine pure est une poudre incolore, cristalline ou amorphe, insoluble dans l'eau, les solvants organiques, les acides dilués et les alcalis, elle est soluble dans les acides minéraux concentrés avec dégradation simultanée du polymère [21].

II.3 Le chitosane :

Le chitosane est un copolymère naturel de la famille polysaccharides avec une structure linéaire à arrangements aléatoires d'unité désacétylée D-glucosamine et d'unité acétylée N-acétyl-D-glucosamine [22] de formule brute $[C_6H_{11}NO_4]_n$, elle a été découverte en 1859 par C. ROUGET en traitant la chitine, il est produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin avec du KOH concentré à température élevée) ou enzymatique de la chitine.

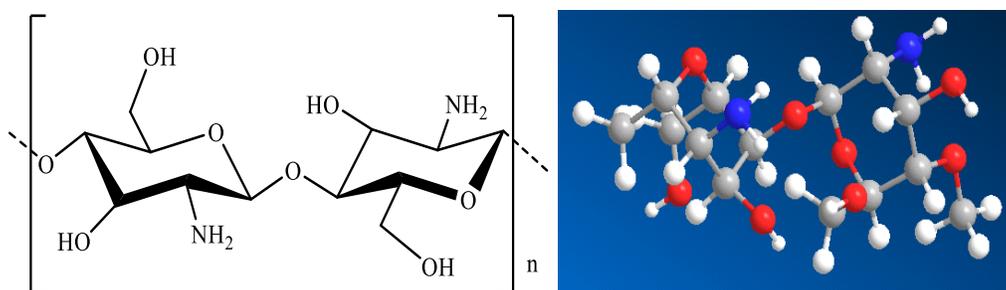


Figure II. 3: Structure chimique du Chitosane.

Le nom *chitosan* ou *chitosane*, a été proposé par Felix HOPPE-SEYLER en 1894 [23], elle est présente sous forme de chitine dans l'exosquelette et dans la structure interne des invertébrés (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamars...) ou encore de la paroi des champignons [24].

Le chitosane se présente sous forme de poudre inodore, sans saveur et de couleur blanche [25], il comprend une série de polymères dont le degré de désacétylation, le poids moléculaire, la viscosité et le pKa varient selon la méthode de synthèse, le chitosane est soluble en milieu acide diluée.

II.4 Synthèse du chitosane :

Le chitosane est synthétisé par désacétylation de la chitine extraite par voie chimique (en milieu alcalin avec du KOH concentré à température élevée) ou enzymatique.

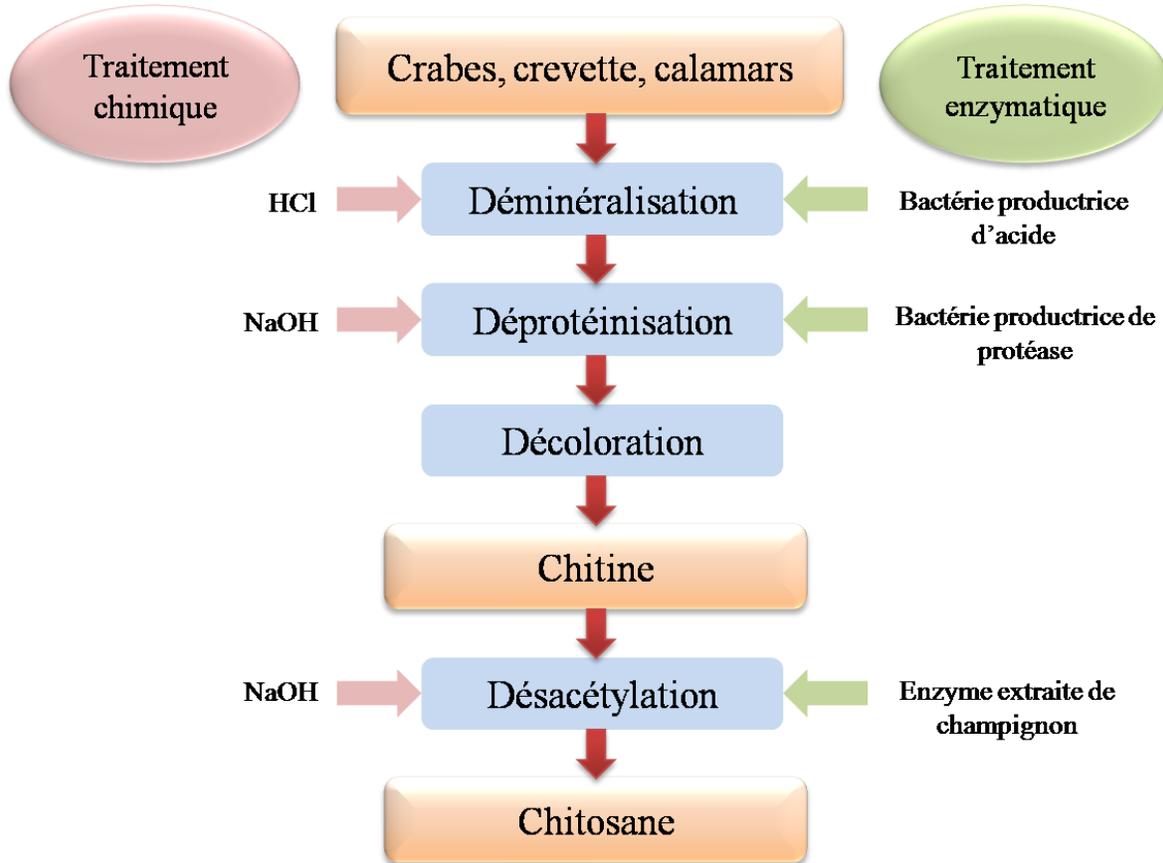


Figure II. 4: Voies d'extraction du chitosane.

1^{ère} étape : Extraction de la chitine :

A- Extraction chimique de la chitine :

Les principales sources de matière première pour la production de chitine sont les cuticules de divers crustacés, principalement les crabes et les crevettes.

Les crustacés portent un exosquelette composé de 30 % 40 % de protéines, 20 % 30 % de chitine et 30 % 50 carbonate de calcium qui se lie pour former une coquille externe. La protéine et le chitosane se lient ensemble et une petite partie de la protéine est disponible dans le complexe polymère. Elle est présente dans les coproduits sous forme de complexe chitine-protéines minéraux principalement du carbonate de calcium [21,26].

La structure de la carapace de crevette est représentée dans le schéma suivant :

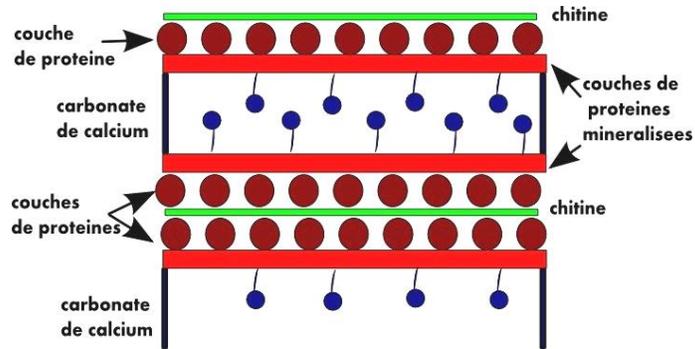


Figure II. 5: Structure de la carapace de crevette (position de la chitine, protéines et minéraux).

Lors de la collecte des coproduits de base, un prétraitement est nécessaire et qui consiste en les étapes suivantes (collecte, lavage, séchage et broyage). Ensuite, la séparation de la chitine de la coquille nécessite l'élimination de deux constituants majeurs, les minéraux par un processus de déminéralisation (par hydrolyse acide) et les protéines par un processus de déprotéinisation (par hydrolyse basique), ainsi que de petites quantités de pigments et de lipides qui sont généralement éliminés au cours des deux étapes précédentes. Dans certains cas, un processus supplémentaire de décoloration (par oxydation avec H_2O_2) est effectué pour éliminer les pigments résiduels [21].

Les étapes d'extraction chimique de la chitine sont résumées dans le schéma suivant :

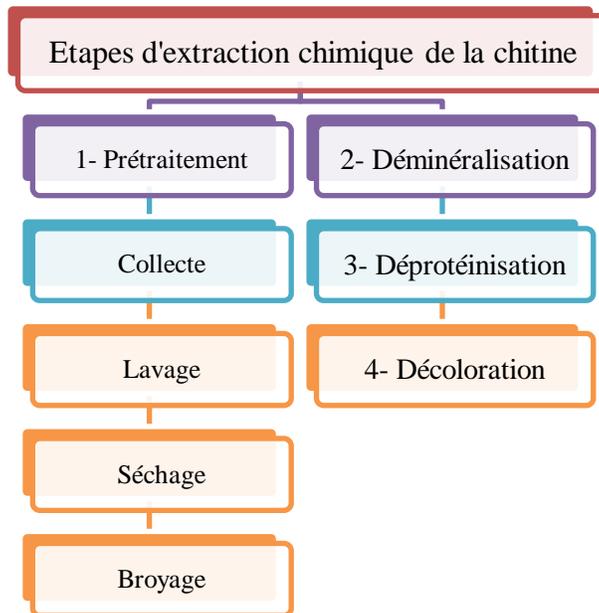


Figure II. 6: Etapes d'extraction chimiques de la chitine.

1- Déminéralisation :

La déminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus utilisés sont : HCl, HNO₃, H₂SO₄, CHCOOH et HCOOH. [22]

2- Déprotéinisation :

Les protéines associées avec la chitine sont éliminées par un traitement basique en utilisant, des solutions alcalines à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂. Les concentrations et la température de réaction dépendent des produits à traiter. [22]

3- Décoloration :

La dernière étape de la préparation de la chitine, c'est la décoloration (blanchiment) qui a pour objectif d'éliminer des traces de pigments résiduels, elle se fait à travers un agent oxydant tels que : (H₂O₂, KMnO₄, NaOCl ...etc.). [22]

NB : Des opérations de filtration, lavage et séchage sont nécessaires après chaque étape.

B- Extraction biologique (enzymatique) de la chitine :

L'extraction biologique est une méthode alternative pour extraire la chitine des carapaces des crustacés. Il surmonte les problèmes environnementaux associés au traitement acide et alcalin. Les avantages des méthodes biologiques comprennent la production de chitine avec une reproductibilité plus élevée. De plus, la solubilité de la chitine est limitée et l'approche biologique est limitée [21].

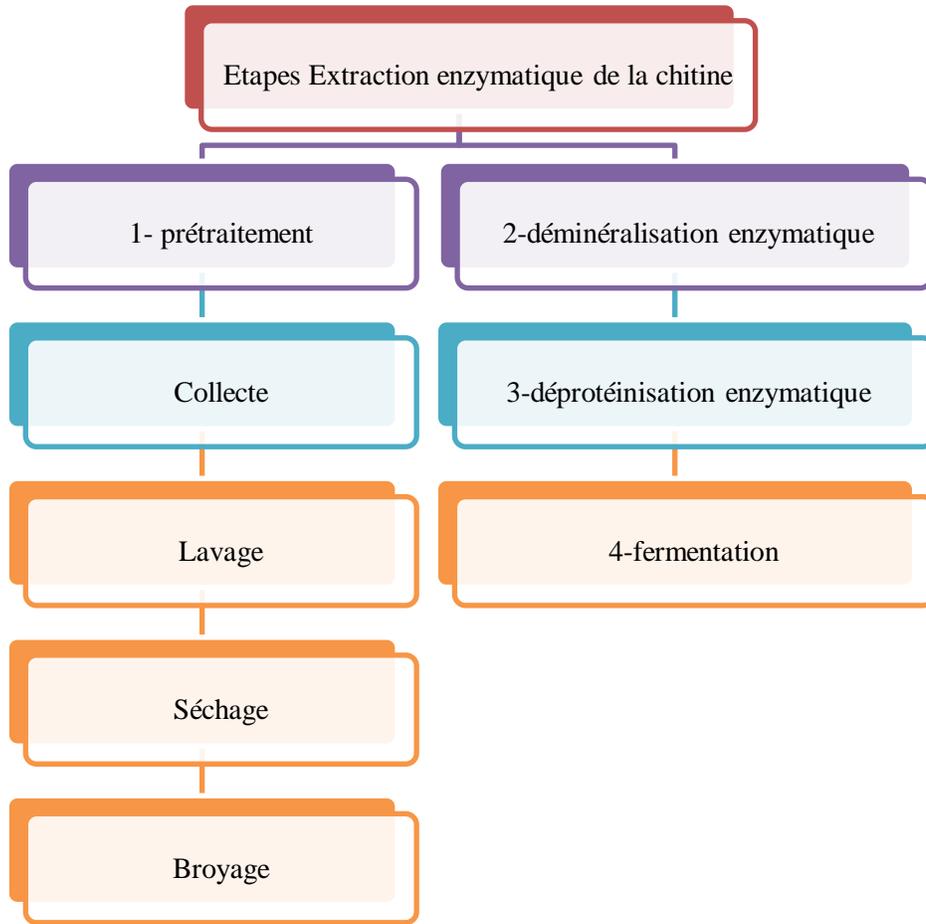


Figure II. 7: Etapes d'extraction enzymatique de la chitine.

Trois étapes sont utilisées pour l'extraction enzymatique de la chitine, la déminéralisation, de déprotéinisation et la fermentation.

1- Déminéralisation enzymatique :

La déminéralisation enzymatique implique un acide organique et des micro-organismes tels que les bactéries (productrices d'acide lactique) réagissant avec le carbonate de calcium présent dans les coquilles brutes. Les sels organiques de calcium précipités sont éliminés par lavage et sont utilisés comme conservateurs et agents antigivrants [21].

2- Déprotéinisation enzymatique :

Dans le processus de déprotéinisation enzymatique, les protéases (alcalase, pepsine, papaïne, pancréatine et trypsine) des bactéries peuvent éliminer les protéines. Généralement, les enzymes protéolytiques sont obtenues à partir de plantes, de microbes et de sources animales. Ils éliminent les protéines et réduisent les étapes des processus préliminaires [21].

3- Fermentation :

Une déprotéinisation par fermentation lactique ou non lactique à l'aide des micro-organismes endogènes (appelé auto-fermentation) avec des bactéries ou des champignons (*Lactobacillus* sp, *Bacillus* sp, *Pseudomonas* sp et *Aspergillus* sp) permet la diminution du coût élevée d'utilisation des enzymes avec un procédé respectueux de l'environnement et des sous-produits peuvent être récupérés et réutilisés [26].

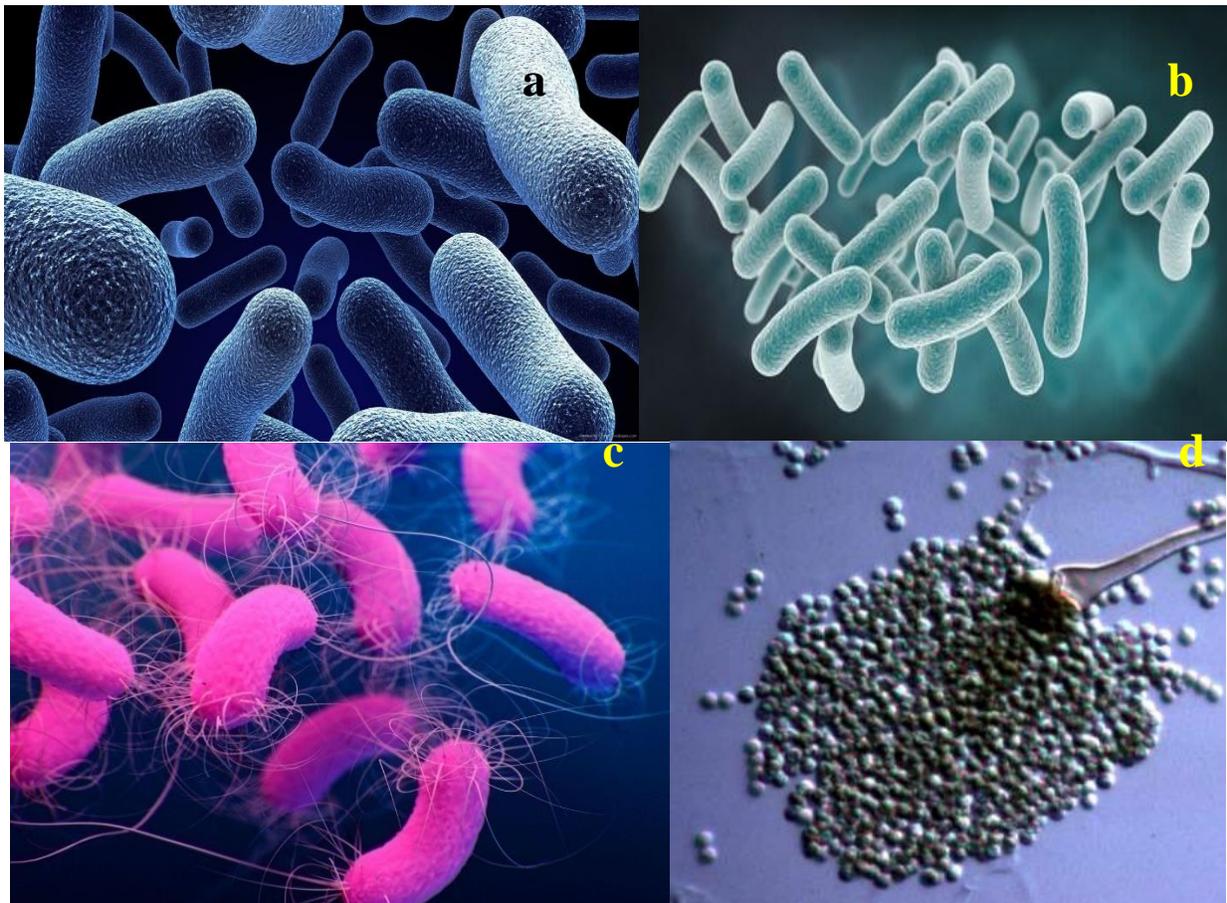


Figure II. 8: photos des bactéries : a-*Bacillus* (anaérobies) b-*Lactobacillus* (cavité buccale et intestinales) c- *Pseudomonas* (Gram négatif, oxydase) et du champignon : *Aspergillus nidulans*.

2- Voie chimique :

Au cours du processus de désacétylation, le groupement acétylé présent dans la chitine est converti en groupes hydroxyle (OH) et amino (NH) dans le chitosane [21], ce qui peut entraîner une réduction excessive de la longueur de chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de la température, il est donc possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine.

Le rendement de désacétylation et la qualité du chitosane varient selon :

- L'origine de la matière première utilisée (crevettes, crabes, calamars,)
- Les conditions opératoires d'extraction : la température, la durée, la concentration d'alcalin, la densité de la chitine et la taille des particules).

Pour obtenir du chitosane avec un degré d'acétylation inférieur à 10% est nécessaire de faire un traitement plus au moins complexe. [22]

3- Voie ultrasonique :

L'application d'ultrasons de haute fréquence permet la désacétylation de la chitine pour obtenir du chitosane de qualité supérieure avec un degré d'acétylation inférieur à 10% qui est utilisé comme ingrédient alimentaire et pharmaceutique, comme engrais et dans de nombreuses autres applications industrielles.

Avantages de la production du chitosane par ultrasons :

- Rendement plus élevé du Chitosane
- Qualité supérieure
- Temps réduit
- Température de processus plus basse
- Respectueux de l'environnement. [28]

II.5 Structure de la chitine et du chitosane :

II.5.1 Structure chimique de la chitine et du chitosane :

La chitine et le chitosane sont des copolymères de polysaccharides composés d'unités de N-acétyl- β -D-glucosamine et d'unités D-glucosamine, la différence entre eux réside dans le pourcentage des d'unités de N-acétyl- β -D-glucosamine qui est entre (50 - 100%) pour la chitine et (0 à 50%) pour le chitosane [21, 29].

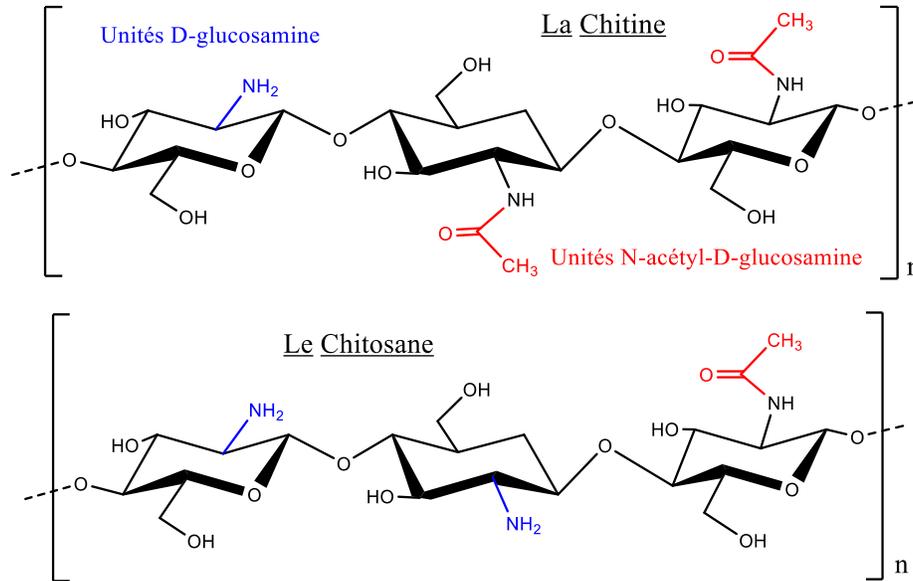


Figure II. 10: Structure chimique de la chitine et du chitosane.

II.5.2 Structure cristalline de la chitine :

La chitine est présente sous forme cristalline polymorphe ou sous forme de complexe chitinoprotéique les chaînes du polymère peuvent être agencées de différentes manières (suivant l'origine du matériau), on trouve les trois formes de la chitine : α -chitine, β -chitine, γ -chitine. La chitine α qui est la plus stable et la plus abondante.

. (Tableau II.1).

Tableau II. 1: les formes cristallines de la chitine.

Produit	Arrangement	Maille	Caractéristique
α -chitine	Antiparallèles	Orthorhombique	➤ Rigidité ➤ Solubilité, Affinité pour les solvants hydrophiles /
β -chitine	Parallèles	Monoclinique	
γ -chitine	2 Parallèles pour 1 antiparallèle	/	➤ Plus désordonné ➤ Moins désordonné
Chitosane I	/	Orthorhombique	
Chitosane II	/	Orthorhombique	

Le chitosane est une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique en : Chitosane I (faible DDA, sous forme de sel) est plus désordonné et le chitosane II (forte DDA forme amine libre). [29]

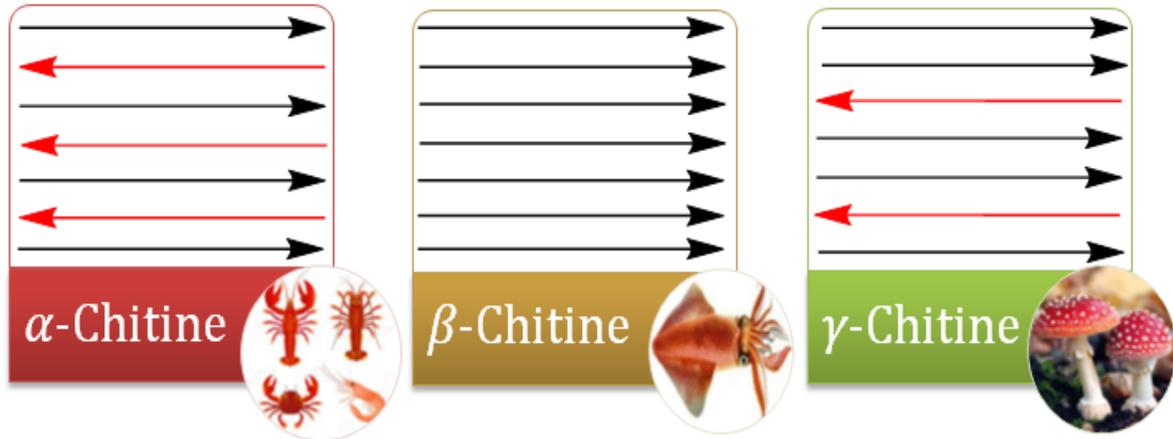


Figure II. 11: Orientation des cristallites et sources de la chitine.

II.6 Propriétés de la chitine et du chitosane :

II.6.1 Propriétés physicochimiques :

Les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane dépendent du pourcentage des groupements fonctionnels réactifs (amines, hydroxyles) et spécialement le degré d'acétylation (DA) ou de désacétylation (DDA) sur leurs chaînes linéaires et de leurs structures cristallines, ce qui se traduit par des variations des poids moléculaires, de la solubilité et de la viscosité. [21]

a- Degré de N-acétylation :

Le degré d'acétylation (DA) est un paramètre fondamental qui détermine le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales, le DA peut être déterminé par :

- Spectroscopie FTIR et UV-Visible
- Conductimétrie et pH-métrie

On parlera de la chitine lorsque le DA est supérieur à 50% sinon le composé est nommé chitosane, le degré de désacétylation (DDA) influence directement le comportement des chaînes macromoléculaires en solution à savoir :

- La solubilité du chitosane ;
- La flexibilité des chaînes macromoléculaires ;
- La conformation du polymère ;
- La viscosité des solutions.

Le DDA du chitosane varie de 60% à 100% selon les conditions de désacétylation utilisées, un chitosane ayant un DDA de 85 %, possède 15 % de groupements acétyles et 85 % de groupements amines sur ses chaînes [30].

b- Le poids moléculaire molaire :

La masse molaire initiale de la chitine acétylée se trouve entre 8.10^5 et 10^6 g/mol. La connaissance de ce paramètre est nécessaire pour les usages industriels.

Le poids moléculaire moyen du chitosane (M_w) est de 500 kDa avec 100% de DDA.

Selon le procédé de désacétylation de la chitine utilisé le poids moléculaire du chitosane est classé en :

- Bas poids moléculaire (LMWC) (<50 kDa) ;
- Poids moléculaire moyen (MMWC) (50- 250 kDa) ;
- Haut poids moléculaire (HMWC) (>250 kDa) [21].

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de $200\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ et un DA allant de 2 à 25.

c- La viscosité :

La chitine étant insoluble, seul le chitosane est concerné par la viscosité en solution d'acide acétique elle dépend de : DDA, la concentration, du poids moléculaire, la température et du pH de la solution, la viscosité de la solution de polymère est utilisée pour déterminer le poids moléculaire moyen du polymère. [21]

La viscosité augmente en générale avec l'augmentation de nombre de groupement amine libre, la concentration, le poids moléculaire, la diminution de la température et du pH [22]

d- La solubilité

La chitine est insoluble dans les acides dilués, les solvants organiques les plus courants et les bases concentrées ou diluées, elle est soluble dans les acides : chlorhydrique, sulfurique, acétique et phosphorique concentrés.

Le chitosane est insoluble dans les acides concentrés, dans les bases et dans les solvants organiques. Par contre, il est soluble dans les acides dilués et le mélange d'eau-alcool. Sa solubilité varie en fonction du degré de désacétylation et de la méthode de désacétylation mise en œuvre [22].

II.6.2 Propriétés biologiques de la chitine et du chitosane :

La chitine et le chitosane présentent des propriétés biologiques intéressantes telles que :

- Non toxique ;
- Biodégradable ;
- Biocompatible (hémobiocompatible, absorbante, non fermentescible) ;
- Bioadhésif (mocu-adhésivité, formation de film biologique) ;
- Bioactif (activités antimicrobienne et antifongique, agents antiulcère et antitumorale) ;
- Propriétés anticoagulantes et anticholestérol. [29]

II.7 Applications du chitosane :

En raison de leurs nature biocompatible, biodégradable, non allergène et non toxique. Ainsi, un certain nombre d'applications ont été trouvées dans diverses industries telles que le secteur environnemental, pharmaceutique, agricole, alimentaire et biomédical.

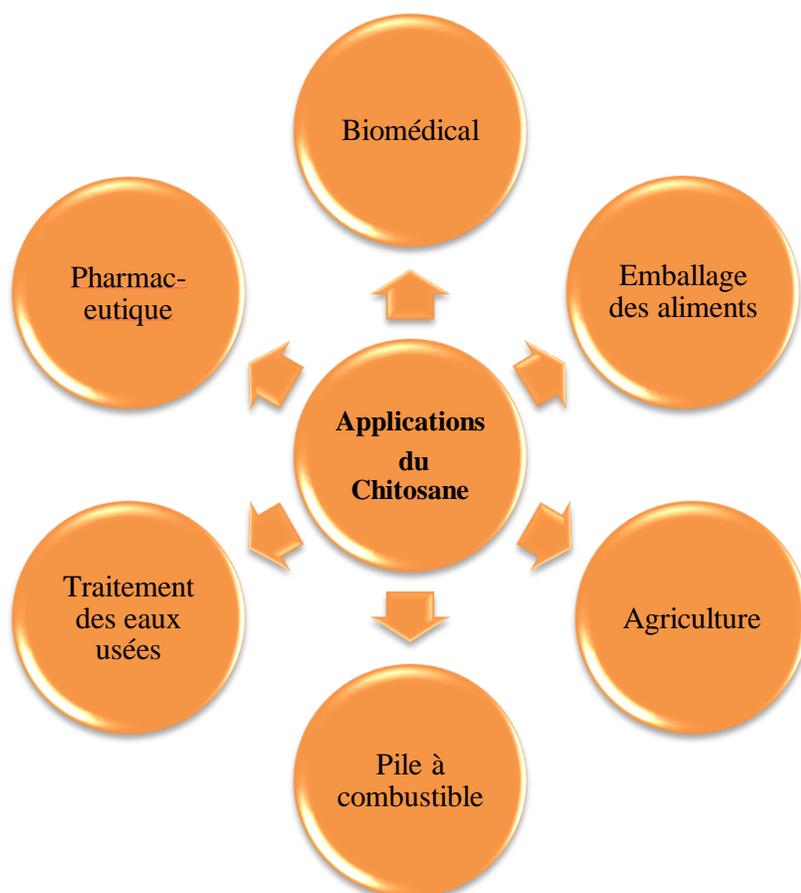


Figure II. 12: Domaines d'application du chitosane.

A- Domaine biomédical :

Les applications biomédicales du chitosane sont liées à ses propriétés biologiques les plus importantes, il est utilisé :

- Pour la régénération tissulaire ;
- Antibactérien ;
- Anti-inflammatoires ;
- Hémostatiques;
- Agent d'administration des médicaments (sous forme micro-capsuls ou de micro-sphères contenant les substances à délivrer à l'intérieur) [31]. ;
- Support pour l'immobilisation des enzymes et des cellules [30].

B- Domaine agroalimentaire:

- Le chitosane grâce au groupes cationiques sur son squelette, il présente des propriétés antimicrobiennes contre les bactéries, les levures, les moisissures et les champignons, ce qui le rend très demandé pour la fabrication des emballages alimentaire tels que : la viande, les fruits et les légumes [21].
- Le chitosane est un biopolymère d'intérêt dans le domaine agroalimentaire, il est capables de déclencher chez les plantes des mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasitaires entant que bio stimulateur, il favorise la germination et la croissance des plantes, en plus d'augmenter leur rendement et il sert d'enrobage de semences des céréales. [30]

C- Pile à combustible :

Le chitosane est actuellement utilisé pour la fabrication des membranes à électrolyte polymère des piles à combustible pour remplacer les membranes actuelles très coûteuses. [21].

D- Traitement des eaux :

Le chitosane est utilisé dans le traitement des eaux usées, avec une capacité de régénération et nature écologique qui permet son utilisation pour l'élimination par adsorption des métaux (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cr(III), etc.) et des colorants des eaux usées industrielles, ainsi que pour l'élimination d'autres polluants organiques, tels que les pesticides organochlorés, organiques oxydés, ou gras et impuretés de l'huile. [21]

II.8 Biopolymères et Chitosane :

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables (biomasse) de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine. [32]

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en fonction de leurs unités monomères et de leur structure en quatre grandes familles :

- Les polysaccharides (cellulose, l'amidon, chitosane, alginate, chitine, etc.);
- Les protéines ou polypeptides collagène, gélatine, gluten, lactosérum, etc.;
- Les polynucléotides ADN (acide désoxyribonucléique) et ARN (acide ribonucléique).
- Les polyesters synthétisés par des bactéries ;

Les biopolymères peuvent également être catégorisés selon d'autres critères tels que leurs matériaux de base (animaux, végétaux ou microbiens), leur biodégradabilité, leur voie de synthèse, leurs applications ou leurs propriétés.

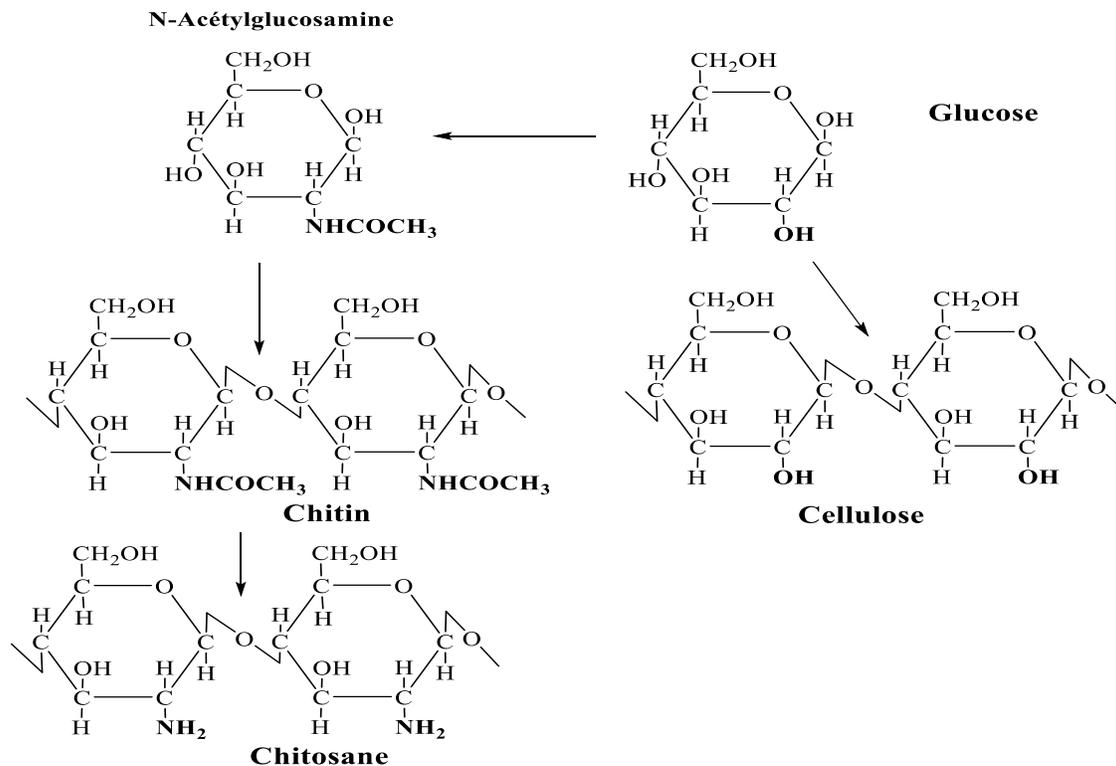


Figure II. 13: Formation de la chitine, du chitosane et de la cellulose à partir du glucose.

Le chitosane est un des polysaccharides les plus abondants sur terre et dans les océans, leurs propriétés rhéologiques (gélifiant, stabilisant, émulsifiant et épaississant) sont mises à profit dans l'industrie pétrolière, l'agro-alimentaire, la cosmétique, les peintures, les adhésifs et les biomatériaux... leurs bonne biocompatibilité confère à ces biomolécules des vastes possibilités d'utilisation dans l'industrie en général et plus spécialement l'industrie chimique ainsi que l'industrie pharmaceutique et médicale.

II.9 Les composites de chitosane :

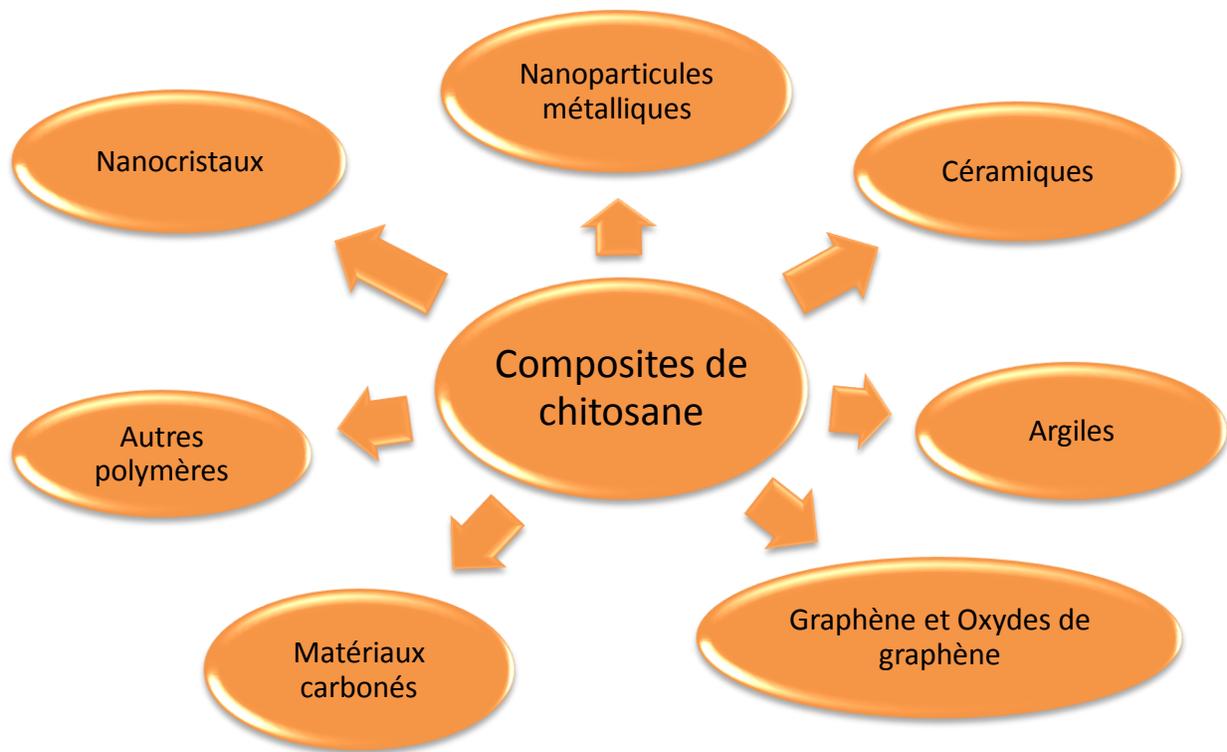


Figure II. 14: Types de composants trouvés sur les composites de chitosane.

Le chitosane est utilisé dans beaucoup de composites avec divers matériaux tels que : nanofibres de cellulose (utilisé pour restauration des disques vertébrales [33]), la polyaniline (pour améliorer les propriétés conductrices des films de chitosane [34]), les oxydes de fer (renforcement du pouvoir adsorbant des cations [35]), les métaux (agent réducteur et stabilisant), les AgNPs (contrôler les propriétés catalytiques, optiques et antimicrobiennes[36]), avec les céramiques et les argiles [37].

II.10 Composites Graphène – Chitosane :

Beaucoup de composites à base de graphène ou ses dérivés et de chitosane ont été synthétisés et étudiés, mais, la plupart des études prennent comme produits de départ l'oxyde de graphène ou l'oxyde de graphène réduit [39] qui présentent une bonne solubilité et contenant des fonctions oxygénées qui réagissent avec les fonctions amines et hydroxyles du chitosane, tandis que le graphène difficilement dispersible et avec une structure moins polarisée est très peu utilisé pour la synthèse des composites avec le chitosane.

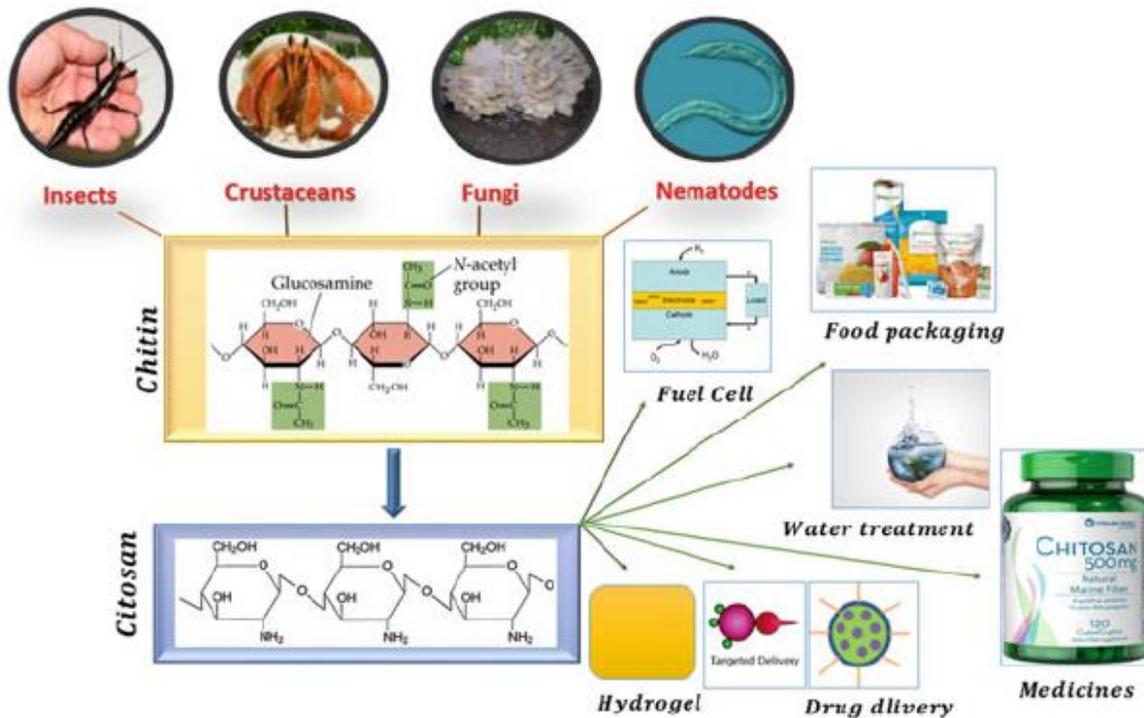


Figure II. 15: Sources et applications du Chitosane et ses composites. [38]

Le graphène est utilisé comme renfort pour la confection des composites avec le chitosane en raison de son comportement élastique, de sa polyvalence, de son potentiel de percolation et de ses méthodes de traitement assez simples pour la fabrication de composites pour améliorer la résistance mécanique, le comportement élastique, la dureté, la rigidité, etc.) [40]

Partie expérimentale

Chapitre III :

Matériels et techniques

Montages et appareillages de synthèses :

Pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons, on a utilisé les montages et appareillages suivants :

III.1. Montages des synthèses :

Différents montages ont été réalisés durant ce stage pour la réalisation de nos expériences.

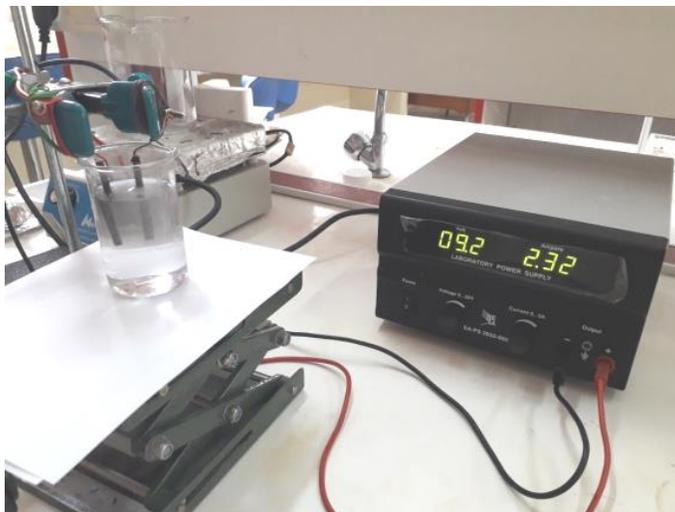
III.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique :

Figure III. 1: Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.

Ce montage est constitué d'une cellule électrochimique dans laquelle, on immerge deux électrodes en graphite dans une solution d'électrolyte. Cette cellule est reliée à un générateur de courant continu de type MCP (M10-SP-303E) avec possibilité de régler la tension ou l'intensité de courant et nous affiche les valeurs de U et I en temps réel.

III.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers) :

Ce montage est constitué d'un bûcher immergé dans un bain marie, le refroidissement se fait par de l'eau froide ou de la glace, tandis que le chauffage et l'agitation se font à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique. Un régulateur de température est utilisé pour contrôler la température.



Figure III. 2: Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.

III.1. 3 Montage de réduction :

La réduction se fait par un montage constitué d'un b cher qui contient le réactif, un agitateur magnétique et une burette qui contient le réducteur (l'Hydrazine).



Figure III. 3: Montage de réduction avec l'hydrazine.

III.1.4 Montage de synthèse chimique de la chitine et du chitosane :

La synthèse chimique de la chitine et du chitosane se fait avec des montages constitués d'un bûcher qui contient les réactifs immergés dans un bain marin, d'une plaque chauffante avec agitation magnétique et un thermomètre pour mesurer la température.



Figure III. 4: Montage de synthèse chimique de la chitine et du chitosane.

III.1.5 Montage de filtration sous vide :

Pour séparer un solide d'un liquide de manière rapide, on utilise la technique de filtration sous vide, constituée d'une fiole à vide équipée d'un Büchner avec papier filtre et reliée à une trempe à eau ou une pompe à vide.



Figure III. 5: Montages de filtration sous vide.

III.1.6 Tests de conductivité :

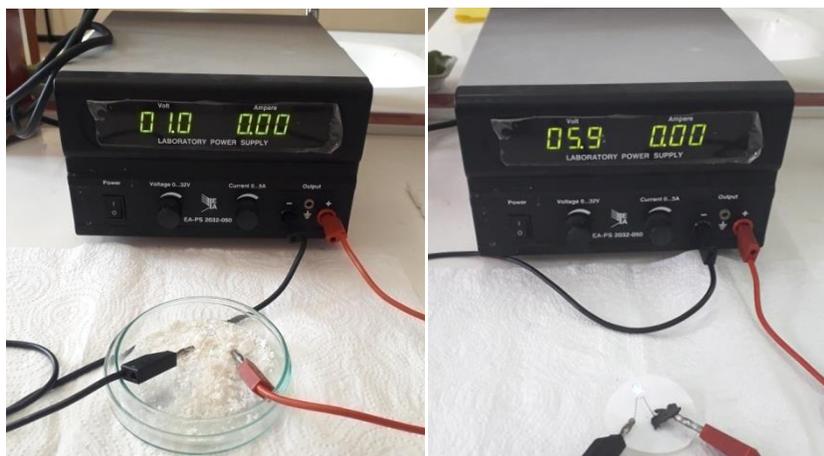


Figure III. 6: Montage de tests de conductivité.

Le montage qu'on a utilisé pour voir la conductivité des échantillons élaborés, est constitué d'une source de courant d'un ampèremètre de précision et d'une diode lumineuse.

III.2. Appareillages :

III.2.1 Séchage



Figure III. 7: Photo de l'étuve utilisée pour le séchage.

Pour le séchage, on a utilisé une étuve de marque **memmert**, équipée d'un système d'aération avec une plage de température allant jusqu'à 250°C.

III.2.2 Bain à Ultrasons :



Figure III. 8: Photo du bain à Ultrasons.

Un bain à ultrasons de type NAHITA ULTRASONIC CLEANER 50620001 avec une puissance de 35watt est utilisé pour la dispersion des échantillons élaborés.

III.2.3 Balances technique et analytique :



Figure III. 9: Photos des balances analytique et technique.

Selon la précision désirée, on a utilisé une balance technique avec une précision de 0,1 gr ou une balance analytique de précision 0.1 mg pour la pesée des petites quantités.

III.2.4 pH-mètre :



Figure III. 10: Photo du pH-mètre et papier pH.

Pour la mesure et la régulation du pH des solutions, on a utilisé soit du papier pH soit un pH-mètre électronique de marque HANNA modèle : HI 2210 pH Meter.

III.2.5 Voltalab :

Toutes les expériences de voltampérométrie cyclique, ont été réalisées avec un potentiostat Voltalab / Galvanostat Model PGP201 "équipé d'une cellule à trois électrodes (de travail, contre électrode de référence), l'appareille est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel Voltmaster 4. Dans la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel, on impose une tension $E(t)$ et on étudie l'évolution du courant $I(t)$ qui la traverse les courbes $I=f(E)$ (ou intensité-potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

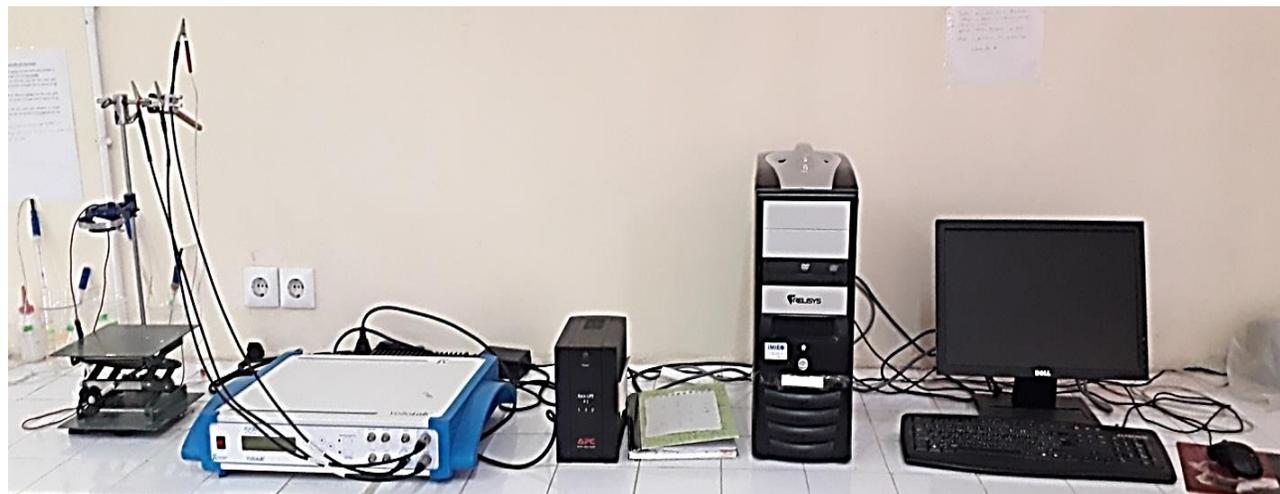


Figure III. 11: Photo de l'appareille Voltalab.

III.2.6 Étude rhéologique :

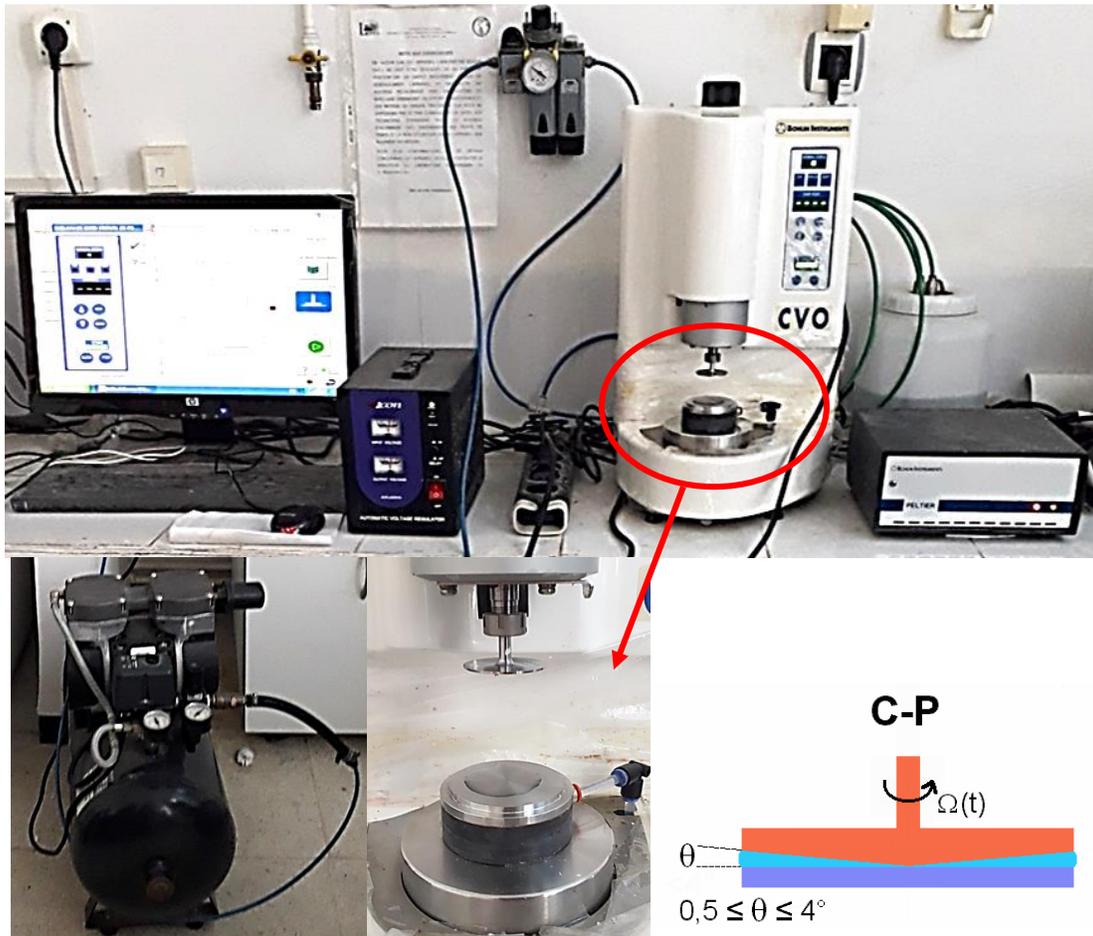


Figure III. 12: Dispositif expérimental de l'étude rhéologique.

Pour la détermination de la viscosité et des contraintes du composite graphène- chitosane élaboré, des mesures rhéologiques ont été faites à l'aide d'un rhéomètre Bohlin CVO (Figure III.12), en appliquant une force de cisaillement à l'échantillon, il permet d'étudier les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension, d'une pâte...etc.

En plus du corps de l'appareille, le rhéomètre est équipé de :

- Compresseur : un dispositif électrique qui sert à comprimer le gaz.
- Régulateur : un instrument pour contrôler la température.
- Microordinateur : est utilisé pour piloter le rhéomètre à l'aide du logiciel Bohlin CVOD100.

III.3 Techniques de caractérisation :

III.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), est une technique non destructive qui consiste à mesurer l'absorption de rayonnement infrarouge (entre 4000 à 650 cm^{-1}) par l'échantillon à analyser. Cette absorption permet de déterminer les groupes caractéristiques présents dans la molécule et ainsi la famille à laquelle elle appartient. On trouve trois modes utilisés par les appareils FTIR : le mode absorbance, transmittance et réflectance, ce dernier utilise un accessoire ATR (Réflexion Totale Atténuée) diamant qui permet de faire des analyses sur la plupart des échantillons sans préparation particulière. Il permet également d'enregistrer des spectres infrarouges à différentes températures entre 20 et 200°C.

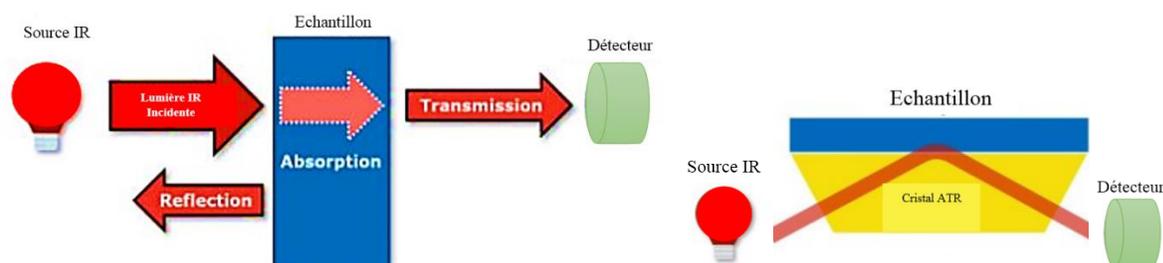


Figure III. 13: Les modes de transmission en spectroscopie infrarouge.

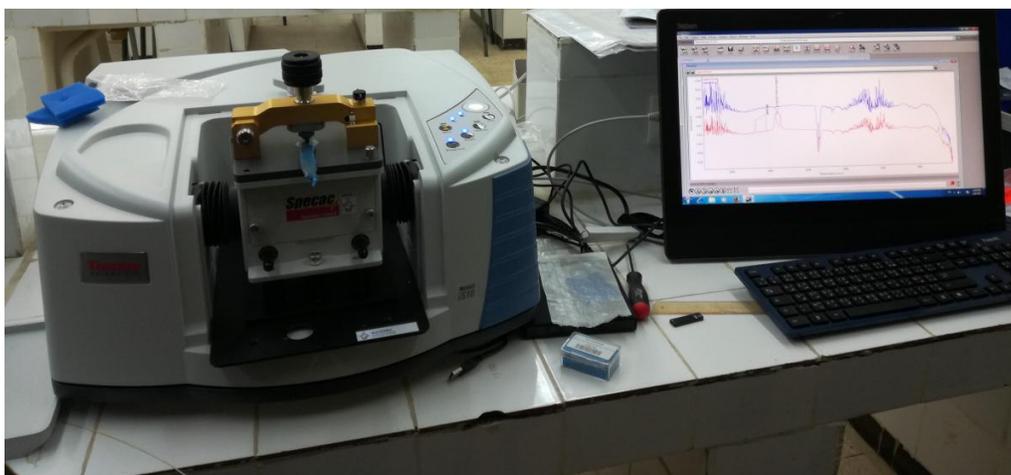


Figure III. 14: Appareille la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

Les spectres FTIR-ATR, ont été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR de type Nicolet iS10 (Thermo Fischer Scientific).

III.3.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique ($\sigma\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\sigma^*\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\pi^*$) - caractéristique de chaque matériau- il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.



Figure III. 15: Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.

Le spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV-Visible par les échantillons étudiés ce qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, et subir diverses transitions électroniques au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé. On utilise un spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000 avec affichage direct de courbe d'absorbance.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Objectifs :

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voies électrochimique et chimique.
- Extraction de la chitine et du Chitosane à partir des carapaces de crevette.
- Synthétiser et caractériser le composite graphène –Chitosane par mélange en solution

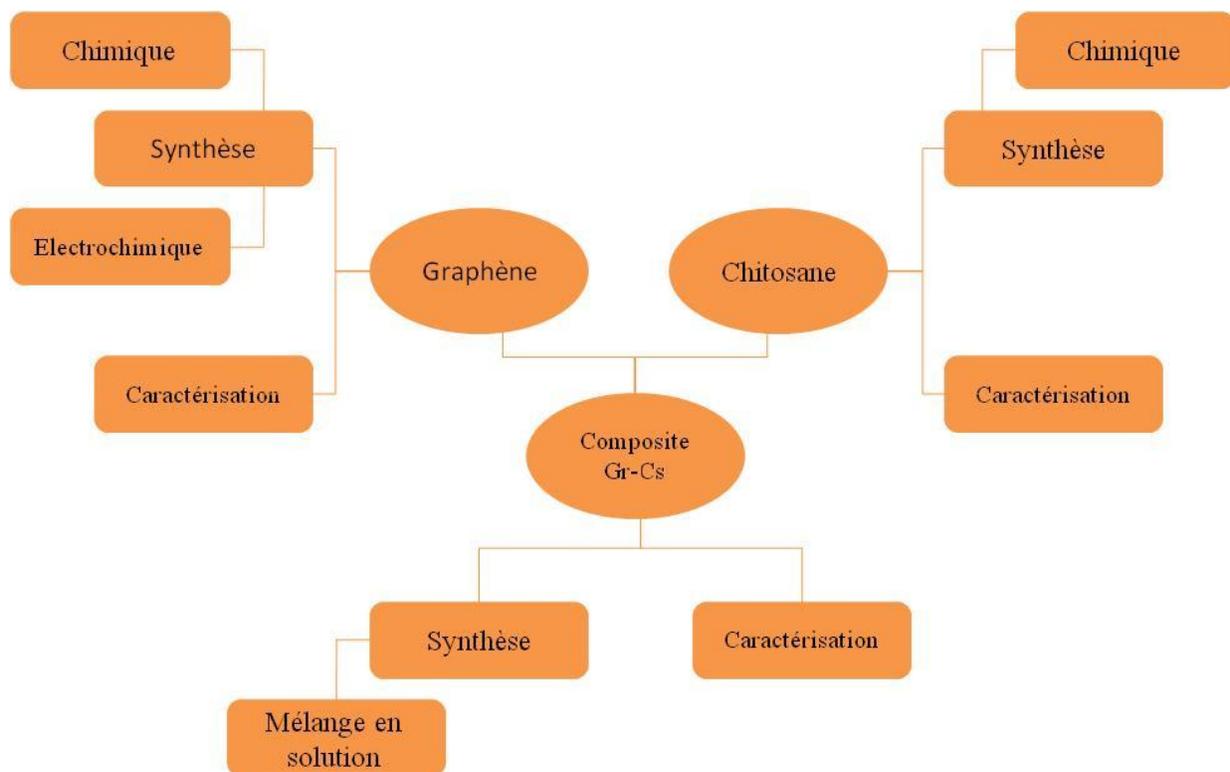


Figure IV. 1 : Résumé des objectifs de notre travail.

IV.1 Réactifs et solvants utilisés :

Tableau IV. 1: Tableau des réactifs utilisés dans ce travail.

<i>Produits</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse moléculaire (g/mol)</i>	<i>Densité g/cm³</i>	<i>Température d'ébullition (°C)</i>	<i>Pureté (%)</i>
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	1,83	397	98
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	1,19	48	37
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158,0339	2,7	-	99
Hydroxyde de potassium	KOH	56,1056	2,044	1324	-
Peroxyde d'Hydrogène	H ₂ O ₂	34,01	1,13	102	30% v
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	/	1390	98
Ferricyanure de potassium	K ₃ [Fe(CN) ₆]	329,26	1.85	/	99
Chlorure de potassium	KCl	74,55	/	/	99
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,81	78,37	96% v
DMF	C ₃ H ₇ NO	73,09	-	58	99

IV.2 Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite :

IV.2.1 Exfoliation électrochimique :

La synthèse de l'oxyde de graphène réduit (OGr) par voie électrochimique, est basé sur l'exfoliation du graphite dans une solution électrolytique de KOH en appliquant une tension entre les électrodes en graphite.



Figure IV. 2 : Montage de l'exfoliation électrochimique du graphite en milieu alcalin (KOH 1M).

1-Mode opératoire :

- Dans un bécher de 100ml, à température ambiante ;
- On introduit 80 ml d'une solution de KOH de concentration 1M ;
- On immerge deux électrodes en graphite dans la solution, la distance entre les deux électrodes est de 2cm ;

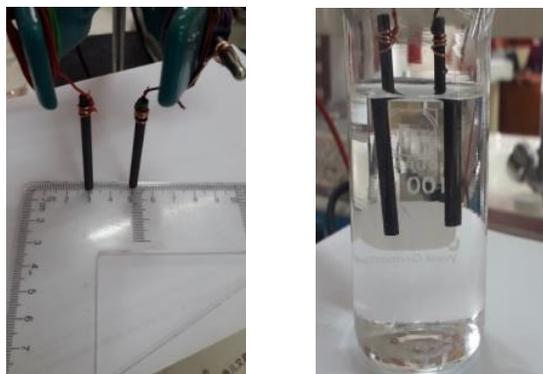


Figure IV. 3 : La distance entre les deux électrodes.

- On lie les deux électrodes au générateur de courant continu ;
- Pour l'activation des électrodes, on applique une tension de 3V pendant 300 s ;
- Puis, on applique une tension de courant entre 8-10 V ($I \approx 1A$) pendant 1h ;

- On effectue une sonication avec les ultrasons durant 1 h ;
- Dans un système de filtration, on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée et d'une solution HCl 1M ;
- On sèche le filtrat dans l'étuve à 100°C pendant 2 h.

Remarque

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- Une augmentation de la température de 20 à 65 °C ;
- Une diminution de la tension avec l'augmentation de l'intensité du courant ;
- Au début ; on remarque un couleur marron de la solution qui noirci avec le temps ;
- La présence d'une certaine quantité de matériau léger qui flotte à la surface de la solution, une deuxième partie dispersée à l'intérieur de la solution et une partie importante qui précipite au bas du récipient.

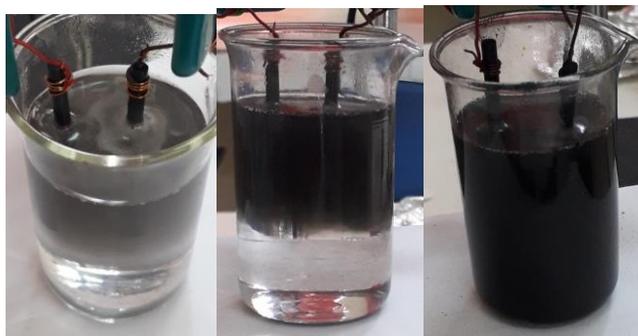


Figure IV. 4 : Evolution de l'exfoliation électrochimique en fonction du temps.

2- Mécanisme :

➤ Le mécanisme réalisable d'exfoliation électrochimique, basé sur la polarisation des couches graphitiques par les ions OH^- propose les réactions qui se déroulent au niveau des électrodes comme suit :

- À la cathode : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
- À l'anode : $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

➤ L'interaction électrostatique des couches graphitiques avec les ions OH^- qui se déplacent sous l'influence du champ électrique appliqué et son oxydation en gaz O_2 plutôt l'expansion due à la formation de gaz conduit à l'exfoliation.

IV.2.2 Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée) :

L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (OG) s'effectue à l'aide de la méthode d'Hummer qui implique l'utilisation de KMnO_4 comme agent oxydant en milieu acide de H_2SO_4 . Il est couramment utilisé par les techniciens en ingénierie et en laboratoire comme méthode fiable de production de quantités d'oxyde de graphène.

IV.2.2.1. Première étape : Oxydation du graphite :

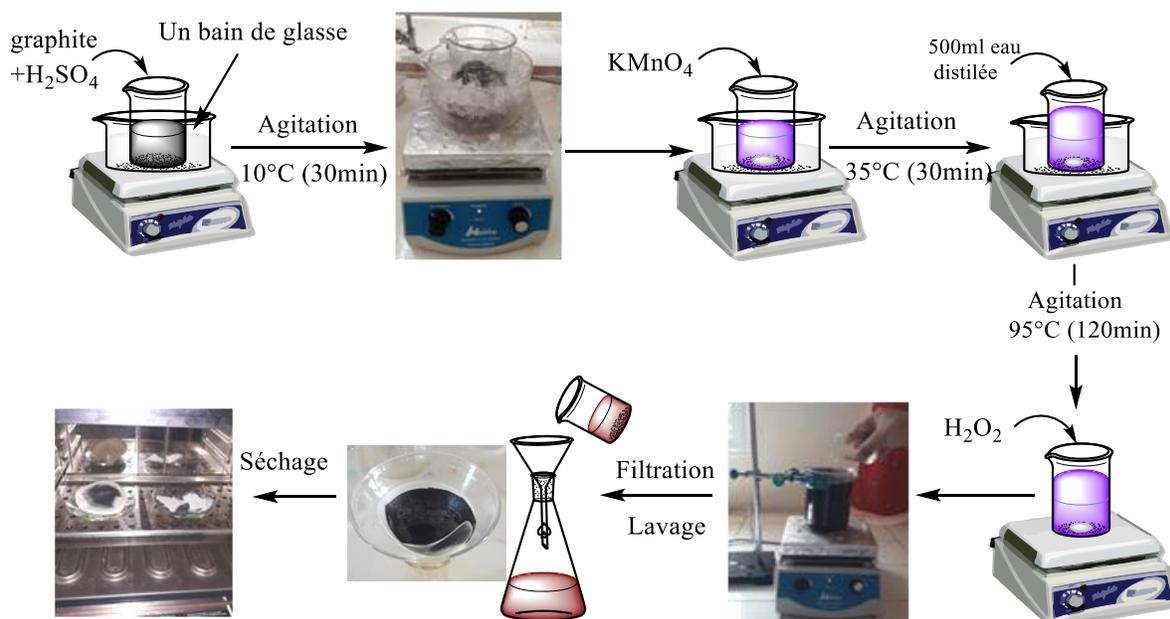


Figure IV. 5: Etapes de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers.

Mode opératoire :

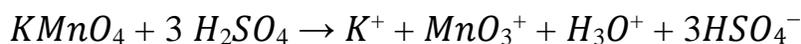
- Dans un bûcher de 600 ml, on place, 3g de graphite (avec une granulométrie $< 80 \mu\text{m}$) et on ajoute progressivement 70ml d' H_2SO_4 (0,5M), en suite, 9g de permanganate de potassium (KMnO_4) a été ajoutée progressivement sous agitation avec refroidissement (dans un bain de glace) de telle sorte que la température ne dépasse pas les 20°C .
- Après 30 minutes d'agitation, la solution devient de couleur violette.
- On met notre solution dans un bain marie à 35°C sous agitation pendant 30 minutes, puis, on ajoute 500ml d'eau distillée.
- Ensuite, on augmente la température jusqu'à 95°C avec agitation continue et on additionne 20ml d'eau oxygénée H_2O_2 (30V), la solution passe de la couleur violette à la couleur marron.
- Lors de la filtration, on lave abondamment avec l'eau distillée puis du HCl (1M).

➤ Enfin, on sèche le produit obtenu dans l'étuve à 120°C pendant 24h.

Remarque :

Au début, on remarque la couleur noire du mélange qui devient violet après l'ajout de la poudre de $KMnO_4$, ensuite, elle devient marron après l'ajout de l'eau oxygéné H_2O_2

➤ L'oxydation du graphite se fait à l'aide Mn_2O_7 qui se produit par action de l'acide sulfurique sur $KMnO_4$ selon les réactions suivantes :



IV.2.2.2. Deuxième étape : Réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine :

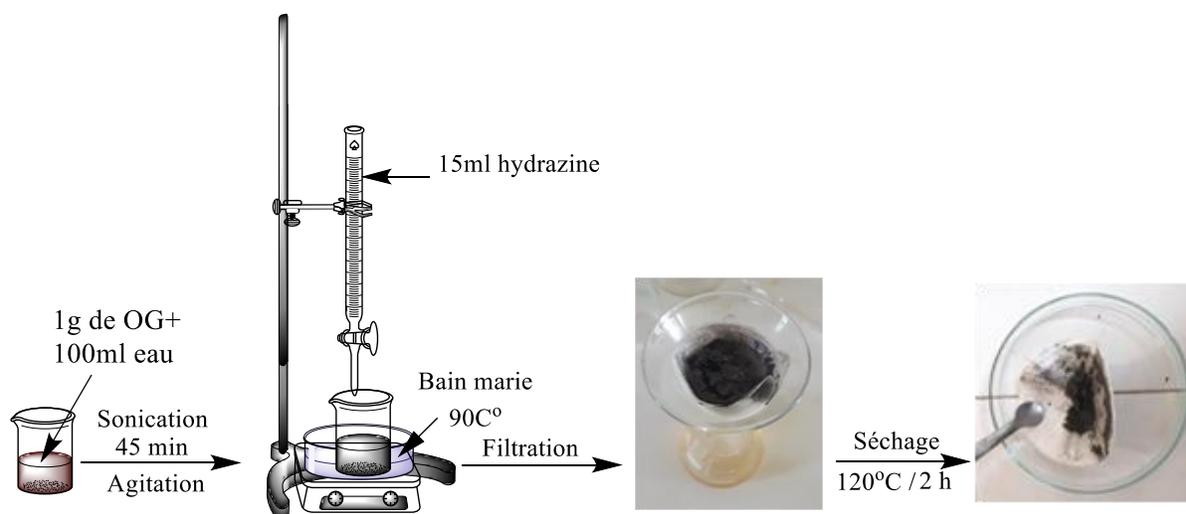


Figure IV. 6 : Montage de la réduction de l'OG par hydrazine.

1-Mode opératoire :

- On solubilise 1g d'OG dans 100ml d'eau distillée sous ultrason pendant 40min.
- Dans un bain marie à 90°C, on ajoute, goutte à goutte sous agitation 15 ml d'hydrazine.
- Lors de la filtration, on lave abondamment à l'eau distillée puis avec du HCl (1M).
- Enfin, on sèche le produit obtenu dans l'étuve à 120°C pendant 24h.

2-Mécanisme

L'hydrazine participe à la réaction d'ouverture de cycles avec des époxydes et forme des hydrazino-alcools. Ce dérivé initial réagit par la formation d'un fragment aminoaziridine qui subit une élimination thermique de diamide pour former une double liaison.

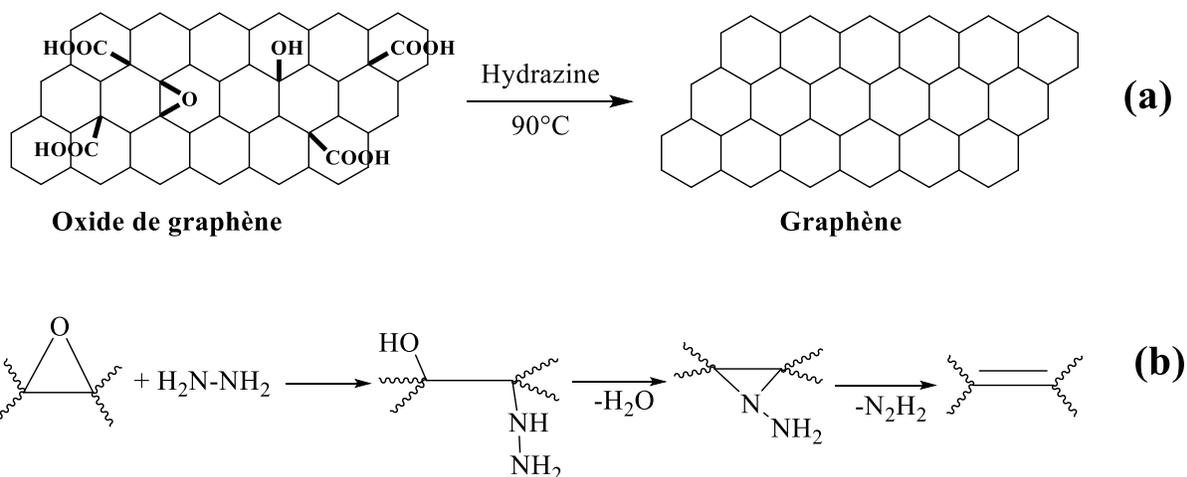


Figure IV. 7 : Mécanisme de la réduction du groupement époxy de l'OG par l'hydrazine.

IV.2.3. Caractérisation :

IV.2.3.1 Conductivité et solubilité :

Les tests de conductivité et de solubilité réalisés sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 2: Tests de conductivité et de solubilité des produits (Gr, OG et OGr).

	Exfoliation électrochimique		Exfoliation chimique	
Graphène	OGr	OG	OGr	
Conducteur	Conducteur	Non conducteur	Conducteur	
Peu soluble	Soluble	Peu soluble	Soluble	

Discussion :

L'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique du graphite est soluble dans l'eau et il n'est pas conducteur à cause de la formation de la présence des fonctions oxygénées et la transformation carbone Sp^2 en Sp^3 ce qui provoque la rupture de la continuité de la conjugaison des doubles liaisons avec les simples liaisons dans le squelette. L'oxyde de graphène réduit (OGr) élaboré par voie chimique en utilisant l'hydrazine comme réducteur est peu soluble dans l'eau, il présente une conductivité apparente à cause de la restauration de la conjugaison initialement affectée par l'existence des fonctions oxygénés, la même chose pour l'OGr élaboré par voie électrochimique qui est aussi conducteur à cause de l'existence de la conjugaison de la structure et de la faible présence des fonctions oxygénés.

En ce qui concerne le graphène qui est un très bon conducteur, il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans le DMF à cause de l'absence de polarité dans sa structure.

IV.2.3.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

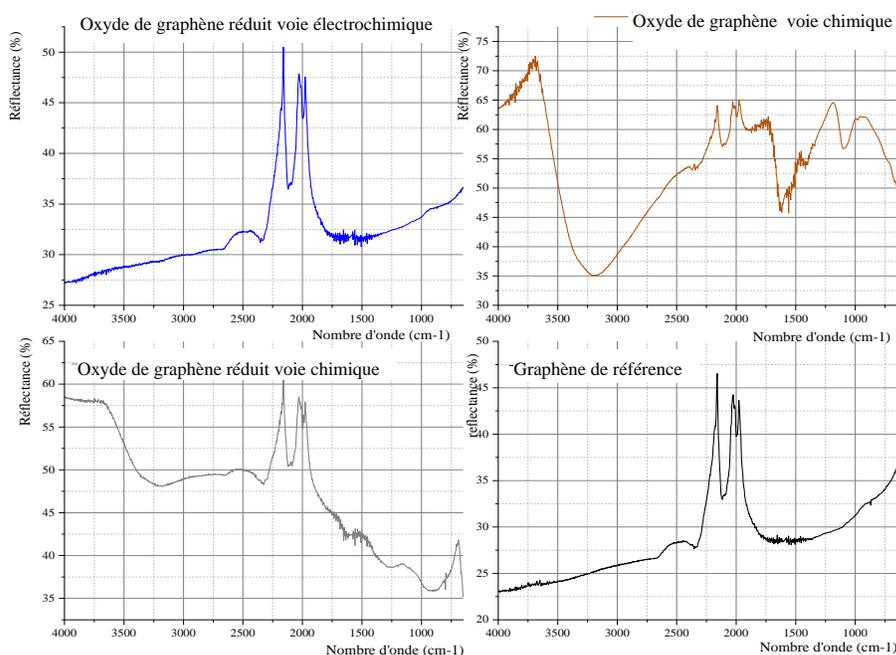


Figure IV. 8 : Spectres FTIR de OGr synthétisé par l'hydrazine et le OGr synthétisé par $KMnO_4$ et le OGr synthétisé électrochimiquement en comparaison avec le graphène.

Discussion :

Les spectres de l'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique présentent les fonctions oxygénés ($C=O$ à 1730 cm^{-1}) présents sur les bords de la feuille, la vibration d'étirement des groupes époxy $C-O$ (1180 cm^{-1}), la bande d'élongation vers 3600 cm^{-1} est associée à l'eau piégée et aux fonctions hydroxyle ($O-H$) libre dans la structure de l'OG et de l'OGr, celui de l'oxyde de graphène réduit présente moins de fonctions oxygénés soit en qualité soit en intensité de signal, ceci est dû à ce qu'on a une oxydation moins poussée que celle de l'oxyde de graphène. Tandis que le spectre du graphène ne présente pas les pics correspondant aux fonctions oxygénés ($O-H$, $C-O$, $C=O$, $C-O-C$, ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone Sp^2 avec des liaisons ($C-C$ et $C=C$), deux pics à 2100 cm^{-1} attribués aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique $C=C$) le deuxième devrait apparaître à environ 450 cm^{-1} attribué à la vibration de molécules d'eau adsorbées (étirement OH).

L'intervalle $2100-2260$ correspond soit aux liaisons $C=C$ ou $N\equiv N$, soit à l'adsorption de CO et de CO_2 à la surface des couches, on sait que le graphène a une grande affinité à l'adsorption de CO_2 et CO , c'est pour cela que beaucoup d'études sont réalisées sur le stockage du CO_2 dans le graphène le CO_2 est un simple dipôle, et est donc naturellement actif à l'infrarouge.

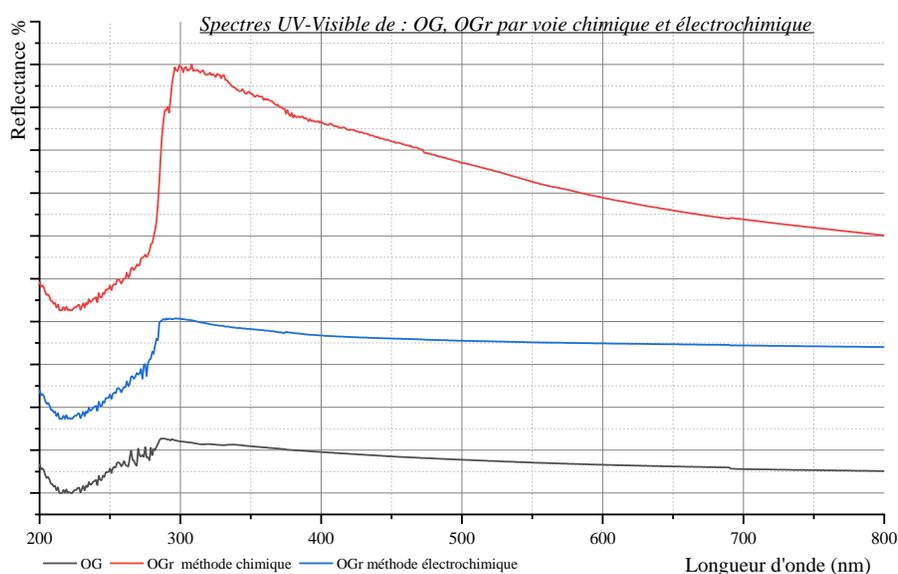
IV.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

Figure IV. 9 : Spectres UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.

Discussion :

L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290nm, correspondant aux transitions π - π^* des liaisons C-C aromatiques et aux transitions n- π^* des liaisons C = O, respectivement.

Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone sp^2 conjugué.

IV.3 Synthèse de chitosane à partir des carapaces de crevettes :

Les carapaces de crevettes sont la source de notre échantillon de chitosane, l'extraction du chitosane s'effectue en deux étapes principales :

- Extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes en trois sous étapes ;
 - ✓ Déminéralisation
 - ✓ Déprotéinisation
 - ✓ Décoloration
- Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation.

Le schéma ci-dessous résume les étapes d'extraction du chitosane.

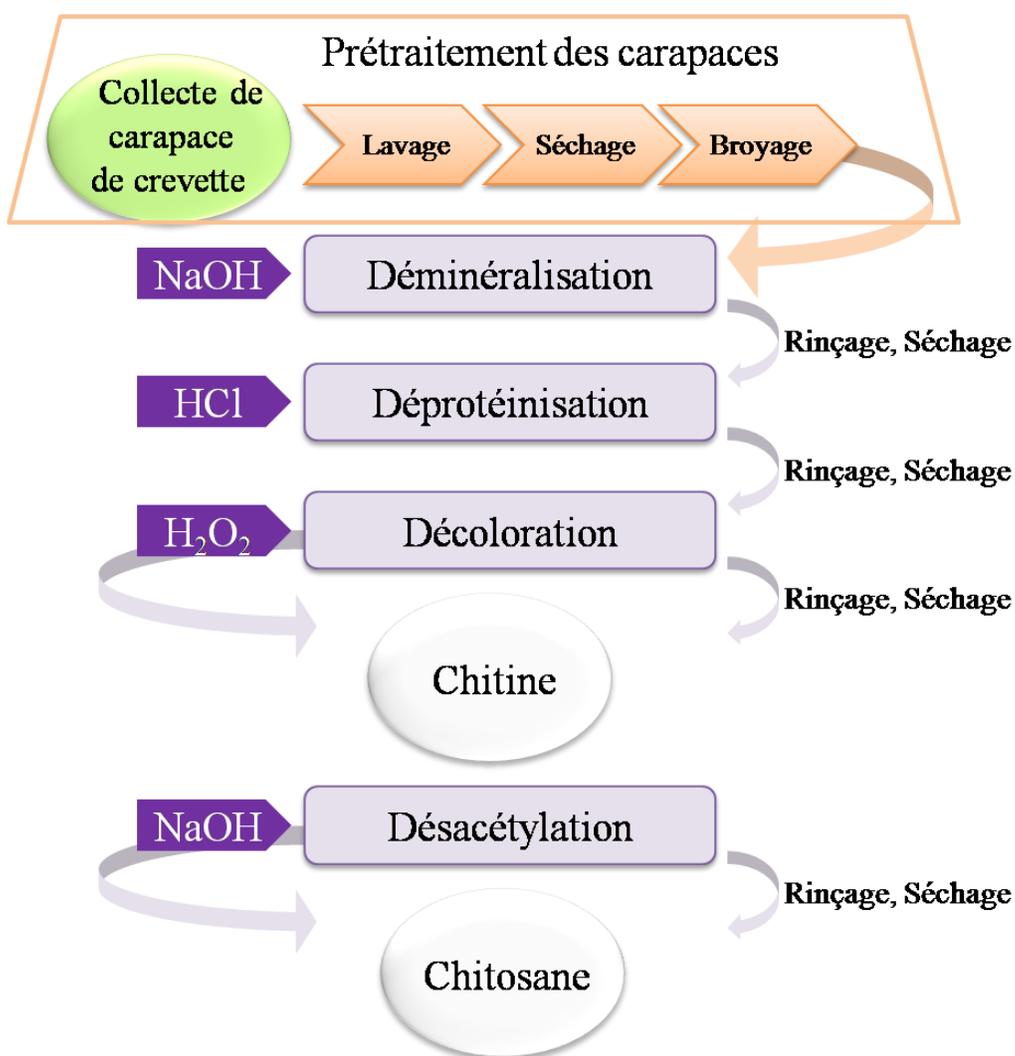


Figure IV. 10 : Étapes d'extraction du chitosane.

IV.3.1 Extraction de la chitine :

IV.3.1.1 Prétraitement des carapaces :

Mode opératoire :

- Une quantité de crevette a été soigneusement décortiquée ;
- Lavée plusieurs fois avec l'eau de robinet afin d'éliminer les impuretés ;
- Séchée sur du papier absorbant à l'ombre pendant 3 jours ;
- Enfin, broyées en fine poudre. (Figure IV.10)

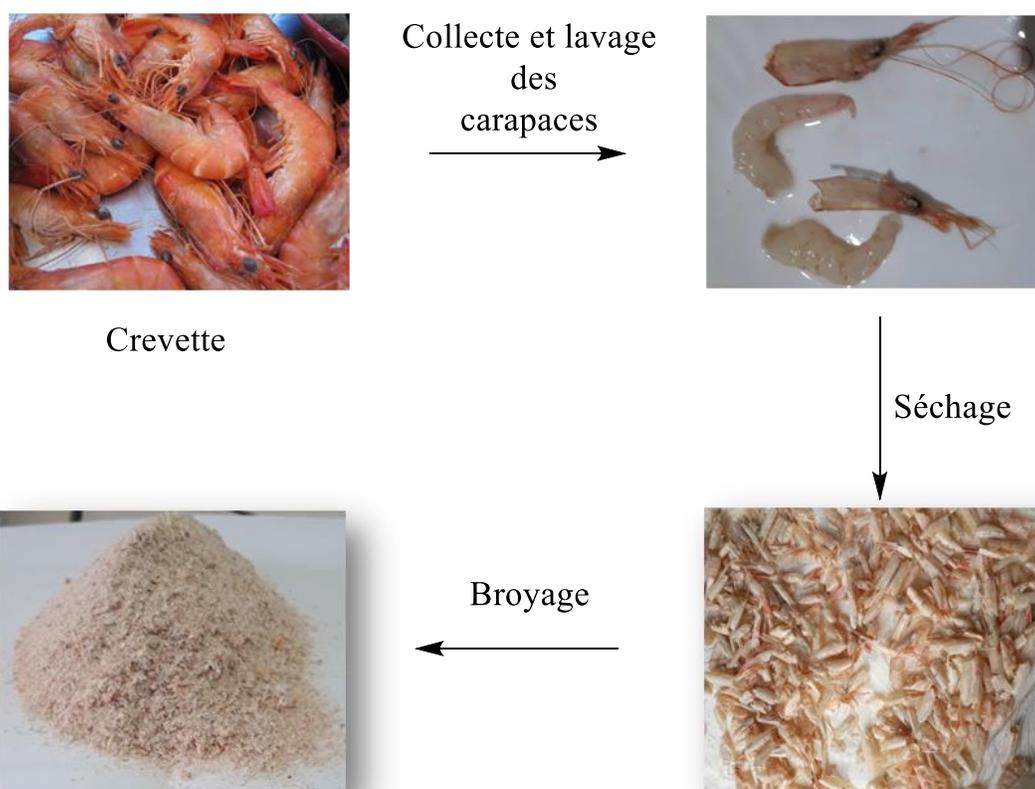


Figure IV. 11 : Prétraitement des carapaces de crevettes.

IV.3.1.2 Traitement de la poudre de carapaces :

Après le prétraitement, les carapaces de crevettes doivent subir une autre série de traitements qui se déroule en trois étapes essentielles : une déminéralisation, une déprotéinisation et une étape de blanchiment.

a-Déminéralisation :

Afin de dissoudre les minéraux qui accompagnent les carapaces, le carbonate de calcium CaCO_3 , le principal composé minéral de la carapace, réagit avec HCl pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique comme décrit dans la réaction suivante :

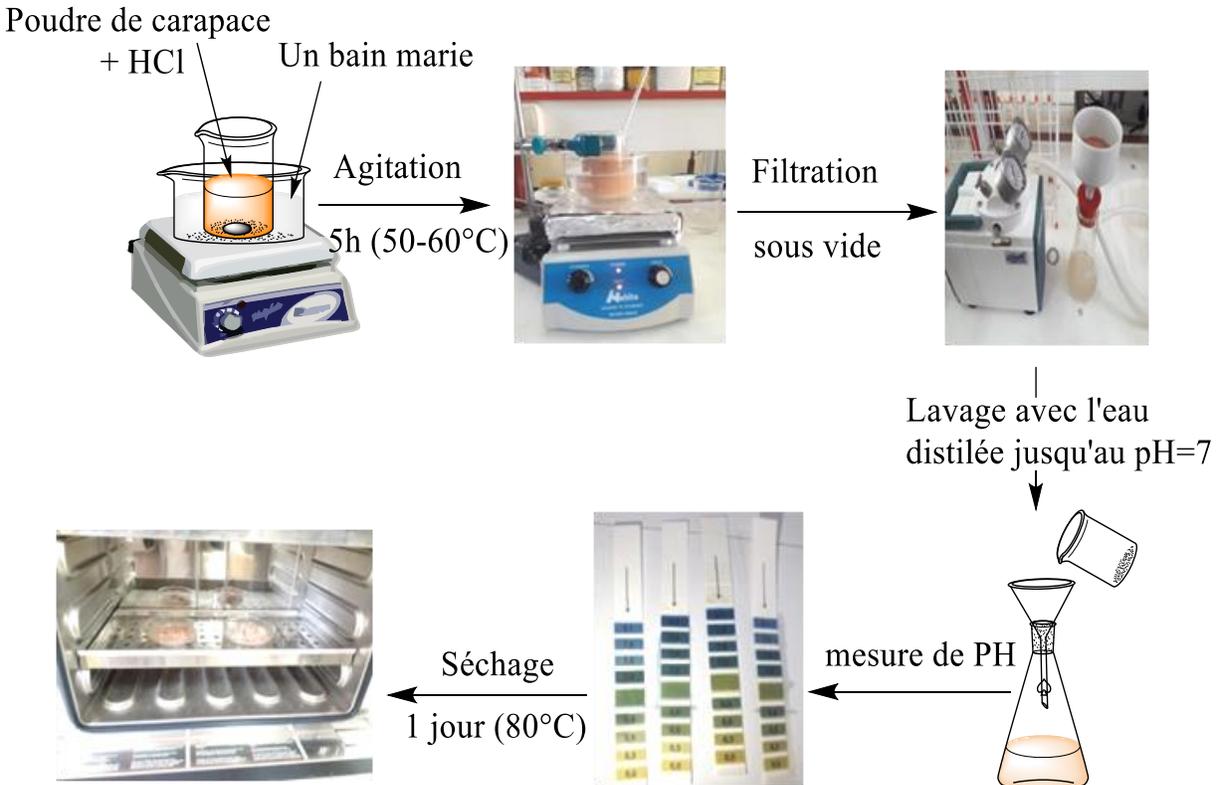
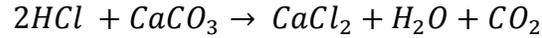


Figure IV. 12 : Etape de déminéralisation des carapaces de crevettes.

Mode opératoire :

- On met 20 g de poudre de carapace dans un bécher de 250ml ;
- On ajoute progressivement 200ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl 1M ;
- On met la solution dans un bain marie à 50- 60°C sous agitation pendant 6H ;
- La coquille déminéralisée est filtrée sous vide et lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH devienne neutre ;
- Enfin, on sèche à l'étuve à 80°C pendant 24h.

b-Déprotéinisation :

La déprotéinisation des protéines se fait par hydrolyse en milieu basique avec NaOH selon le schéma suivant :

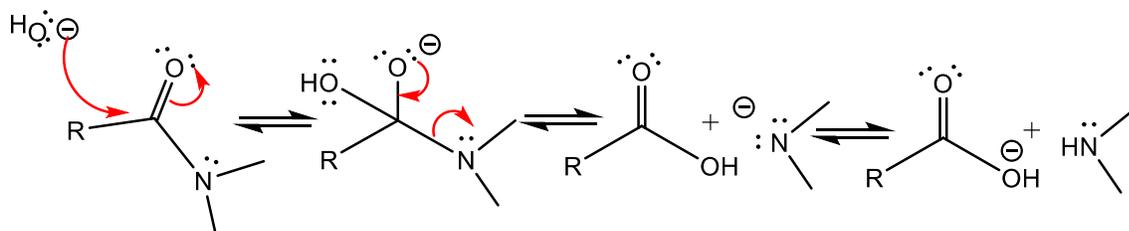


Figure IV. 13 : Mécanisme de l'hydrolyse basique des fonctions amides des protéines.

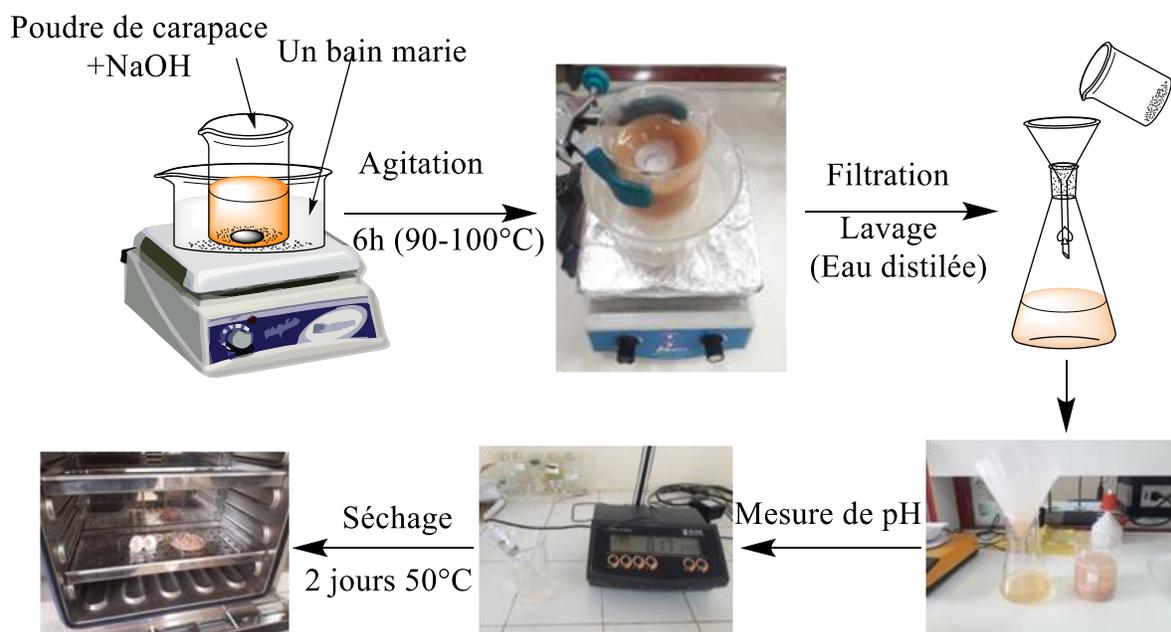
Mode opératoire :

Figure IV. 14 : Etape de déprotéinisation des carapaces de crevettes.

- Durant 6h, dans un bain marie, à une température entre 90-100°C et sous agitation magnétique, on ajoute progressivement 210 ml de NaOH (7%) à 14 gr de poudre de carapaces déminéralisées ;
- Le produit traité est filtré, lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à le pH=7 ;
- Enfin, la matière récupérée a été séchée dans l'étuve pendant 48h à 50°C.

c-Décoloration :

L'eau oxygénée sert à décolorer la poudre de chitine obtenue pendant les étapes précédentes par oxydation des pigments qui sont la cause de la couleur orange claire.

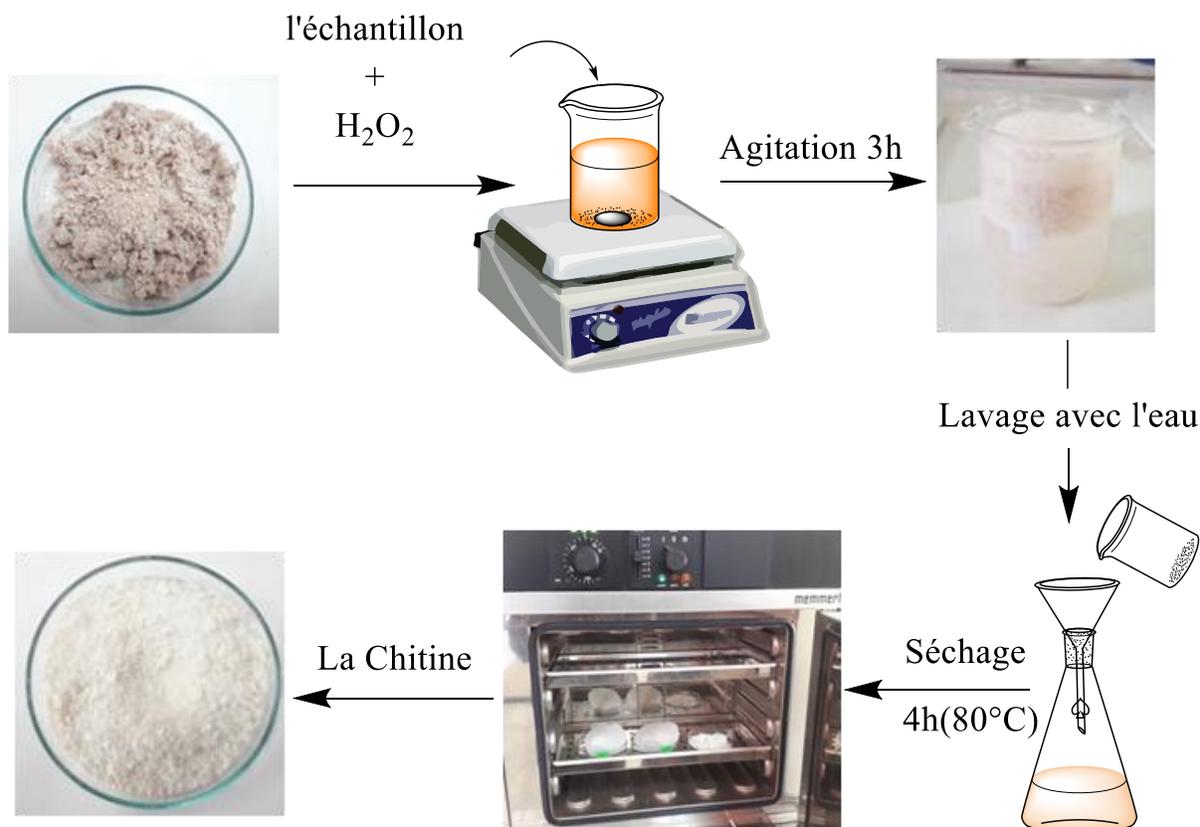
Mode opératoire :

Figure IV. 15 : Etape de décoloration de la chitine.

- Sous agitation magnétique, on ajoute progressivement 170 ml de H_2O_2 (30v) à 11 gr de poudre de chitine ;
- Le traitement est se fait durant 3H ;
- La chitine obtenue a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée, filtrée et séchée dans l'étuve à $80^\circ C$ pendant 3h.
-

IV.3.2 Synthèse du chitosane par la désacétylation de la chitine :

Le chitosane résultant de la désacétylation de la chitine. Cette étape est délicate, met en œuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles qui sont hydrolysés en milieu alcalin en groupements amine.

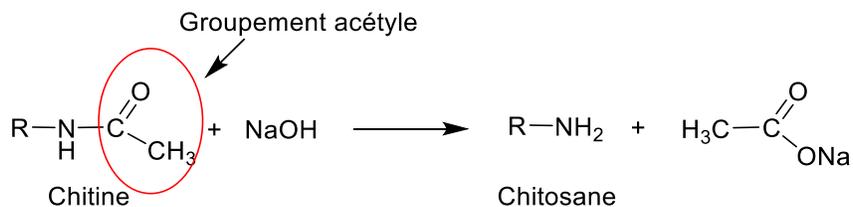


Figure IV. 16 : schéma du mécanisme de désacétylation de la chitine.

Mode opératoire :

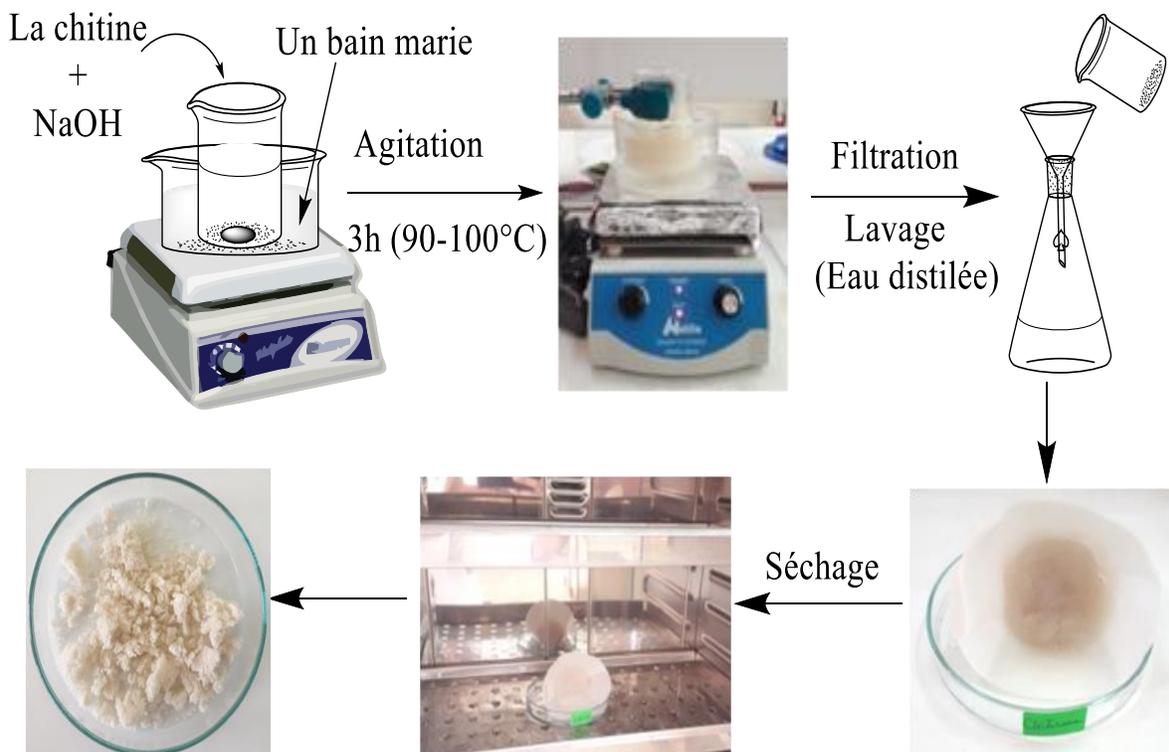


Figure IV. 17 : Etape de désacétylation de la chitine.

- Durant 3h, dans un bain marie, à une température entre 90-100°C et sous agitation magnétique, on ajoute progressivement 140 ml de NaOH (50%- 12,5 M) à 9 gr de poudre de chitine décolorée avec ;
- Le produit obtenu filtrée, est rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à stabilisation de pH (pH=7), puis séchée dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

IV.3.3 Caractérisation :

IV.3.3.1 Aspect :

La poudre obtenue après lavage, séchage et broyage se présente au début sous forme d'une couleur orange claire et reste ainsi durant les étapes de déminéralisation et déprotéinisation, elle devient blanche après décoloration avec l'eau oxygéné qui sert à oxyder les fractions organiques colorés (élimination des pigments).

La couleur blanche de la chitine est devenue blanc cassé après la désacétylation et l'obtention du chitosane.

<i>1- Prétraitement</i>	<i>2- Déminéralisation</i>
	
Orange claire	Orange claire

<i>3- Déprotéinisation</i>	<i>4- Décoloration</i>	<i>5- Désacétylation</i>
		
Orange claire	Blanc	Blanc cassé

Figure IV. 18 : Aspect et couleur des poudres obtenues pour chaque étape d'extraction du chitosane.

IV.3.3.2 Le rendement :

La déminéralisation dans la première étape présente un rendement de 70,37 %, cette de la déprotéinisation de 85,53% tandis que la décoloration de 92,80 % qui nous indique une faible quantité de pigments dans le produit.

L'étape de désacétylation présent un faible rendement de 23,80 %, ceci est due à la forte présence de groupements acétyle dans la chitine décolorée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous

Tableau : les rendements des poudres obtenues pour chaque étape d'extraction du chitosane.

Tableau IV. 3: les rendements obtenues pour chaque étape d'extraction du chitosane.

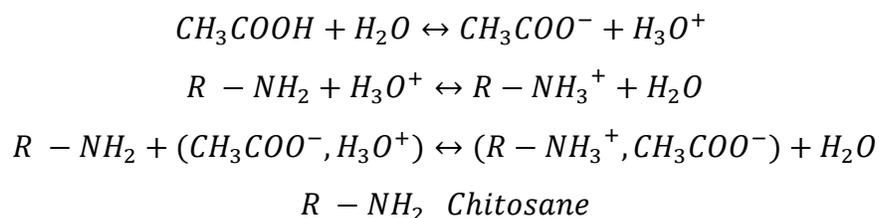
Etape	La masse		Rendement
	Avant traitement (gr)	Après traitement	
<i>1^{ère} Etape : Déminéralisation</i>	20,0025	14,0763	70,37
<i>2^{ème} Etape : Déprotéinisation</i>	13,4598	11,5130	85,53
<i>3^{ème} Etape : Décoloration</i>	10,8075	10,0303	92,80
<i>4^{ème} Etape : Désacétylation</i>	8,5578	2,0370	23,80

Remarque : La distinction entre la chitine et le chitosane se fait, soit par solubilité dans l'AAc (1%), soit par spectroscopie infrarouge (FTIR).

IV.3.3.3 La solubilité :

La solubilité représente le degré auquel une substance peut être dissoute dans un liquide, elle dépend du pH, de température et de la composition de la solution, sachant que la chitine qui contient une grande quantité de groupements acétyle (entre 50 -100%) [21, 41] est insoluble dans l'AAc (1%) tandis que le chitosane avec des groupements acétyle (< 50%) est soluble dans l'AAc (1%).(lorsque la chitine n'a pas atteint un degré de désacétylation suffisant, une partie reste toujours insoluble).

La dispersion du chitosane dans l'AAc se fait par protonation des fonctions amines selon les réactions suivantes :



Mode opératoire :

- Dans un tube à essais en verre, on met 10 ml d'une solution d'acide acétique 1%, on ajoute une petite quantité de poudre de chitosane à tester ;
- On agite le contenu du tube plusieurs fois ;
- On remarque la disparition des grains de chitosane ce qui nous indique la transformation totale de la chitine en chitosane.

L'aspect des solutions de la chitine et chitosane dans l'acide acétique sont représentés dans la figure suivante :



Figure IV. 19 : Tests de solubilité de chitosane et chitine.

IV.3.3.4 La viscosité :

La viscosité (du latin viscum, gui, glu) peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance au mouvement d'un fluide pour un écoulement avec ou sans turbulence. La viscosité diminue la liberté d'écoulement du fluide et dissipe son énergie.

L'une des propriétés uniques du chitosane est sa nature polycationique lorsqu'il est dissous dans une solution acide (valeur de pKa 5- 6,0), lorsqu'il est dissous dans une solution acide, il donne une solution visqueuse. La viscosité est liée au masse molaire moyenne, à la DD, à la concentration, au pH et à la température de la solution de chitosane.

La viscosité de la solution de polymère est largement mesurée par un viscosimètre capillaire, elle peut être déterminée de façon dynamique par rhéologie qui consiste à suivre l'évolution de la viscosité et la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour une concentration 2% de chitosane dans l'acide acétique 1%.

Discussion

L'évolution de la viscosité et la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour une concentration 2% de chitosane dans l'acide acétique 1% est représentée sur le rhéogramme suivant.

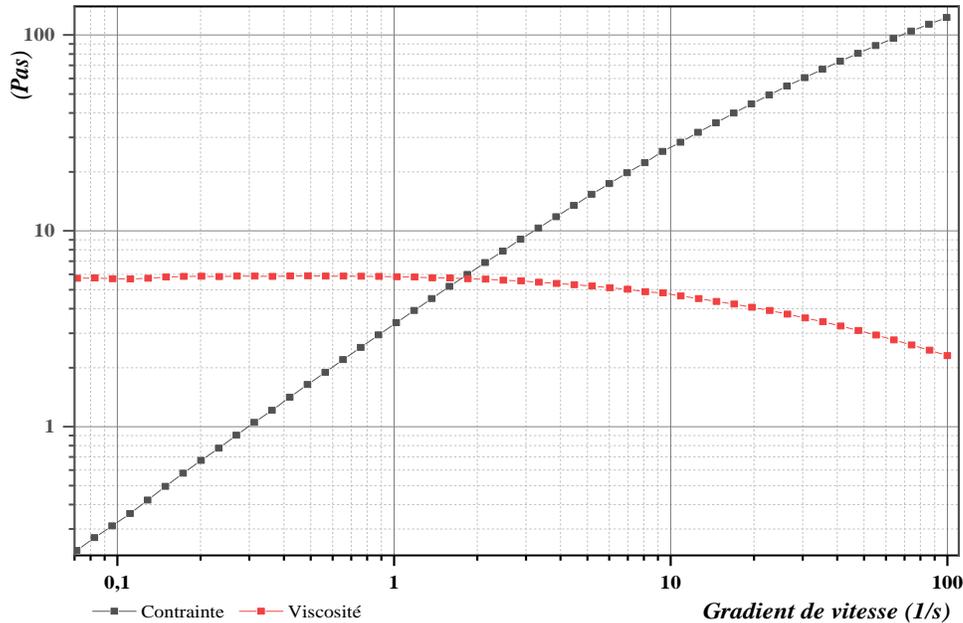


Figure IV. 20 : Evolution de la viscosité et de la contrainte de la solution du chitosane en fonction de la vitesse de cisaillement.

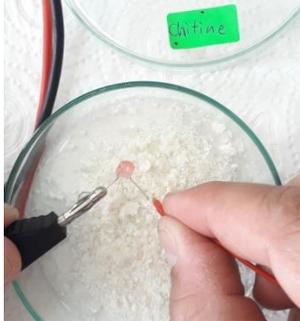
D'après la figure IV.19 de l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement nous observons deux parties : la première caractérise un comportement newtonien (viscosité constante en fonction de la vitesse de cisaillement) et la deuxième représente un comportement rhéofluidifiant (diminution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement).

Dans l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement nous observons généralement un caractère newtonien (presque une ligne droite passe par l'origine).

D'après le rhéogramme, la valeur de la viscosité statique c'est la première valeur pour une vitesse nulle (3,267 Pas).

IV.3.3.5 La conductivité :

Tableau IV. 4: la conductivité du chitosane et de la chitine.

Chitosane	Chitine
	
Non conducteur	Non conducteur

Le chitosane et la chitine ne sont pas conducteur, sont des composés organiques qui ne contient aucune structure permettant la conduction des électrons,

IV.3.3.6 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) :

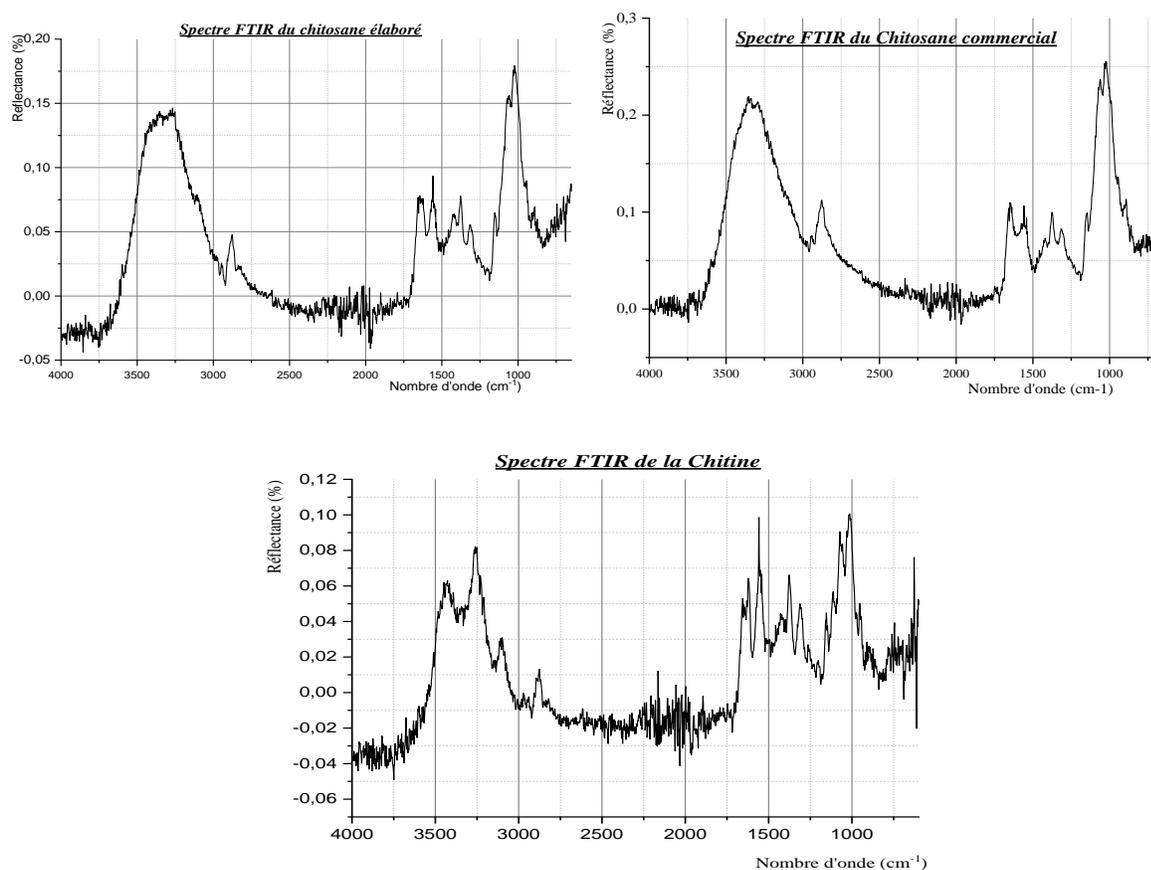


Figure IV. 21 : Spectres FTIR du chitosane élaboré, chitosane commercial et chitine.

Discussion :

On remarque une ressemblance et la présence des mêmes pics entre le chitosane commerciale et le chitosane qu'on a préparé, la différence avec le spectre de la chitine est bien claire.

La comparaison des spectres FTIR du chitosane synthétisé et commercial a révélé la conversion de la chitine en chitosane après désacétylation.

Le chitosane présentait des pics caractéristiques des groupes amide à 1633 cm^{-1} (étirement C=O) et 1560 cm^{-1} (flexion N-H).

Les étirements N-H et O-H (3455 cm^{-1}), l'étirement C-H (2883 cm^{-1}) et le pic d'étirement C-O-C (1020 cm^{-1}) représentent les pics caractéristiques de la chitine et du chitosane. La bande à 1319 cm^{-1} est attribuée aux vibrations complexes dues au groupe NHCO. Les bandes d'étirement -OH et -NH se chevauchent, ce qui entraîne l'élargissement du pic, ce qui indique la présence d'une liaison hydrogène entre les groupes-NH et OH. [43]

IV.3.3.7 Détermination du degré de désacétylation (DDA) :

Le DDA a une influence sur toutes les propriétés physicochimiques (masse moléculaire, viscosité, solubilité ...etc.) du chitosane, et il peut être décisif quant aux applications dans lesquelles il est utilisé. Plusieurs techniques permettent de déterminer le DDA du chitosane, cependant, les spectroscopies IR semblent les plus appropriées pour des caractérisations rapides.

Nous nous sommes basés sur la méthode de A. Domard et M. Dinaudo qui repose sur le calcul de degré de désacétylation d'un chitosane en déterminant le rapport des bandes d'absorption respectivement à 1655 et 3450 cm^{-1} . Le pic à 1655 cm^{-1} caractérise la fonction d'un amide primaire, tandis que le deuxième pic caractérise la bande hydroxyle. [22]

La détermination du degré de désacétylation DDA se fait à l'aide de l'équation est la suivante :

$$DDA\% = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655\text{ cm}^{-1}}}{A_{3450\text{ cm}^{-1}}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right] = 72\%$$

Un DDA de 72%, pour notre échantillon nous indique une désacétylation importante et en conséquence une bonne qualité du chitosane élaboré.

IV.4 Synthèse du composite graphène -Chitosane :

L'objectif de cette partie est la synthèse du composite graphène –Chitosane par la technique de mélange du graphène et du chitosane en solution d'acide acétique dilué.

IV.4.1 Préparation de film de composite :

Mode opératoire :

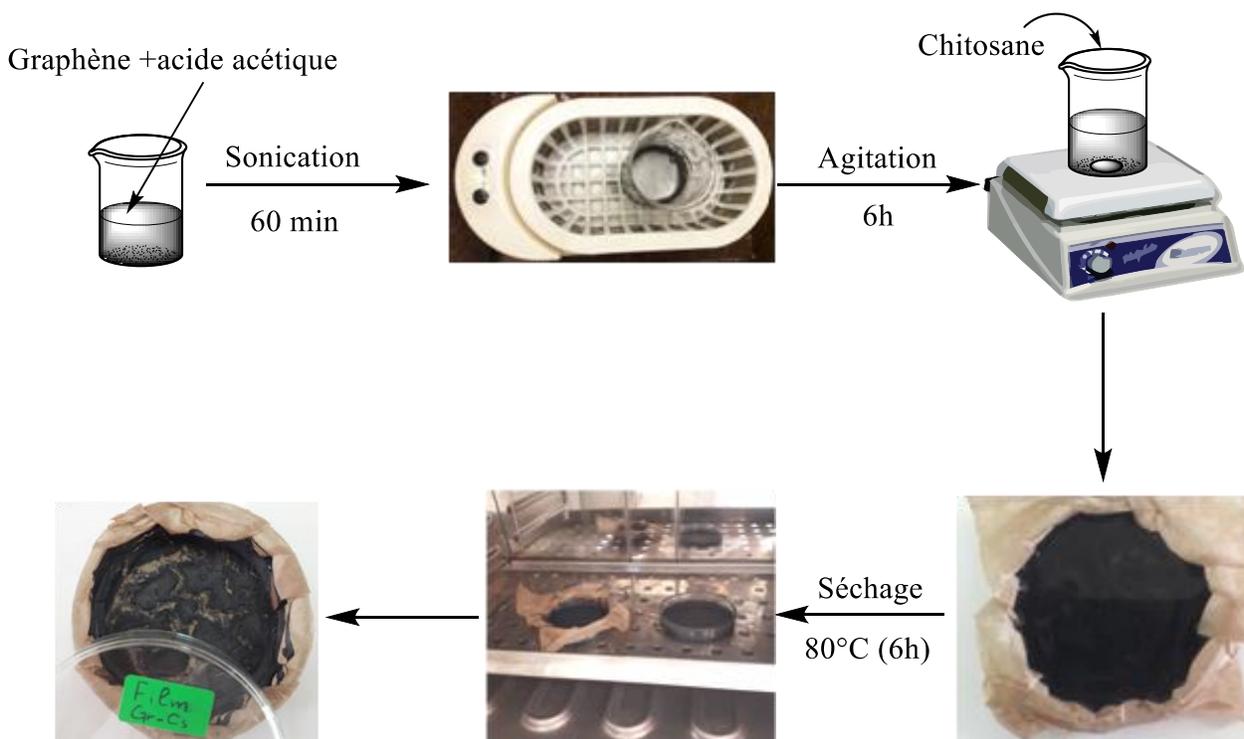


Figure IV. 22 : Etapes de désacétylation de la chitine.

- Dans un bûcher de 100ml, on disperse 240 mg de graphène dans 40 ml d'acide acétique (3 mol/l) avec les ultrasons pendant 60 min.
- Ensuite, 500 mg de chitosane a été ajoutée à cette suspension de graphène et mise sous agitation vigoureuse pendant 6h.
- La solution est versée dans une boîte de pétrie sur du papier à cuisant pour éviter le collage du film sur le verre de la boîte de pétrie,
- La boîte avec le contenu est mise pour séchage à 90°C dans l'étuve pendant 6h et à fin d'éliminer complètement l'acide acétique.

IV.4.2 Préparation de la poudre de composite :

L'objectif de la préparation de la poudre du composite graphène- chitosane et en vue de son utilisation pour la fabrication de l'électrode de travail (lors de l'étude voltamétrique du composite) ou afin de l'utiliser dans l'étude de l'adsorption des effluents sur notre composite.

Le même mode opératoire précédent est utilisé avec des proportions Gr/Cs 50/50 w/w et proportion liquide/solide 1/10 v/w, le produit collant déposé sur le verre de la boîte de pétrie est obtenu par grattage avec une spatule en inox afin d'obtenir une poudre du composite graphène-chitosane sous forme de petits fragments, on a élaboré le même composite graphène-chitosane avec du chitosane commercial.

IV.4.3 Caractérisation :

IV.4.3.1 Aspect :

Tableau IV. 5: Aspect et couleur du film et de poudre du composite Gr-Cs obtenues.

<i>Film Gr-Cs</i>	<i>Poudre Gr-Cs</i>
	
Noir	Noir

Les films du composite obtenus après séchage se présentent sous forme de parties craquelés en plusieurs morceaux de couches plus au moins épaisses, tandis que la poudre obtenue n'est pas fine puisqu'on n'a pas effectué de broyage. Le film et la poudre se présentent sous couleur noir.

IV.4.3.2 Tests de solubilité et de conductivité :

Tableau IV. 6: Tests de solubilité et de conductivité du composite.

<i>Solubilité</i>	
<i>Film Gr-Cs</i>	<i>Poudre Gr-Cs</i>
	
Non soluble	Non soluble
<i>Conductivité</i>	
	
Conducteur	Conducteur

Discussion :

Les poudres et films du composite graphène- chitosane sont insoluble dans la solution d'acide acétique (1%).

Tandis que le chitosane n'est pas conducteur, le composite graphène-chitosane élaboré présente une conductivité importante, ceci est dû à l'influence de la présence du graphène qui un bon conducteur avec la présence d'une forte conjugaison dans sa structure carbonée.

IV.4.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

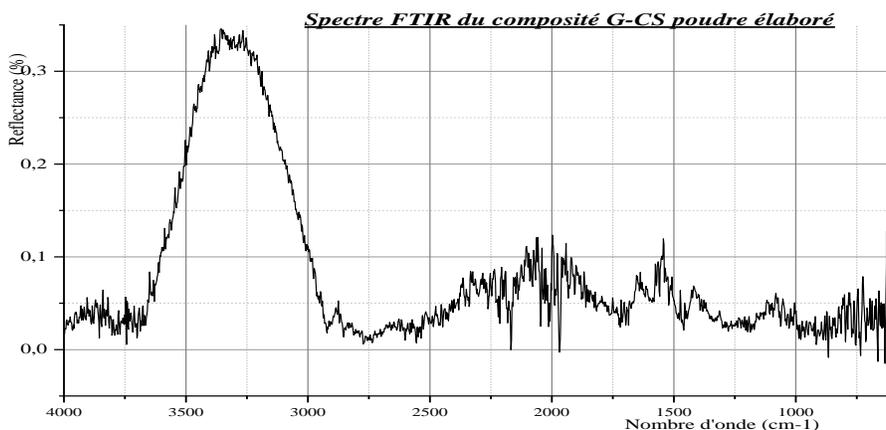


Figure IV. 23 : Spectres FTIR du composite graphène- chitosane élaboré.

Discussion :

Les deux spectres du composite graphène- chitosane sous forme de film et poudre présentent les mêmes pics caractéristiques du chitosane : ceux du groupe amide à 3455 cm^{-1} (étirements N–H et O–H), à 1633 cm^{-1} (étirement C =O) et 1560 cm^{-1} (flexion N–H) le pic d'étirement C–H (2883 cm^{-1}) et le pic d'étirement C–O–C (1020 cm^{-1}). Le pic à 2100 cm^{-1} attribué aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique C = C) du graphène

On remarque pour le composite graphène- chitosane sous forme de poudre un large pic entre $2900 - 3450\text{ cm}^{-1}$ qui peut être due à la présence du OH de l'acide acétique qui contribue à la formation des liaisons hydrogène.

IV.5 Etude électrochimique :

L'objectif de cette partie est la synthèse électrochimique du composite graphène- chitosane à travers des tests de dépôts de chitosane sur des électrodes en graphène en présence de KCl comme électrolyte en milieu aqueux, ont été effectués dans une cellule à trois électrodes, la contre électrode est en platine, l'électrode de référence c'est l'Electrode Ag/AgCl. Le balayage est effectué sur l'intervalle [-300 à +300 mV] avec une vitesse constante de 10mV/S.

IV.5.1 Voltampérométrie du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

Pour vérifier la validité de notre montage, un test de voltamétrie cyclique du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sur graphène est nécessaire, sachant que le voltamogramme du couple est bien connu.

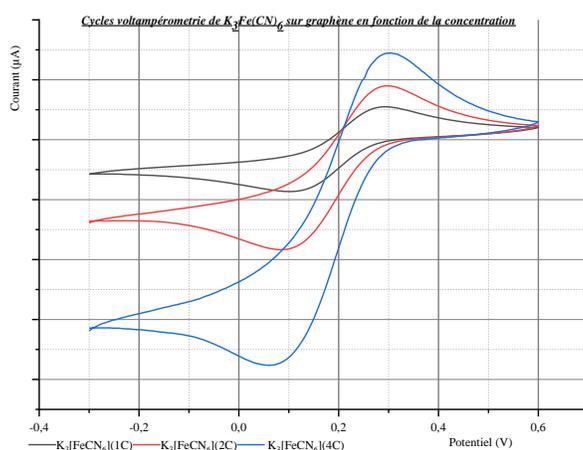


Figure IV. 24 : Voltamogrammes du couple $[\text{Fe}(\text{NN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{NN})_6]^{4-}$ sur graphène .

Mode opératoire :

Pour l'étude électrochimique du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sur graphène, on utilise une solution de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans un milieu neutre dans une cellule à trois électrodes :

- ✚ Electrode de travail : graphène ;
 - ✚ Electrode de référence : Ag/AgCl ;
 - ✚ Electrode auxiliaire : Platine.
- Comme électrolyte, on a utilisé une solution de KCl (1M) 40ml ;
 - On a ajouté 10 ml de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CC})_6]$ 0.1M et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à 90ml ;
 - Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -300 mV a + 300 mV ;
 - Puis, on a refait le même travail pour différentes concentrations de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 - Les voltamogrammes obtenus sont représentés sur la figure IV.24

Discussion : Pour vérifier s'il n'y a pas de problème dans notre montage et notre électrode en graphène, on a étudié le déroulement de la réaction du couple ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) sur graphène pour différentes concentrations de la solution $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Les Voltampérogrammes montrent la présence de deux pics :

Celui de l'oxydation : $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{VI}) + e^-$

Le pic correspondant à l'oxydation du Fe(III) en Fe(VI) apparaît à 0,3V/Ag-AgCl

Celui de la réduction : $\text{Fe}(\text{VI}) + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$

La réduction des Fe (VI) en Fe (III) se fait vers le potentiel 0,128 V /Ag-AgCl

Avec l'augmentation de la concentration en réactif $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus important.

IV.5.2 Tests d'électrodéposition du chitosane sur graphène par voltamétrie cyclique :

Les tests de dépôts de chitosane sur des électrodes en graphène, ont été effectués dans une cellule à trois électrodes, la contre électrode est en platine, l'électrode de référence c'est l'Electrode Ag/AgCl, l'électrolyte est constitué de chitosane solubilisé dans de l'acide acétique 0,75 M

Dans le deuxième cas, on ajoute du KCl 1M pour augmenter la conductivité de la solution.

Le balayage de potentiel s'effectue entre -600 à +600 mV/Ag-AgCl

On remarque un pic d'oxydation vers 200 mV qui diminue avec le nombre de cycle.

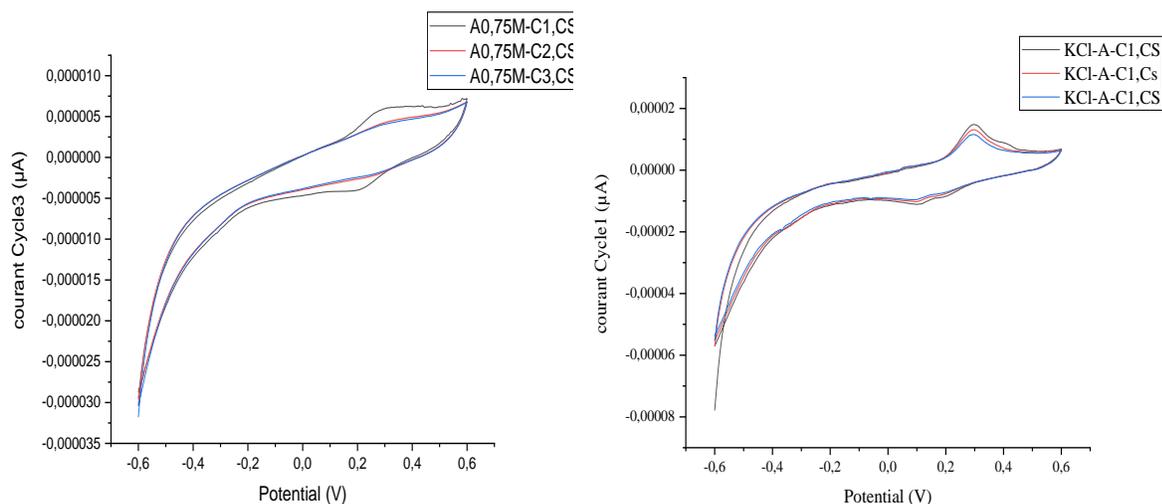


Figure IV. 25 : Cycles voltampérométrie de dépôt du chitosane sur graphène en milieu acétique (à gauche) et avec KCl (à droite).

Discussion : Dans les deux cas, on remarque un pic d'oxydation à 0,3 V et un pic de réduction vers 0,1 V, l'intensité du courant diminue avec le nombre de cycle.

Le CS est bien connu en tant que macromolécule biologique cationique contenant des amines primaires, qui peuvent interagir avec l'électrode de graphène.

IV.5.3 Tests de voltamétrie cyclique féro féri sur le composite chitosane- graphène :

On a étudié le déroulement de la réaction du couple ($[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$) sur les composites graphène-chitosane et graphène-chitosane commercial élaborés pour différentes concentrations de la solution $K_3[Fe(CN)_6]$. Les voltampérogrammes pour une concentration 1C, montrent la présence de deux pics :

Celui de l'oxydation : $Fe(III) \rightarrow Fe(VI) + e^-$

Le pic correspondant à l'oxydation du Fe(III) en Fe(VI) apparaît à 0,3V/Ag-AgCl

Celui de la réduction : $Fe(VI) + e^- \rightarrow Fe(III)$

La réduction des Fe(VI) en Fe(III) se fait vers le potentiel 0,128 /Ag-AgCl

Avec l'augmentation de la concentration en réactif $K_3[Fe(CN)_6]$, les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus important, les valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction diminuent.

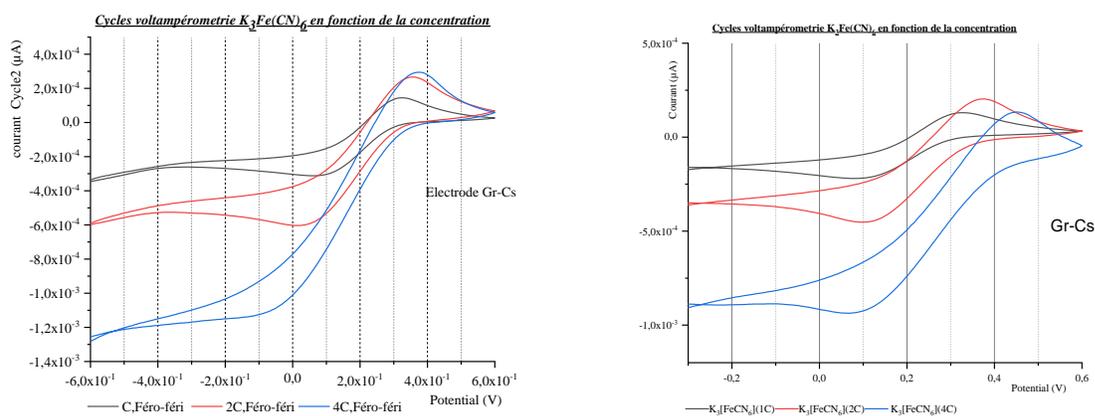


Figure IV. 26 : Cycles voltampérométrie du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ sur les composites graphène-chitosane fabriqué (à gauche) et graphène-chitosane commercial (à droite) en fonction de la concentration de $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Conclusions générales

Conclusions générales

Le travail qu'on a effectué au sein des laboratoires pédagogiques du département de Génie des Procédés – université de Guelma, a pour objectifs de synthétiser l'OGr à partir du graphite par voies électrochimique et chimique, d'extraire le chitosane à partir des carapaces de crevettes par méthodes chimique, de faire des synthèses des composites graphène- chitosane (Gr-Cs) par intercalation en solution et par voltampérométrie cyclique.

Les expériences qu'on a réalisées dans le laboratoire, les analyses qu'on a effectuées sur les échantillons élaborés nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

- Par exfoliation chimique, en utilisant de KMnO_4 comme agent oxydant en milieu acide de H_2SO_4 , on a synthétisé l'oxyde de graphène (OG) à partir du graphite ;
- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit par réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine ;
- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite par exfoliation électrochimique en utilisant le KOH comme électrolyte ;
- Synthétiser le chitosane a partir des carapaces de crevettes par méthodes chimique ;
- En utilisant le chitosane élaboré et le chitosane commercial, on a synthétisé les composites graphène- chitosane (Gr-Cs) ;
- Les échantillons élaborés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, par spectroscopie UV-Visible, par voltampérométrie cyclique, par rhéologie en plus des tests de conductivité et solubilité.

Les résultats obtenus montrent que :

- L'oxyde de graphène se présente avec un couleur marron, tandis que l'oxyde de graphène réduit avec une couleur noire ;
- Les échantillons élaborés présentes des conductivités différentes, ceci est dû au degré de réduction apporté à l'oxyde de graphène ;
- Les spectres FTIR des échantillons d'OGr élaborés contient les mêmes fonctions oxygénées (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) issues de l'oxydation que l'OG avec une intensité moindre et plus que le graphène commercial de référence ;
- Les spectres UV-Visibles montrent que l'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290nm, correspondant aux transitions $\pi - \pi^*$ des liaisons C-C aromatiques et aux transitions

$n-\pi^*$ des liaisons C = O, respectivement, celui de l'OGr présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone sp^2 conjugué ;

- Le chitosane élaboré, de couleur blanc cassé, soluble dans l'acide acétique et non conducteur et une viscosité de 3,267 Pas avec un bon rendement et un DDA de 72%, qui nous indique la bonne qualité du chitosane élaboré ;
- La spectroscopie FTIR du chitosane présente les pics caractéristiques de ce dernier à savoir : groupes amide à 1633 cm^{-1} (étirement C =O) et 1560 cm^{-1} (flexion N-H). Les étirements N-H et O-H (3455 cm^{-1}), l'étirement C-H (2883 cm^{-1}) et le pic d'étirement C-O-C (1020 cm^{-1});
- Les films du composite obtenus après séchage se présentent sous forme de parties craquelés en plusieurs morceaux de couches plus au moins épaisses, tandis que la poudre obtenue n'est pas fine puisqu'on n'a pas effectué de broyage. Le film et la poudre se présentent sous couleur noir ;
- Les spectres du composite graphène- chitosane présentent les mêmes pics caractéristiques du chitosane et du graphène de départ ;
- Des tests d'électrodéposition de chitosane sur le graphène par voltampérométrie cyclique ont été effectués.

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> consulté le 1 juin 2022.
- [2] Thibaut Lalire, « Le graphène ou la révolution programmée de l'électronique : c'est pour bientôt ? », Academic rigour, journalistic flair, 8 juin 2021.
- [3] Adeniji Adetayo, Damilola Runsewe, «Synthesis and fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review», journal of composite materials Vol.9 No.2, April 2019.
- [4] Daniel R Cooper, Benjamin D'Anjou, Victor Yu, « Experimental Review of Graphene », International Scholarly Research Network, vol. 2012, novembre 2011, p. 1– 56 3
- [5] Das S, Sudhagar P, Kang Y.S., Choi W., «Synthesis and Characterization of Graphene». In: Lu, W., Baek, J. and Dai, L., Eds., Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 85-131. (2015)
- [6] JEANNE André n'dia Ye, « Synthèse et application du graphène entant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène », mémoire, Université du Québec à Montréal, Aout 2016.
- [7] KATARZYNA Drzazgowska, « Le transfert de graphène sans résidus organiques à l'aide d'un film d'or », mémoire, Université de Montréal, Avril 2020.
- [8] HADDAD Yousra, SOUILAH Abir, « Synthèse chimique et électrochimique de composites mixtes : composites azotes- nickel - graphène », mémoire de master II, Université de 08 mai Guelma, juillet 2021.
- [9] FERFAR Aimen, « Synthèse chimique et électrochimique d'oxyde de graphène réduit et des composites azotés à base de pyrrole et d'aniline», mémoire de master II, Université 08 mai Guelma, juillet 2021.
- [10] Komba, Nathanael Rainald , «Controlled synthesis of nanomaterials for electrochemical energy»,Thèse de doctorat, Université du Québec, (2019) p.193 .

[11] CHAOUI Fadhila, AISSAOUI Fatima, « Synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit: Préparation de composites à base d'oxyde de graphène réduit et d'aniline ou pyrrole », mémoire de master II, Université le 08 mai, Guelma, juin 2018.

[12] Wang J.Z., Manga K.K., Bao Q.L., Loh K.P., «High-yield synthesis of few-layer graphène flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte», J. Am. Chem. Soc. 133, 8888–8891, 2011.

[13] N'Diaye, J. A., « Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du pyrode d'hydrogène », mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université de Québec à Montréal, aout 2016.

[14] DALLA FRANCESCA Kevin, « Exfoliation du graphène par voie liquide en vue d'application aux contacts électriques », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, juillet 2016.

[15] Kevin Dalla Francesca, « Exfoliation du graphène par voie liquide en vue d'une application aux contacts électriques », Chimie inorganique, Université Paris Saclay (COMUE), 2016.

[16] MELE David, « Développement de dispositifs a base de graphène pour des applications hautes fréquences », Thèse de doctorat, Université de Lille 1, Mai 2014.

[17] POUMIROL Jean-Marie, « Etude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétique intenses », Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, 2011.

[18] DHAHRI Abdelwaheb, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2017.

[19] Yifan Guo F.P., «Intercalation Polymerization Approach for Preparing Graphene/Polymer Composites», Journal of National library of medicine, 2018.

[20] Chaudhery Mustansar Hussain, Sabu Thomas, « Polymer and Ceramic Nanotechnology », Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology, 2019.

[21] Sreerag Gopi, Sabu Thoma, Anitha Pius, «Chitin and Chitosan Preparation and Properties», Handbook of chitin and chitosan, Volume 1, 2020.

[22] AMRANE Safa, ALLOUANI Safa, « Etude rhéologique et caractérisation de solutions de biopolymères : Application au chitosane et Chitosane / Gélatine », mémoire de master II, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2021.

[23] DJELAD Amal, « Préparation des matériaux composites chitosane-zeolithes. Application dans l'adsorption du cuivre », Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2011.

[24] DURAND Valentin, VERGINI Thomas, « Le chitosane – un biopolymère d'avenir pour les papiers antimicrobiens ? Cas des emballages », mémoire d'ingénieur, 2010.

[25] BOUFAS Samira, « Etude des fluides à rhéologie complexe : Cas des bio-polymères à base de Chitosane/ Cellulose/ Alginate », Thèse de doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, October 2021.

[26] BOUDOUAIA Nacer, « Modification, caractérisation et valorisation d'un matériau d'origine naturelle le chitosane pour la dépollution des eaux », Thèse de doctorat, Université djillali liabes Sidi bel abbes, Mai 2020.

[27] ISLEM Younes, MARGUERITE Rinaude, « Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications », Nationale library of medecin, Mars 2015.

[28] <https://www.hielscher.com/ultrasonic-deacetylation-of-chitin-to-chitosan.htm> consulté le 09 avril 2022.

[29] AMROUN Dyhia, TAHAROUNT Kahina, « Production et utilisation des chitosane dans les procédés de coagulation-floculation », Mémoire de master, Université Mouloud mammeri, Tizi Ouzou, 2011.

[30] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chitosane> consulter le 12 avril 2022.

- [31] HASSAINIA Abdelghani, « Obtention du biopolymère « CHITINE » a partir du champignon « AGARICUS BISPORUS » : extraction et caractérisation»,Thèse de Doctorat, Université le 08 mai 1945 Guelma, 2018.
- [32] JARROUX Nathalie, « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications », Technique de l'ingénieur, 2018.
- [33] Doench I, Ahn Tran T, David L, Montembault A, Viguié E, Gorzelanny C, Sudre G, Cachon T, Louback-Mohamed M, Horbelt N, et al, « Cellulose Nanofiber-Reinforced Chitosan Hydrogel Composites for Intervertebral Disc Tissue Repair », *Biomimetics* 2019, 4, 19.
- [34] Pasela B.R., Castillo A.P., Simon R, Pulido M.T., Mana-ay H, Abiquibil M.R., Montecillo R, Thumanu K, Tumacder D.V., Taaca K.L, « Synthesis and Characterization of Acetic Acid-Doped Polyaniline and Polyaniline–Chitosan Composite », *Biomimetics* 2019, 4, 15.
- [35] Zemskova L, Egorin A, Tokar E, Ivanov V, Bratskaya S, « New Chitosan/Iron Oxide Composites: Fabrication and Application for Removal of Sr²⁺ Radionuclide from Aqueous Solutions », *Biomimetics* 2018, 3, 39.
- [36] Aranaz I, Castro C, Heras A, Acosta N, « On the Ability of Low Molecular Weight Chitosan Enzymatically Depolymerized to Produce and Stabilize Silver Nanoparticles », *Biomimetics* 2018, 3, 21.
- [37] Wang Z, Yan F, Pei H, Yan K, Cui Z, He B, Fang K, Li J, « Environmentally-friendly halloysite nanotubes@chitosan/polyvinyl alcohol/non-woven fabric hybrid membranes with a uniform hierarchical porous structure for air filtration », *J. Membr. Science* 2020, 594, 117445.
- [38] Ganjali M.R., Rezapour M, Faridbod F, Norouzi P, « Chitosan Composites: Preparation and Applications in Removing Water Pollutants », *Handbook of Composites from Renewable Materials*, Vijay Thakur V.K., Thakur M.K., Kessler M.R., Eds, Scrivener Publishing LLC: Beverly, MA, USA, 201, pp. 562–577.
- [39] Cao N, Lyu Q, Li J, Wang Y, Yang B, Szunerits S, Boukherroub R, « Facile synthesis of fluorinated polydopamine/chitosan/reduced graphene oxide composite aerogel for efficient oil/water separation », *Chem Eng J*, 2017 , 326:17–28

[40] Velazquez-Meraz O, Ledezma-Sillas JE, Carreño-Gallardo C, Yang W, Chaudhari NM, Calderon HA, Rusakova I, Hernandez-Robles FC, Herrera-Ramirez JM, « Improvement of physical and mechanical properties on bio-polymer matrix composites using morphed graphene », *Compos Sci Technol*, 2019, 184:107836.

[41] Sreerag Gopi, Sabu Thoma , Anitha Pius, « Composites and nanocomposites from chitin and chitosan, manufacturing and characterizations », *Handbook of chitin and chitosan*, Volume 2, 2020.