

N° d'ordre

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou  
*FACULTE DES SCIENCES*



Science de la matière

**Mémoire de Master**

Option

Chimie de l'Environnement

Thème

Mélange d'extrait d'algue avec le chlorure de cobalt : vers la  
synthèse de nano-objets à base de cobalt

Présenté par :

M : TOUMERT Nazim Mokrane

Soutenu le 29/09/2016 devant les membres du jury composés par :

M. KADRI Aziz	Pr	UMMTO	Président
M <sup>me</sup> . MOUHELLEBI Dalila	MCA	UMMTO	Examinatrice
M <sup>elle</sup> . ALI Oumessad	MAA	UMMTO	Examinatrice
M. MECHOUET Mourad	MCB	UMMTO	Promoteur

2015/2016

# Remerciements

*Ce travail a été mené au laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou UMMTO*

*Je remercie Mr KADRI Aziz professeur à l'UMMTO de m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire et de m'avoir permis d'asseoir mes compétences,*

*J'adresse également mes très sincères remerciements aux membres du jury M<sup>me</sup>. MOUHELLEBI Dalila et M<sup>elle</sup>. ALI Oumessad d'avoir bien voulu participer à l'évaluation de ce travail, particulièrement M<sup>elle</sup>. ALI Oumessad qui s'est déplacé depuis ALGER.*

*J'exprime ma reconnaissance envers Mrs MECHOUET Mourad et DAHOUMANE Si Amar, pour avoir encadré mon mémoire, je tiens à souligner leur disponibilité durant ce travail et les conseils sans faille qu'ils m'ont prodigués pour l'avancement de mes travaux,*

*J'étais honoré par la présence de Mr SAAL Amar, pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche, qui m'a transcendé et m'a permis de travailler sereinement.*

*Mes pensées vont aussi à Mr DEGUICHE Kamel étudiant en fin de cycle et responsable des labos de biologie, pour tout le matériel qu'il nous a procuré et sa bienveillance, et sans qui mon travail ne serait pas aiguisé*

*Deux ingénieurs ont marqué de leurs empreintes mon travail, monsieur MERZOUK Tahar que j'apprécie particulièrement pour sa gentillesse et serviabilité, ainsi que monsieur AMIROUCHE qui s'occupe du MEB, une personne appréciable et réceptive,*

*Lynda et Zina deux doctorantes que j'apprécie vraiment, n'ont pas cessé de me donner du courage tout au long, elles ont toujours été là pour moi dans les moments critiques,*

*Pour finir je remercie tous mes amis surtout ma famille et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.*

# Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me  
sont chers

A la mémoire de mon père qui m'a toujours motivé dans mes  
études

A ma mère, ma tante « mamas » et ma grand-mère

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect et ma considération  
pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et  
mon bien-être.*

A toute ma famille, mon frère, mes sœurs et mes cousins.

A mes chers amis.

A toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie.

A mon promoteur.

A tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

**A**

**Tous ceux qui m'aiment.**

**Tous ceux que j'aime.**

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>4</b>
-----------------------------------	----------

## Chapitre I : étude bibliographique

<b>I- Les nanotechnologies et les nanosciences.....</b>	<b>6</b>
I-1 Les nanomatériaux.....	6
I-1.2 Les matériaux nanostructurés.....	6
I-1.3 Les nano-objets.....	6
I-2 Les processus de synthèse de nano-objets.....	6
a) descendant (Top-down).....	7
b) ascendant (Bottom-up).....	7
I-2.1 Inconvénients des méthodes physiques et chimiques.....	7
I-2.2 Synthèse biologique (biosynthèse).....	7
I-3 Caractérisation des nano-objets .....	8
I-3-1 La diffraction des rayons X(DRX).....	8
I-3-2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	8
I-3-3 La spectroscopie Infrarouge (IRTF).....	9
I-4 Intérêts des nano-objets.....	9
I-4-1 Intérêts du cobalt et de son oxyde.....	10
I-5 Toxicités des nanomatériaux.....	11
<b>II- Les algues.....</b>	<b>12</b>
II-1 Définition .....	12
II-2 Habitats des macro-algues en milieu aquatique.....	12
II-3 Classification des algues.....	13
II-4 Description et composition chimique de l'Ulva Rigida.....	13

## Chapitre II : étude expérimentale

<b>I- Introduction.....</b>	<b>15</b>
<b>II- Mode opératoire.....</b>	<b>15</b>
II-1 Préparation de l'extrait d'Ulva.....	15
II-2 Préparation de la solution mère de $\text{CoCl}_2$ .....	17
II-3 Paramètres expérimentaux explorés.....	17
<b>III- Mélange 20 ml d'algue + 10ml de sel + 70 ml d'eau distillée.....</b>	<b>18</b>
III-1 Etude colorimétrique.....	18

III-2 Etude par spectroscopie infra-rouge.....	19
<b>IV- Différents mélanges Ulva-CoCl<sub>2</sub>.....</b>	<b>22</b>
IV-1 Etude par colorimétrie des différents mélanges Ulva-CoCl <sub>2</sub> .....	23
IV-2 Etude par IRTF des différents mélanges Ulva-CoCl <sub>2</sub> .....	24
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>30</b>
<b>VI- Etude par pH-métrie des différents mélanges.....</b>	<b>30</b>
<b>VII- Etude Microscope Electronique à Balayage.....</b>	<b>31</b>
<b>VIII- Conclusion générale.....</b>	<b>39</b>

# Liste des figures

## Chapitre I : étude bibliographique

Figure I-1 : Approches Top-down et Bottom-up de fabrication des nanomatériaux.....	7
Figure I- 2 : La zonation des algues marines.....	13
Figure I-3 : Algue Ulva Rigida.....	14
Figure I-4 : Structure polysaccharides d'Ulva.....	14

## Chapitre II : étude expérimentale

Figure II – 1.1 : Rinçage.....	15
Figure II – 1.2 : Séchage.....	15
Figure II – 1.3 : Pesée.....	16
Figure II – 1.4 : Mixage.....	16
Figure II – 1.5 : Filtration.....	17
Figure II – 1.6 : Dispositif expérimental pour faire réagir l'extrait d'algue et le sel de cobalt .....	18
Figure II – 2 : Couleurs du mélange ; 20ml d'algue + 10ml de sel + 70 ml d'eau distillée, avant et après chauffage.....	19
Figure II – 3.1 : Spectre IRTF d'extrait d'algue et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 20ml / 10ml /100.....	20
Figure II – 4 : les différents rapports après traitement thermique + agitation.....	23
Figure II – 3.2 : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 40ml / 10ml /100.....	25
Figure II – 3.3 : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 60ml / 10ml /100.....	26
Figure II – 3.4 : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 80ml / 10ml /100.....	27
Figure II – 3.5 : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange sel de cobalt / Ulva = 100ml /100ml.....	28
Figure II – 5.1 : 20ml d'Ulva /10ml sel de cobalt /70 ml eau.....	34
Figure II – 5.2 : 40ml d'Ulva /10ml sel de cobalt /50 ml eau.....	36
Figure II – 5.3 : 60ml d'Ulva /10ml sel de cobalt /50 ml eau.....	37
Figure II – 5.4 : 80ml d'Ulva +10ml sel de cobalt +10 ml eau.....	38
Figure II – 5.5 :100ml Ulva +100ml sel.....	39

# Liste des tableaux

Tableau I - 1 : applications visées par l'utilisation de nanomatériaux, entreprise concernées et estimation de la production mondiale actuelle (adapté d'après affest, 2006)...	9
Tableau II -1 : Etude par pH-métrie des différents mélanges.....	30

# Introduction générale

## Introduction générale

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques en pleine expansion depuis plusieurs années, tant sur le plan fondamental que pratique, impliquant l'étude et la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes de taille nanométriques, dont la maîtrise des procédés de synthèse constitue un défi majeur de nos jours.

Historiquement, Le développement des nanosciences et nanotechnologies n'étaient possibles que grâce à l'invention de deux instruments permettant d'observer et d'interagir avec la matière à une échelle atomique, le premier est le microscope à effet tunnel qui a été inventé en 1981 et Le second est le microscope à force atomique qui est un dérivé du microscope à effet tunnel. Qui constituent l'un et l'autre une porte d'entrée d'une nouvelle air technologique.

Qu'est-ce que la nanotechnologie ? Il s'agit, de manière fondamentale, de réduire à l'échelle nanométrique la plupart de nos technologies actuelles, en apprivoisant les nombreux changements physiques que cela engendre. La grande majorité des secteurs sont concernés par ces avancées, et les innovations ne cessent de continuer. Cela offre donc des possibilités considérables dans notre avenir, mais aussi des risques potentiels et des dangers non négligeables pour notre société.

Une grande variété de procédés physiques et chimiques a été développée pour la synthèse de ces nanomatériaux notamment métalliques, lesquels nécessitent l'utilisation de produits chimiques toxiques et agressifs comme réducteur et / ou des agents d'enrobage [1], et sur le plan comptable ce sont des procédés onéreux pour cela, la chimie verte, de par son accessibilité et ses vertus constitue un palliatif qui devraient être intégrées dans les nanotechnologies en particulier lorsque les nano-objets sont utilisées, à titre d'exemple, dans des applications médicales comprenant l'imagerie, l'administration de médicaments, la désinfection et la réparation des tissus.

La fabrication de nano-objets en vertu des principes totalement «vert» peut être réalisée via une sélection de systèmes de solvant acceptable par l'environnement avec éco-agents réducteurs et stabilisateur [2]. Par conséquent, les approches biologiques de synthèses de nano-objets ont été proposées comme des alternatives valables aux méthodes physico-chimiques [3].

La plupart des études antérieures utilisent des biomolécules (protéines, acides aminés, des glucides et des sucres), des micro-organismes ou de différentes ressources végétales

phyto-chimiques telles que : (feuilles, fleurs, les graines, les racines et les fruits...) mais aussi des champignons et algues, qui constituent une ressource vitale et un réservoir de production dans un environnement sain pour la synthèse de nano-objets métalliques [4-7].

Dans ce travail de recherche, le choix s'est porté sur la synthèse de nano-objets à base de cobalt, car il est utilisé dans de nombreux domaines d'applications, en ce sens que sa principale utilisation est dans les accumulateurs de type lithium-ion, il pourrait éventuellement se substituer au platine métal rare et cher pour la Production d'hydrogène et/ou la Production d'oxygène par électrolyse de l'eau [8]

En effet, ce présent mémoire, faut-il le rappeler, recourt à l'utilisation d'un procédé dit biologique, une alternative « verte » supplantant les procédés physiques et chimiques, en vue de bio-synthétiser des nano-objets à base de cobalt moyennant un extrait d'algue verte appelée « *Ulva Rigida* » qui est une source biologiquement riche et active et ayant un pouvoir de synthèse par ses oxydes sulfatés, contenus dans les polysaccharides dont de nombreuses recherches ont été publiées .

Le présent manuscrit comporte deux chapitres, le premier se porte sur l'étude bibliographique, le second sera consacré à la préparation des deux réactifs, l'extrait d'algue et le chlorure de cobalt bivalent à une concentration  $10^{-1}$ M tout en adoptant un protocole expérimental, et les résultats obtenus sont également présentés et discutés.

## **I- Les nanotechnologies et les nanosciences**

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences, dont le but est d'étudier et comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

### **I-1 Les nanomatériaux**

D'après la plus récente définition, un nanomatériau est un composé dont au moins une propriété physique est à l'échelle nanométrique. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

#### **I-1.2 Les matériaux nanostructurés**

Ils possèdent une structure interne ou de surface organisés à l'échelle nanométrique.

#### **I-1.3 Les nano-objets**

Ce sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

- **les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.)
- **les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure,
- **les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent être utilisés sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

Nous nous sommes fixés comme objectif final d'obtenir de nano-objets à base d'un métal de transition.

### **I-2 Les processus de synthèse de nano-objets**

La synthèse de nanoparticules métalliques est effectuée avec différents procédés physiques et chimiques, dont les principales sont : ablation au laser, pulvérisation, condensation plasma thermique, synthèse d'ions SOLVO-thermique, réduction chimique,

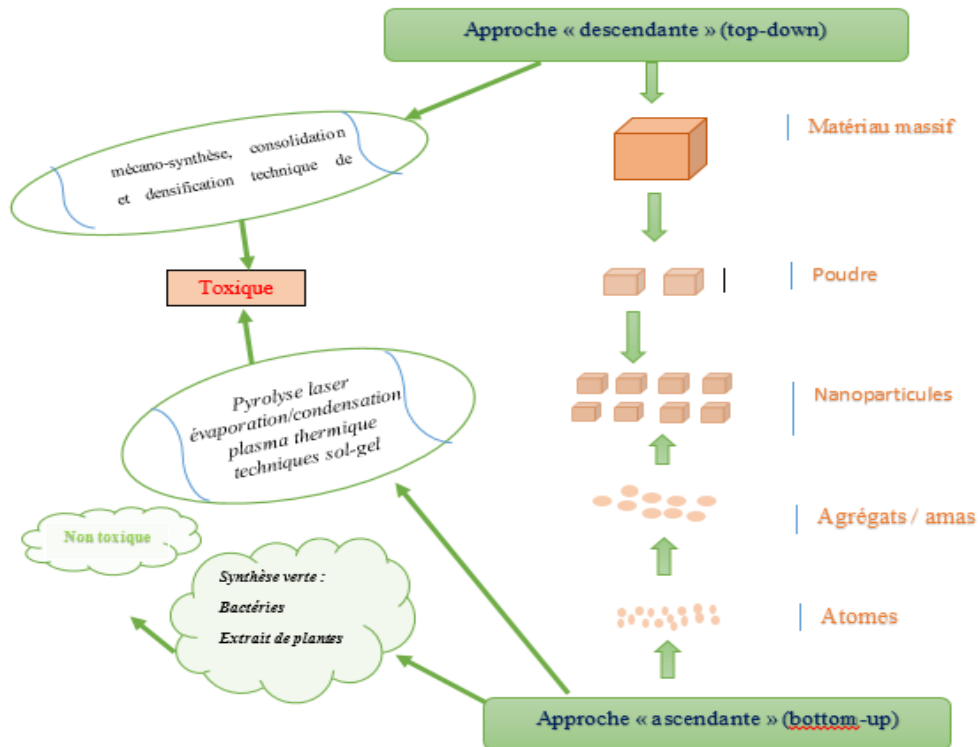
mécano-synthèse et le procédé sol-gel. Fondamentalement, quelle que soit la méthode de synthèse choisie, il existe deux approches différentes (Figure I-1):

**a) descendant (Top-down)**

Consiste à fractionner un matériau massif jusqu'à obtenir la dimension voulue.

**b) ascendant (Bottom-up)**

Assembler la matière atome par atome, pour construire un matériau de dimension souhaitée.



**Figure I-1;** Approches Top-down et Bottom-up de fabrication des nanomatériaux [9]

**I-2.1 Inconvénients des méthodes physiques et chimiques**

Les méthodes citées précédemment sont assez compliquées à mettre en place et elles sont également coûteuses en temps et en argent. Pour palier à ces inconvénients autres approches ont vu le jour durant ces dernières années et notamment dans la synthèse dite biologique ou biosynthèse abordées ci-dessous.

**I-2.2 Synthèse biologique (biosynthèse)**

Elle nécessite moins de travail, bon marché, favorable à l'environnement et adhère totalement aux principes de la chimie verte. A titre d'exemple, la synthèse de nanoparticules de formes et de tailles variées, a été déjà réalisée et ce à partir de divers matériaux biologiques

tels que : la citronnelle [10], les feuilles de thé [11], les champignons, les microorganismes [12,13] les algues [14]. À cet égard, la présente étude a pour but d'utiliser une algue pour obtenir des nano-objets de cobalt ou de son oxyde. Nous allons ultérieurement exposer les algues.

### **I-3 Caractérisation des nano-objets :**

Dans le but de compréhension des propriétés et des caractéristiques des nanomatériaux. Il est donc important de bien mesurer et de caractériser ces matériaux. Les méthodes les plus communément utilisées sont :

#### **I-3-1. La diffraction des rayons X(DRX)**

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour caractériser la matière cristallisée en déterminant les paramètres du réseau des phases cristallines présentes, ainsi que la taille moyenne de leurs cristallites et ce avec l'aide du fichier PCPDFWin (JCPDS Files-ICDD-1997 PCPDFWin - International Center for Diffraction Data).

#### **I-3-2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

Le MEB est une technique d'observation des surfaces, dont l'image 3D est reconstruite à partir de l'analyse des électrons incidents et réémis et captés par différents détecteurs qui sont :

*-L'émission d'électrons secondaires (SE) :* Ce sont des électrons incidents, dont l'image formée par ce signal donnera donc des informations sur la morphologie, la forme et les dimensions des phases solides.

*-Les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron):* Ce détecteur analyse les électrons réémis par l'échantillon. Le contraste de l'image est dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. Par conséquent, les éléments lourds apparaîtront en surbrillance.

En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur d'analyse X, il est possible d'effectuer une analyse qualitative locale ou globale de l'échantillon analysé.

**Remarque :** Pour ce type d'étude, on utilise préférentiellement la microscopie électronique à transmission (MET), car elle présente une meilleure résolution pouvant atteindre 1nm. Cependant, il est difficile à mettre en œuvre.

### I-3-3. La spectroscopie Infrarouge (IRTF)

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon et permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Dans notre cas, cette technique peut nous renseigner sur la réactivité du mélange algue + sel de métal de transition, en mettant en évidence dans le spectre IRTF du mélange, l'apparition ou la disparition de fonctions chimiques. Ce qui suggèrerai une possible obtention de matériau à base de métal de transition, dont est constitué le sel.

**Remarque :** D'autres caractéristiques telles que : la surface spécifique ainsi que la composition chimique des nanoparticules sont déterminées par des techniques d'analyse élémentaire. Enfin, l'étude du comportement des nanoparticules en solution se fera par zétamétrie (mesure de charges de surface).

### I-4 Intérêts des nano-objets

Ce type de matériaux est exploité dans différents domaines avec des applications qui ont vues le jour, dont les plus importantes sont listées dans le (**tableau I-1**)

Secteurs	Applications visées	Fabricants-utilisateurs	Production (2010)
<i>Agro-alimentaire</i>	Revêtement imperméable. Membranes pour le traitement de liquides alimentaires. Marquage pour traçabilité	Laiteries, vins	
<i>Automobile</i>	Catalyseur pour chimie sélective. Pneu vert, pot catalytique. Vitrage autonettoyant, hydrophobe, athermique	Rhodia, Michelin, Saint-Gobain, Hutchinson, Renault, Arcelor	Oxyde de Ce, Ti, nanotube de C
<i>Chimie</i>	Catalyseur pour chimie sélective. Photocatalyseur pour production de H <sub>2</sub>	Rhodia, Arkéma	
<i>Cosmétiques</i>	Anti-UV, anti-vieillessement Antibactérien	L'Oréal, BASF, DGTec	Oxydes de Ti, Zn, Fe 10 <sup>3</sup> t/an
<i>Electronique</i>	Matériau isolant. Polissage de wafers et disques durs. Polymère nanostructuré pour électronique souple	Alliance, Croles, Baikowski, Arkéma, iNanov	Nanotube de C. Oxyde de Ti, Zn, Fe, Ce 10 <sup>2</sup> t/an
<i>Energie</i>	Pile à combustible,	Toshiba, Arkéma,	

	éclairage à basse consommation. Allègement de structure pour éolien. Cristaux photoniques pour panneaux solaire.	DGTec, Kodak, Philips	
<b>Environnement</b>	Traitement de pollutions. Traitement de l'eau potable.	Orelis TAMI, Suez	Fe <sup>0</sup> oxydes d'Al , Fe 10 <sup>2</sup> t/an
<b>Santé, pharmacie</b>	Délivrance ciblée de médicaments. Réparation et implants	Arkéma, biometrix, DGTec	nC60, quantum dots, oxyde de Fe 1 t/an
<b>Textile, habillement</b>	Antibactérien, retard au feu, filtres UV et IR. Tissu infroissable et antisalissure	DGTec, Rhodia, Nano-TEX	

**Tableau I-1:** applications visées par l'utilisation de nanomatériaux, entreprise concernées et estimation de la production mondiale actuelle (adapté d'après affest, 2006)

Dans ce travail nous nous sommes intéressés au cobalt pour les applications potentielles dont il fait l'objet dans plusieurs domaines.

#### I-4-1 Intérêts du cobalt et de son oxyde

Le cobalt est un métal très dur doté de propriétés magnétiques, utilisé notamment dans l'industrie des superalliages (avec le tungstène et le nickel), dans l'industrie céramique mais aussi dans le meulage de prothèses chirurgicales et dentaires. Le cobalt est un oligo-élément ultra-trace indispensable à l'homme dont le rôle biologique est lié à celui de la vitamine B12 mais qui doit être fourni sous forme de vitamine (cyanocobalamine) pour être physiologiquement actif. Certains sels de cobalt sont utilisés comme anti-anémiques en association cobalt-cuivre-manganèse. Sous forme d'EDTA-dicobaltique, c'est un antidote des cyanures.

Par ailleurs, l'utilisation d'oxyde de cobalt touche divers domaines, particulièrement dans des applications catalytiques, de dispositifs électrochromiques ...

En effet, l'oxyde de cobalt est souvent utilisé dans des dispositifs de stockage d'énergie, on y trouve des nanoparticules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ancrées sur du graphène comme source d'éventuelles anodes de batteries au lithium [15] d'autre part, des nanosphères creuses de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont utilisées en tant que détecteur de gaz dans la détection du toluène, de l'acétone, et d'autres vapeurs organiques avec une réponse rapide et une sensibilité élevée à des concentrations très

faibles à basse température. Cela sert à surveiller potentiellement les gaz inflammables et toxiques [16].

### **I. 5 Toxicités des nanomatériaux**

Le danger potentiel provient de leur petite taille, qui facilite leur passage à travers les cellules de l'organisme par les voies respiratoire, cutanée et digestive, puis vers la circulation sanguine et les organes internes. Les nanoparticules pourraient également servir de cheval de Troie pour les autres polluants présents dans l'environnement. Ces risques sur la santé publique restent encore largement méconnus en raison de l'absence d'études épidémiologiques. En ce qui concerne leurs impacts sur l'environnement, ils sont encore moins bien connus.

Cependant quelques études de toxicité ont été réalisées, dont les conclusions sont exposées ci-dessous

- ✚ Dans son rapport intitulé « Évaluation des risques liés aux nanomatériaux » [17] publié en mai 2014, l'Anses a mis en évidence : des effets cancérogènes, retards de croissance, des anomalies ou malformations, des troubles neurologiques, des phénomènes d'immunosuppression, des réactions d'hypersensibilité et d'allergie.
- ✚ De nombreuses études [18] suggèrent que les nanoparticules induisent diverses pathologies : bronchite chronique, fibrose pulmonaire, cancer du poumon, troubles cardio-vasculaires et maladies neurodégénératives.
- ✚ Une étude [19] publiée en 2011, dont les résultats indiquent qu'une exposition chronique à ces nano-objets pourrait entraîner leur accumulation dans le cerveau avec un risque de perturbation de certaines fonctions cérébrales.
- ✚ En ce qui concerne le contact avec la peau (solvants, pesticides, crèmes), l'étude [20] menée sur des souris indique que l'oxyde de titane induirait des dommages au niveau des chromosomes et des ruptures des brins d'ADN, pouvant augmenter les risques de développement d'un cancer.
- ✚ Ces matériaux peuvent aussi entraîner des effets toxiques sur l'environnement avec par exemple un effet antimicrobien lorsqu'ils sont dispersés dans le sol.

## II - Les algues

### II-1 Définition

Les algues appartiennent au règne végétal regroupant un ensemble d'organismes très varié, toutes possèdent de la chlorophylle. Elles vivent en milieu aquatique ou dans des milieux humides. Leur taille varie de moins d'un micromètre (ex ; prochlorococcus) à plusieurs dizaines de mètres (ex ; macrocystis), n'ayant ni feuilles, ni racines, ni vaisseaux, ni fleurs, ni graines, libres ou fixées sur un support. Elles sont uni-ou pluricellulaires et vivent seules ou en colonies et on dénombre plus de 30000 espèces [21].

Elles ne constituent pas un ensemble homogène, et en fonction de la taille, elles sont subdivisées en deux groupes :

- **Les macro-algues:** qui sont toutes des eucaryotes (comportant un noyau, entourée d'une membrane, qui contient leur matériel génétique) issus de trois catégories différentes les chlorophycées (algues vertes), les Rhodophycées (algues rouges) et les phéophycées (algues brunes).
- **Les micro-algues:** elles sont non visibles, qui constituent le phytoplancton. Dans ce groupe, on y trouve des eucaryotes et des procaryotes (dépourvus de noyau) et qui font partie d'un groupe connu sous le nom d'eubactéries, contrairement à d'autres bactéries, elles contiennent de la chlorophylle [22] appelées aussi algues bleues ou cyanobactéries

Dans ce mémoire, notre intérêt s'est porté sur les macro-algues, sur quoi nous nous sommes focalisées dans ce qui suit.

### II-2 Habitats des macro-algues en milieu aquatique

Le contenu en pigments explique la répartition des algues en fonction de la profondeur en milieu aquatique (figure I-2). En effet, chaque type d'algue s'adapte à un biotope particulier, c'est ce qu'on appelle le phénomène de zonation. A titre d'exemple les *algues vertes* en surface, car elles absorbent les radiations rouges peu énergétiques entre 650 et 700nm ne pouvant pas traverser l'eau en profondeur. Alors que, les radiations bleues sont plus énergétiques (400-450nm) pouvant être absorbées par les *algues rouges* qui peuplent donc les eaux les plus profondes.

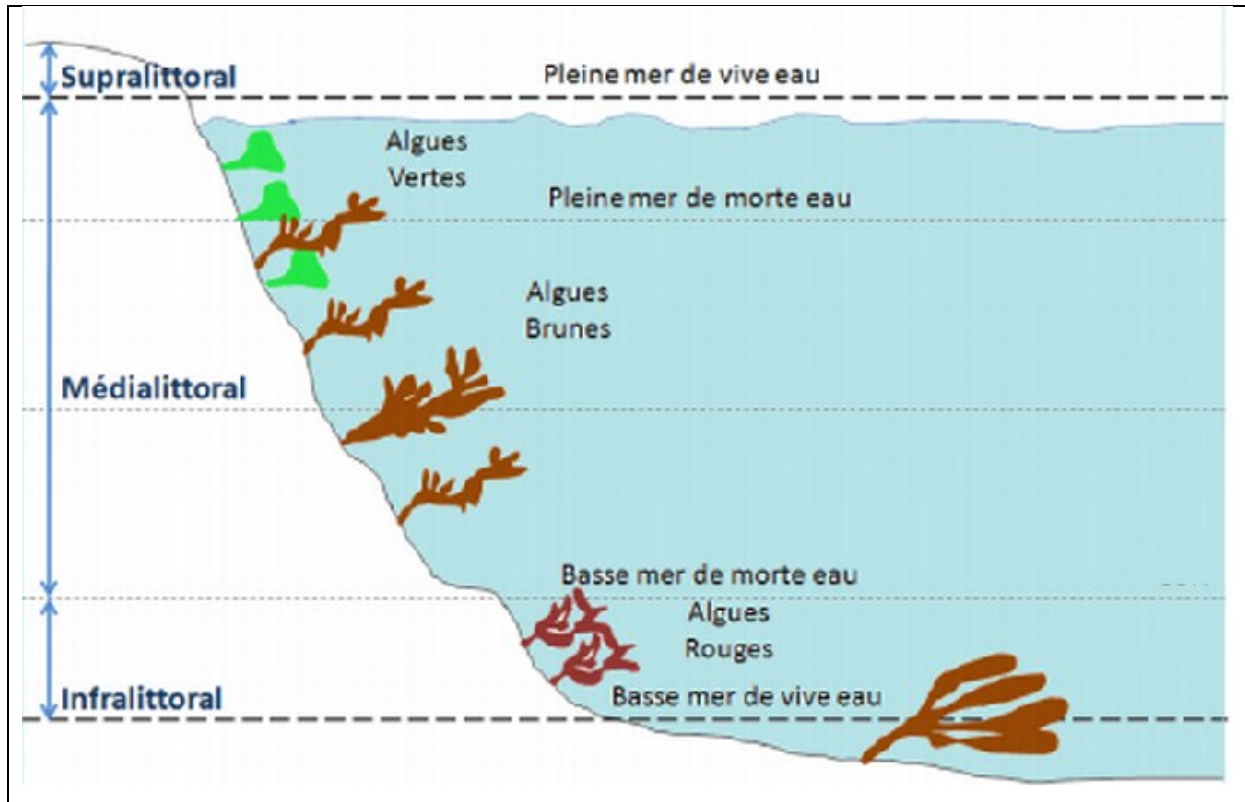


Figure I- 2 : La zonation des algues marines

### II-3 Classification des algues

Plusieurs critères peuvent servir pour classer les algues, rendant cette tâche très complexe [23]. Pour notre part, nous avons retenu le critère relatif à la couleur des plastes des algues, car simple et intuitif et on y distingue quatre groupes; les *algues brunes* (ou *Phéophycées*), les *algues rouges* (ou *Rhodophycées*), les *bleues* (ou *Cyanophycées*) et les *algues vertes* (ou *Chlorophycées*).

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés aux algues vertes et plus précisément à l'*Ulva Rigida* (figure I - 3).

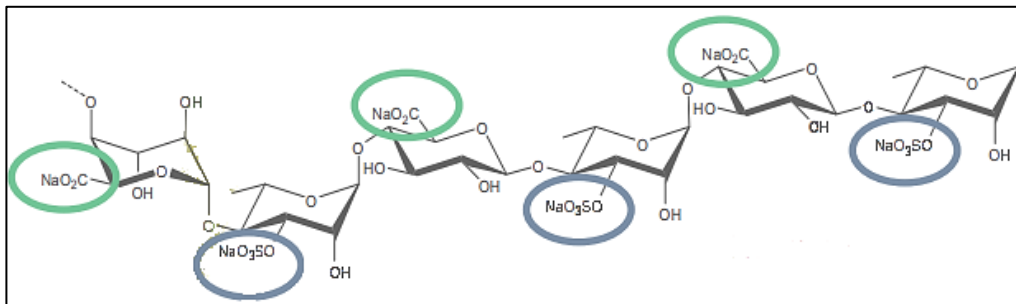
### II-4 Description et composition chimique de l'*Ulva Rigida*

Elle présente des thalles aplatis en lames minces (vert foncé à vert clair). Ces lames sont souples, fixées par un petit disque basal portant de nombreux rhizoïdes (figure I-3)



**Figure I-3:** Algue Ulva Rigida

Par rapport à sa composition chimique, elle contient essentiellement des polysaccharides hydrosolubles de nature anioniques, sulfatés et carboxyles et dont la chaîne principale est constituée de polymères formés par l'enchaînement de glucides [24](figure I-4).



**Figure I-4:** Structure polysaccharides d'Ulva

D'après des auteurs, ce composé serait responsable de la réduction électrochimique [25] de sel de métaux de transition tels que l'argent, l'or [25] pour former le métal correspondant à l'état solide et sous forme de nanoparticules. De plus, il semblerait qu'il stabilise également le matériau formé sous forme de colloïdes. Notre choix s'est porté sur cette algue, car elle est disponible dans le littoral Algérien. De plus, les propriétés citées précédemment des polysaccharides nous intéressent, car il peut nous permettre d'obtenir des nano-objets de cobalt et de son oxyde avec l'Ulva, ce qui constitue l'objectif ultime de notre travail.

Par ailleurs, les polysaccharides sont aussi une source de précurseurs de sucres rares pouvant servir dans la synthèse de produits chimiques fins ou d'agent texturant pour la viscosité de formulations ou la conception de gels thermoréversibles [26] (avec des textures contrôlées avec précision).

## Références bibliographiques

- [1] Kumar V, S. K. Yadav, Chem. Technol. Biotechnol. 2009, 84, 151
- [2] Xie J, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, Y. P. Ting, Small. 2007, 672, 3
- [3] Mohanpuria P, N. K. Rana, S. K. Yadav, J. Nanopart. Res. 2008, 10, 507
- [4] Dahl J. A, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, Chem. Rev. 2007, 107, 2228.
- [5] Kumar V, S. K. Yadav, Chem. Technol. Biotechnol. 2009, 84, 151.
- [6] Mohanpuria P, N. K. Rana, S. K. Yadav, Nanopart Res. 2008, 10, 507.
- [7] Huang J, W. Wang, L. Lin, Q. Li, W. Lin, M. Li, S. Mann, Chem Asian. 2009, 4, 1050.
- [8] Communiqué de Recherche de l'Université Joseph Fourier, Production d'hydrogène : si le cobalt remplaçait le platine. 29-10-2012
- [9] Ouarda F, Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B. Université Sétif 1. 2014.
- [10] Shankar. S, A Ankamwar, B Ahmad, M. Sastry, Nat. Mater. 2004,(3,482), 488.
- [11] Gupta. N, H Singh, P. and Sharma. R. K., Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010, 367, 102-107
- [12] Klaus T, R. Joerger, E. Olsson, C-G. Grangvist, Proc. Natl. Acad. Sci. 1999, P96, 13611-13614.
- [13] Klaus T, R. Joerger, E. Olsson, C-G. Grangvist, Trends Biotechnol. 2001, 19, 15-20.
- [14] Singaravelu G, S. Kumar, V. G, K. Govindaraju..., Coll. Surf. Bio interfaces. 57, 97-101.
- [15] Wu, Z-S. Ren, W. Wen, L. Gao, L. Zhao, J. Chen, Z. Zhou, G. Li, F. Cheng, Hui-Ming. "Graphene Anchored with CoO Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance". ACS Nano. 2010, 3187–3194
- [16] Park J, Shen, X. Wang, Guoxiu. "Solvothermal synthesis and gas-sensing performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres". Sensors and Actuators B: Chemical. March. 2009, 136(2): 494–498.
- [17] <http://www.asef-asso.fr/problematiques-emergentes/l-actuproblematiques-emergentes/2272, les-nanomateriaux-vers-un-renforcement-reglementaire>
- [18] Xia T, Jr-R. Hamilton, J. Bonner, E. Crandall, A. Elder, F. Fazlollahi, T. Girtsman, K. Kim, S. Mitra, S. Addo Ntim, G. Orr, M. Tagmount, AJ. Taylor, D. Telesca, A. Tolic, Vulpe, AJ. Walker, X. Wang, FA. Witzmann, N. Wu, Y. Xie, Interlaboratory Evaluation

## Chapitre I : étude bibliographique

of in Vitro Cytotoxicity and Inflammatory Responses to Engineered Nanomaterials: The NIEHS NanoGo Consortium. Environ Health Perspect. 2013.

- [19] Brun E, M. Carrière, A. Mabondzo, In vitro evidence of dysregulation of blood-brain barrier function after acute and repeated/long-term exposure to TiO<sub>2</sub> nanoparticles., Biomaterials. 2012, 33(3):886-96.
- [20] Trouiller B, R. Reliene, A. Westbrook, P. Solaimani, RH. Schiestl, Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice. Cancer Res. 2009, 15,69(22):8784-9.
- [21] Floc'h J.-Y, V. Leclerc, Les secrets Des algues. 2010.
- [22] Scott, N., Les algues, les cyanobactéries et la qualité de l'eau ARAP mars. 2002, 4.
- [23] Reviers B, L. Blondel, C. Martin, Biologie et phylogénie des algues. Tome 1, Belin Sup Sciences. 2002
- [24] Léna, G. Ulva Armoricana, Collège Charles le Goffic Lannion-académie Rennes. 2012, p6
- [25] B. Liu, J. Xie, J. Y. Lee, Y. P Ting, J. Paul Chen Optimization of High-Yield Biological Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanoplates, J. Phys. Chem. 2005, 109,15256-15263
- [26] Benvegnu T, Les Polysaccharides d'Algues comme Nouvelle Source pour la Chimie Verte. 2014

# Chapitre II :

## Etude expérimentale

## I-Introduction :

Dans le présent travail, nous nous sommes fixé comme objectif l'obtention de nano-objets d'oxyde de cobalt. Pour cela, on a mélangé un extrait d'*Ulva Rigida* avec un sel de cobalt bivalent ( $\text{CoCl}_2$ ). Cependant, ce type d'algue n'a jamais été utilisé dans ce type d'approche. De même que, la bio-synthèse de nano-objets à base de cobalt, n'a jamais été tentée. Par conséquent, ce travail est novateur et il s'agit, donc, pour nous comme première approche, de mettre en évidence s'il y a oui ou non une réaction entre ces deux réactifs ? Plus concrètement, on a préparé l'extrait d'algue en adoptant un protocole expérimental, que nous allons décrire ultérieurement. Par la suite, on a préparé un mélange des deux réactifs (extrait d'algue + sel de cobalt), lequel a été caractérisé par colorimétrie et spectroscopie infra-rouge et pH-métrie. Les conditions expérimentales de température, d'agitation et de temps d'agitation ont été maintenues constantes. Dans le cas, où il y a réaction entre ces deux réactifs, on va par la suite essayer de mettre en évidence si cela s'accompagne par la formation d'un matériau à base de cobalt? Si oui? Quelle est sa morphologie, sa structure et sa taille moyenne.

Avant d'exposer les résultats obtenus, on va initialement vous présenter le mode opératoire adopté pour préparer l'extrait d'*Ulva*.

## II- Mode opératoire

### II-1 Préparation de l'extrait d'*Ulva*

Notre 1<sup>er</sup> réactif est un extrait à base d'algue appelée *Ulva Rigida*, récoltée au port sis à *Tigzirt*, willaya de Tizi-Ouzou. Cette algue a subi une succession d'étapes suivantes pour obtenir un extrait:



**Rinçage :** Les feuilles sont nettoyées manuellement à l'eau de robinet afin d'enlever tous les épiphytes, suivi d'un lavage à l'eau distillée, jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit égal à celui de l'eau d'ionisée.



**Figure II – 1.1 : Rinçage**



**Séchage :** le séchage se fait dans l'étuve dont la température est bien déterminée.



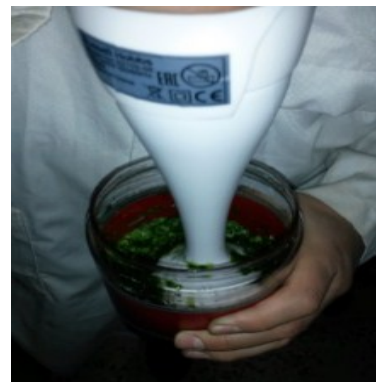
**Figure II – 1.2 : Séchage**



**Pesée et mixage :** 20g d'Ulva Rigida sec ont été introduit dans un bécher contenant 400 ml d'eau distillée par la suite, à l'aide du mixeur domestique, nous avons moulu l'ensemble.

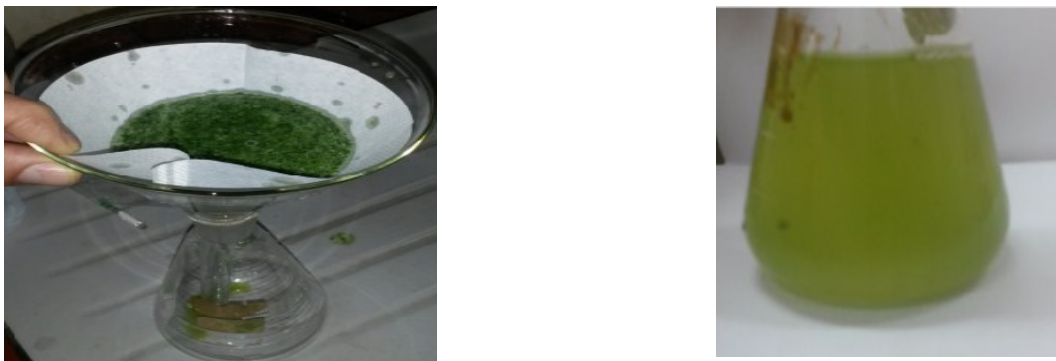


**Figure II – 1.3 : Pesée**



**Figure II – 1.4 : Mixage**

- ✚ **Filtration** : l'extrait obtenu a été filtré en utilisant du papier filtre Whatman n°41. Le filtrat obtenu (Ulva) a été rassemblé dans un erlenmeyer et stocké dans le réfrigérateur à 4°C.



**Figure II – 1.5 : Filtration**

En plus de l'extrait d'algue, nous avons aussi préparé comme suit, le 2<sup>ème</sup> réactif (sel, de cobalt).

### **II-2 Préparation de la solution mère de $\text{CoCl}_2$**

Dans un bécher contenant de l'eau distillée, nous avons dissout la quantité du chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) nécessaire pour avoir une concentration de  $10^{-1}$  Mol/l.

Une fois les deux réactifs préparés et pour se rendre compte de la possibilité de réaction entre eux, nous les avons mis en contact direct dans un bécher. Cependant à ce niveau, il faut choisir les conditions expérimentales, dont je vais explorer ci-dessous.

### **II-3 Paramètres expérimentaux explorés**

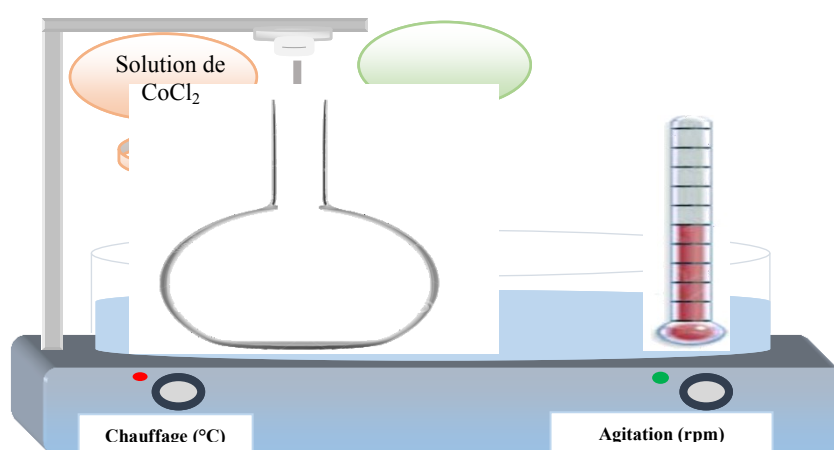
Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent être explorés permettant d'aborder cette biosynthèse tels que; méthode d'extraction, température et durée de chauffage, les proportions des deux réactifs...).

L'approche de ce présent travail est inédite on a donc adopté une seule combinaison de paramètres expérimentaux. Concrètement on a choisi les conditions expérimentales suivantes :

1. un seul protocole d'extraction de l'extrait d'algue (décrit précédemment)
2. réaliser ensuite un mélange algue + chlorure de cobalt bivalent.
3. maintenir le mélange à température constante.
4. maintenir le mélange sous agitation et pendant 1 heure.

### III- Mélange 20 ml d'algue + 10ml de sel + 70 ml d'eau distillée

Ce mélange a été préparé et subit toutes les étapes décrites précédemment en travaillant avec le dispositif expérimental présenté dans la (figure II – 1.6).


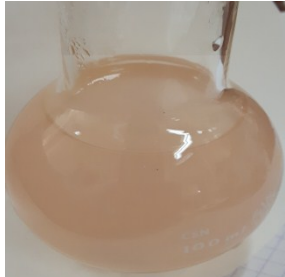


**Figure II – 1.6 :** Dispositif expérimental pour faire réagir l'extrait d'algue et le sel de cobalt

Pour répondre à la question posée précédemment concernant l'existence d'une réaction entre les deux réactifs, on a noté la couleur, avant et après chauffage. Cette approche peut, en effet, nous donner une réponse, certes incomplète, mais pouvant servir d'orientation quant à la suite de notre travail. Les couleurs du mélange ainsi que l'interprétation sont données dans la partie suivante.

#### III-1 Etude colorimétrique

Sur la (figure II – 2), présente les couleurs du mélange 20ml d'algue + 10ml de sel + 70ml d'eau distillée.

Avant chauffage	Après chauffage
	
<p><b>Figure II – 2</b> : Couleurs du mélange : 20ml d’algue + 10ml de sel + 70 ml d’eau distillée, avant et après chauffage</p>	

Avant et après chauffage, notons une coloration rose-claire de la solution. Cependant, celle-ci est légèrement plus claire après chauffage. De plus, les colorations observées restent stables avec le temps, même après des semaines de stockage. Il est donc légitime de penser que l’extrait d’algue peut servir aussi comme stabilisateur d’un éventuel matériau formé, probablement sous forme de colloïdes.

Ces constatations justifient la réalisation d’une étude avec une technique plus valable sur le plan expérimental. Il se trouve qu’on a eu accès à la spectroscopie infra-rouge (IRTF). De plus, celle-ci peut affectivement nous renseigner sur l’apparition et la disparation de bandes correspondant à des fonctions caractéristiques, soit de l’algue utilisée ou bien d’un éventuel matériau formé. Les résultats obtenus avec cette technique sont exposés ci-après.

### III-2 Etude par spectroscopie infra-rouge

On a constaté que le mélange contient un précipité et une phase liquide totalement soluble et seule cette dernière a été analysée par IRTF.

Une fraction du mélange (algue + sel de cobalt) a été introduite dans un appareil infra-rouge (TENSOR 27 BRUKER). Après que, une acquisition entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  a été lancée et le spectre résultant est porté à la (figure II – 3.1) et comparé à celui enregistré pour l’extrait d’algue seul préparé dans les mêmes conditions expérimentales.

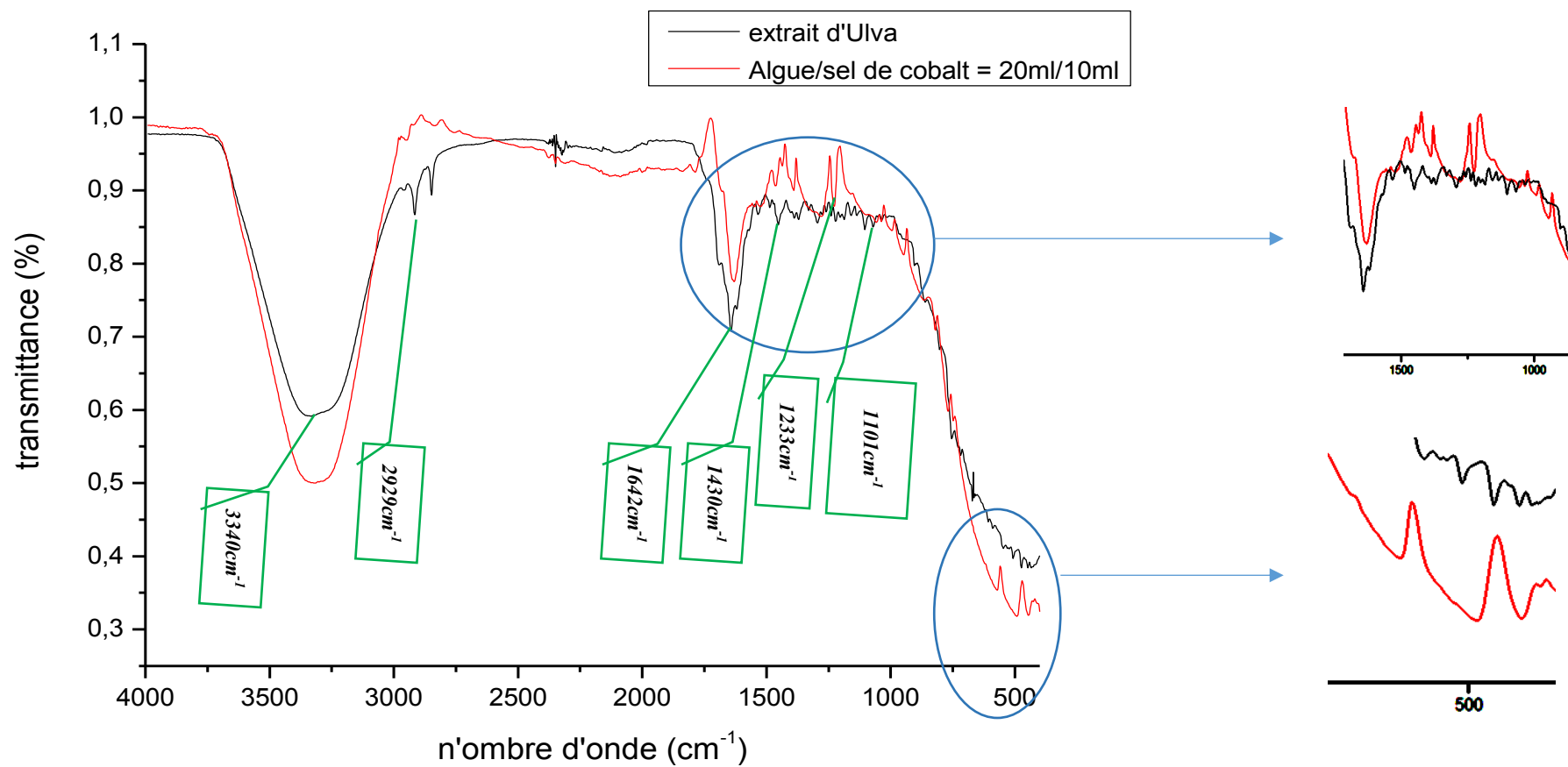


Figure II – 3.1 : Spectre IRTF d'extrait d'algue et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 20ml / 10ml /100

Les spectres tracés sur la (figure II – 3.1) indiquent, une grande complexité des spectres tracés due au nombre important de bandes d'absorption observées correspondant à plusieurs fonctions chimiques existantes au niveau de l'extrait d'algue.

**Remarque :** Notons d'abord qu'il ne s'agit pas ici d'analyser de façon exhaustive toutes les bandes observées sur ces spectres et d'établir les fonctions chimiques correspondantes. En revanche, pour arriver à notre but initial et confirmer la réactivité de l'algue + sel de cobalt et réaffirmer ainsi les résultats de l'étude colorimétrique, on s'est contenté d'extraire les bandes non communes entre le mélange et l'algue (ULVA) seule.

D'après (figure II – 3.1), on a noté que le spectre algue seul n'est pas superposable avec celui du mélange. Mise à part les bandes relatives au sel de cobalt seul, ceci peut indiquer l'existence d'une réaction entre eux et nous avons observé, plus en détail, les bandes et les fonctions chimiques correspondantes suivantes :

#### **Bandes disparues**

- $1233\text{ cm}^{-1}$ , vibration d'élongation asymétrique du groupe sulfate [1] .
- $1101\text{ cm}^{-1}$ , vibration symétrique C–O liée au groupement C–O–So<sub>3</sub> [2] .
- 2929, correspond à C–H
- $1642\text{ cm}^{-1}$ , correspond au carbonyle conjugué  $\text{–C}=\text{O}$  [3]
- $1430\text{ cm}^{-1}$ , vibration d'allongement du C–O appartenant au groupement COOH [4]

Quelques fonctions chimiques disparues appartiennent aux polysaccharides sulfatés, dont la structure est présentée dans le chapitre bibliographie (Figure I-4).

- La disparition de bandes correspondantes aux polysaccharides sulfatés, indique une réaction, entre ces derniers et le chlorure de cobalt, à travers les groupements sulfates. En effet, des études réalisées avec d'autres types d'algues contenant des polysaccharides sulfatés en présence d'un sel de métal et dont le but est d'obtenir un matériau nanométrique à base de métal de transition (exemple Ag [5], Au [6], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[1] ...), suggèrent l'implication directe de ces polymères sulfatés et le cation métallique.

**Bandes apparues à**

- 431 et 502  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées à un oxyde de cobalt [7].

La disparition de bandes relatives aux polysaccharides décrites précédemment, s'accompagne de l'apparition de bandes que nous pouvons attribuer, d'après la littérature [7], à un probable matériau à base d'oxyde de cobalt

***Remarque sur les spectres IRTF***

Lors de cette étude, on a noté une anomalie au niveau du spectre du mélange et plus précisément par rapport à la bande 3340  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration du groupement OH. Par ailleurs, le spectre IRTF obtenu indique l'obtention de l'oxyde de cobalt. Par conséquent, l'hydroxyde (OH) doit participer dans la réaction de synthèse et donc diminué dans le milieu réactionnel, ce qui doit normalement se traduire par une baisse de l'intensité de la bande 3340  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui n'est pas observé sur les spectres IRTF. Ce comportement peut avoir comme origine dans le fait que l'acquisition des spectres IRTF n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions de dilution. Par conséquent, il nous est possible de réaliser une étude quantitative. Ce point sera exploré et discuté ultérieurement.

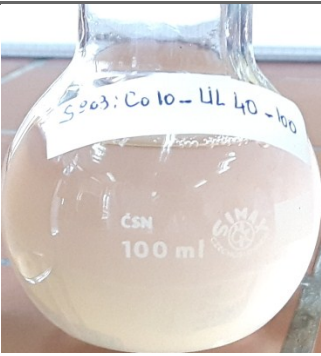

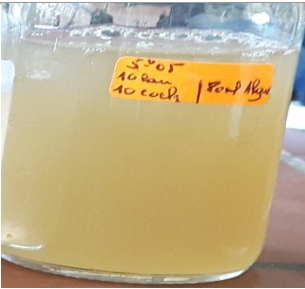
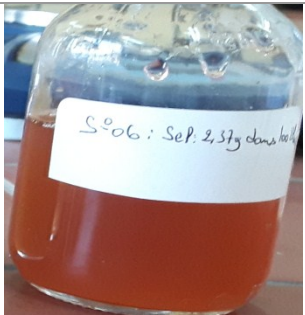
Lors des parties suivantes, on a réalisé une étude comparative, en faisant varier uniquement la proportion de l'algue dans le mélange tout en maintenant les autres paramètres expérimentaux constants (concentration du sel de cobalt constante égale à  $10^{-1}$  M, Température et sous agitation pendant 1 h, ainsi que le dispositif expérimental) et les résultats enregistrés sont présentés ci-dessous.

**IV- Différents mélanges Ulva (extrait d'algue)- $\text{CoCl}_2$**

Nous avons préparé plusieurs mélanges contenant une concentration constante de sel de cobalt égale à  $10^{-1}$  Mol/L (la même que lors de l'étude précédente). Chaque mélange contient une proportion différente d'algue, en pipetant respectivement 40, 60, 80 ml, 100 ml et complété jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée. Notons que pour le dernier mélange, la masse nécessaire de sel de cobalt a été pesée et directement rajoutée dans 100 ml d'extrait d'algue.

**IV-1 Etude par colorimétrie des différents mélanges Ulva-CoCl<sub>2</sub>**

La solution relative à chaque rapport a été reportée dans la (figure II – 4). Ces solutions présentent des similitudes qui ne change pratiquement pas avant chauffage, donc seules les solutions après traitement thermique sont présentées.

Mélanges	Après chauffage
<p><b>40ml d'Ulva +10ml sel+50 ml d'eau</b></p>	
<p><b>60ml d'Ulva +10ml sel+30 ml d'eau</b></p>	
<p><b>80ml d'Ulva +10ml sel+10 ml d'eau</b></p>	
<p><b>Masse du sel dissous dans 100ml d'Ulva</b></p>	

**Figure II – 4:** les différents rapports après traitement thermique + agitation pendant 1h

D'après la (figure II – 4), Il apparaît que quelques solutions contiennent deux phases, solution soluble et un précipité solide.

D'un point de vue teinte, on s'est rendu compte que les solutions présentent des couleurs différentes et dépendent de la proportion de l'algue dans le mélange. En effet, pour un mélange ayant 20 ml d'algue (présenté avant, figure II – 2), la couleur est plutôt rose clair. Cependant, il apparaît (figure II – 4) que plus la proportion d'algue augmente, plus la couleur devient plus foncée. En effet, le mélange passe, successivement, d'une couleur rose un peu foncée, puis vert olive clair, ensuite vert olive plus foncé et enfin une coloration grenat lorsque le mélange contient 100 ml d'algue. De plus, les solutions ainsi obtenues sont toutes stables dans le temps, ceci indique que l'extrait stabilise le(s) probable(s) matériau (x) formé(s).

Comme précédemment, ces colorations sont vraisemblablement dues à la réaction entre les deux réactifs. De plus, il se peut que cette coloration directement corrélée avec la structure, ou la taille d'un éventuel matériau formé.

#### ***IV-2 Etude par IRTF des différents mélanges Ulva-CoCl<sub>2</sub>***

Les résultats IRTF de chaque solution sont reportés sur les figures (II – 3.2 à II – 3.5). Comme précédemment, nous avons seulement analysé la phase liquide par IRTF.

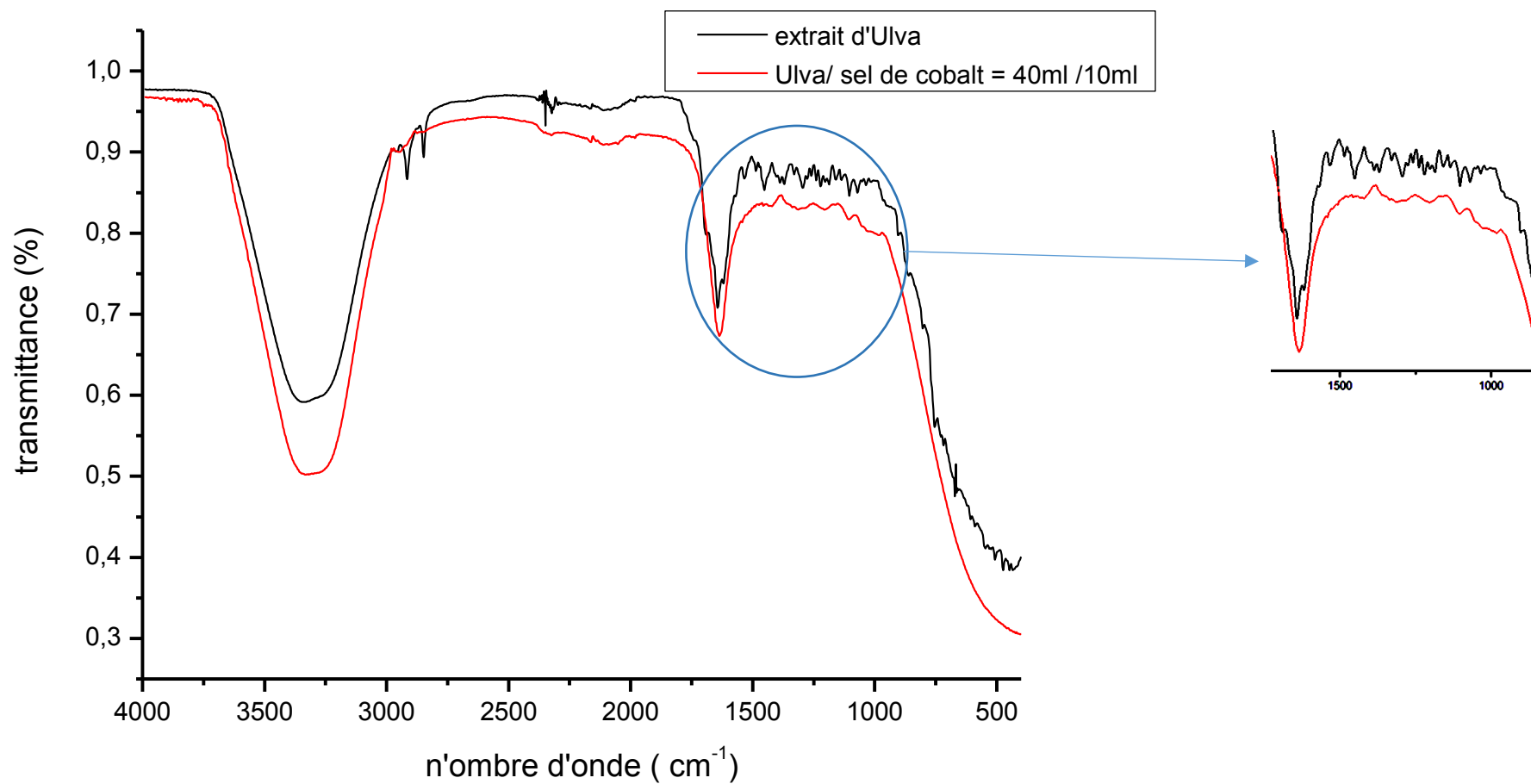
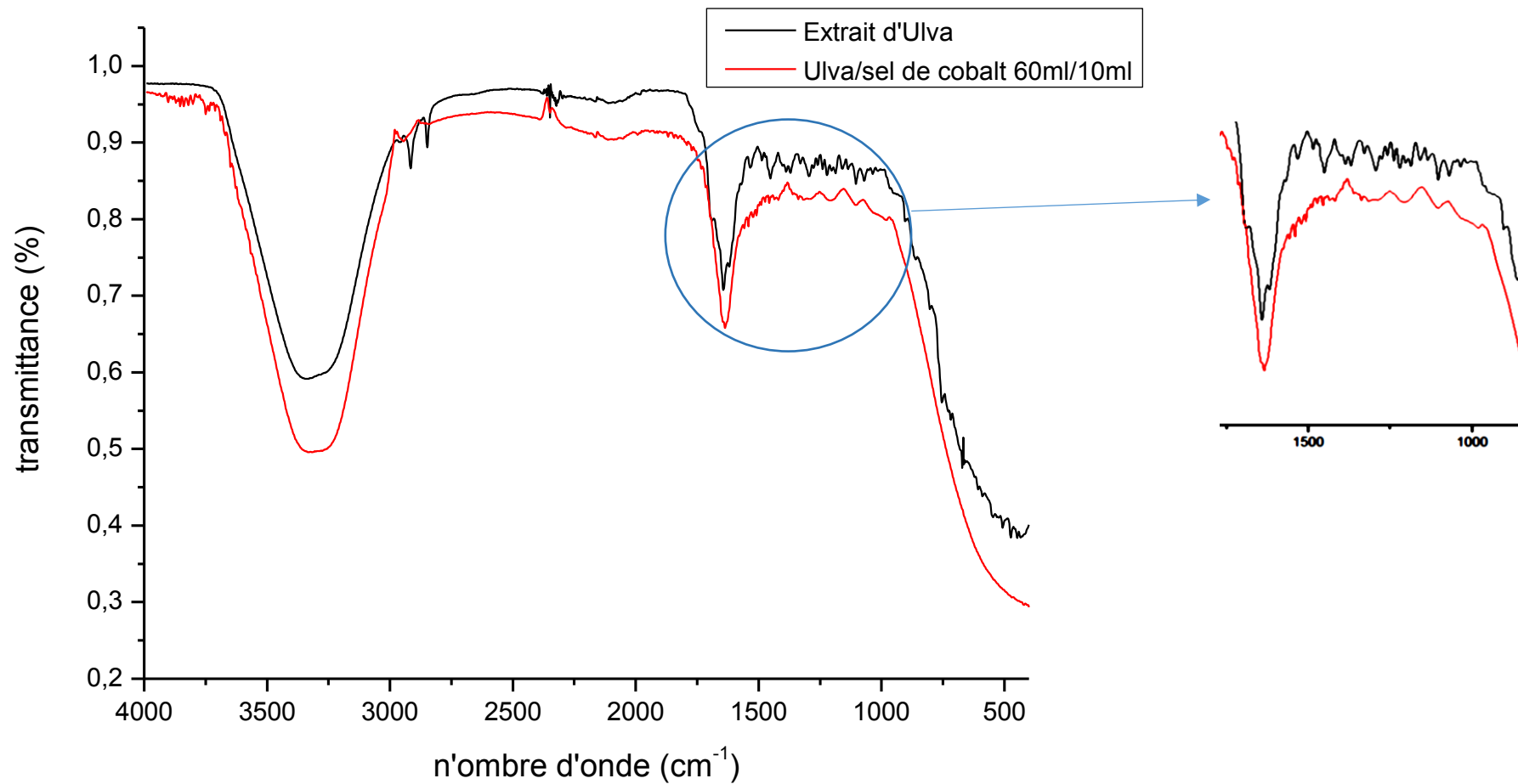


Figure II – 3.2 : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 40ml / 10ml /100



**Figure II – 3.3** : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 60ml / 10ml / 100

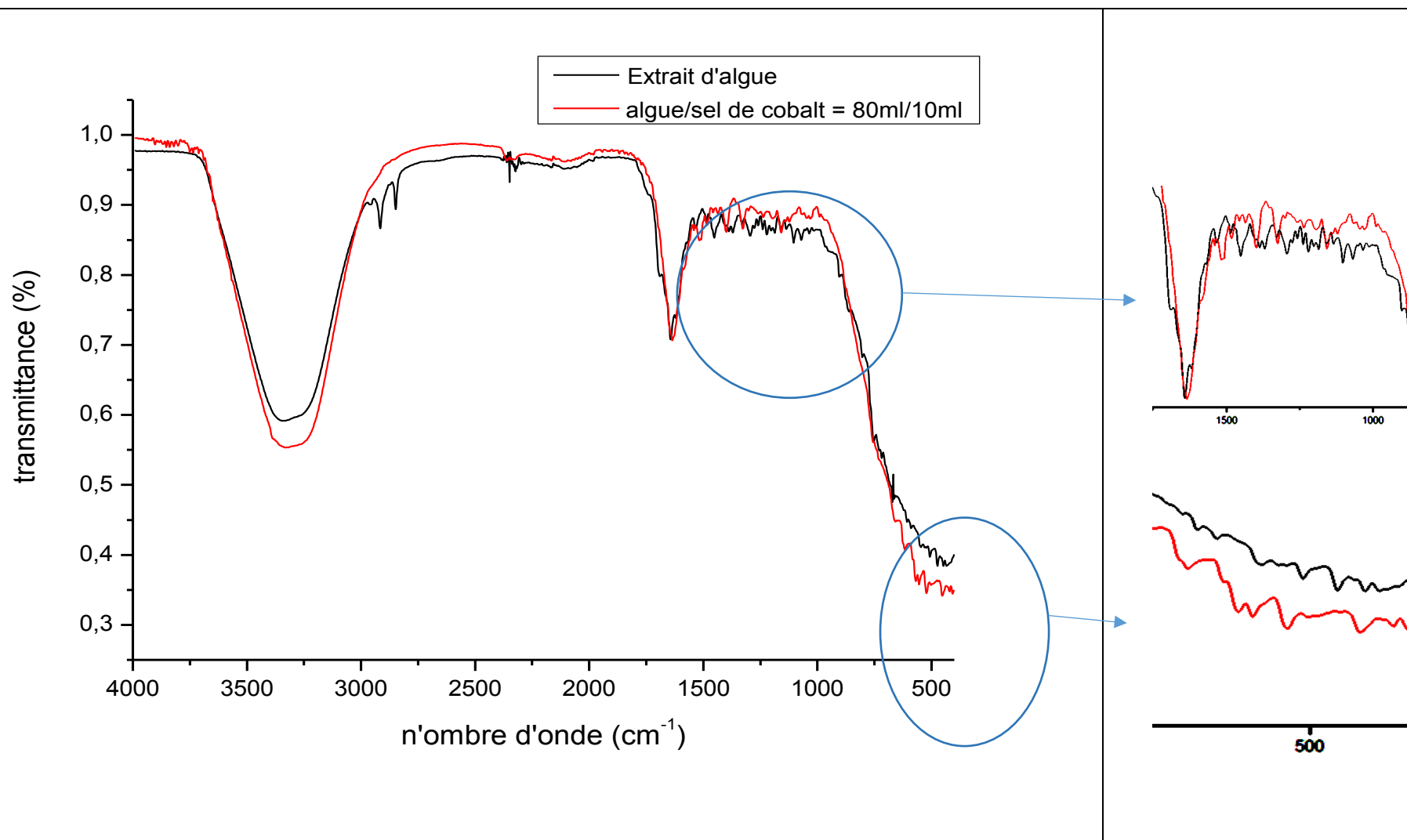
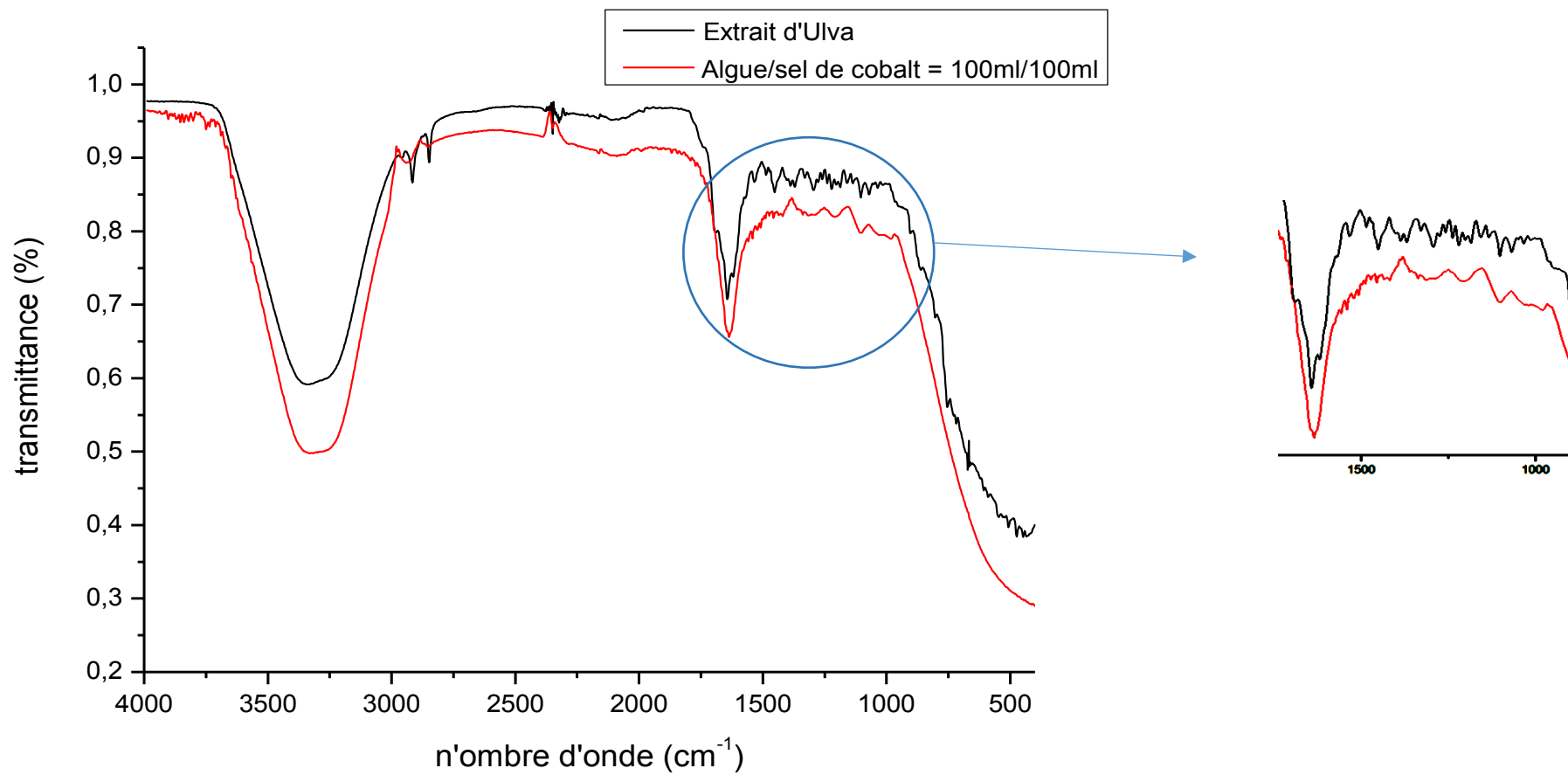


Figure II – 3.4 : Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange d'algue/sel de cobalt / eau = 80ml / 10ml / 100



**Figure II – 3.5 :** Spectre IRTF d'extrait d'Ulva et du mélange sel de cobalt / Ulva = 100ml /100ml

Les spectres IRTF sont comparables et ce quel que soit la proportion de l'algue (40, 60, 80, 100 ml). Ils présentent une grande similitude avec le spectre IRTF précédent (20 ml d'algue) avec les points d'accords et de désaccords suivants :

**+ Points d'accords :**

- disparition des mêmes bandes.
- l'anomalie déjà signalée précédemment par rapport à la bande  $3340\text{ cm}^{-1}$  relative à l'hydroxyde est également observée.
- Décalage de la bande correspondante au pic à  $1642\text{ cm}^{-1}$  et une variation de l'intensité de cette dernière.

**+ Point de désaccord :**

- Les bandes à  $431\text{cm}^{-1}$  et  $501\text{cm}^{-1}$ , n'apparaissent pas pour tous les rapports algue/sel de cobalt suivants: 40, 60, 100ml

## Discussion

Lors de cette étude, il apparaît que les bandes attribuées au groupe sulfate appartenant aux polysaccharides, ont disparues et ce quel que soit le rapport (Ulva/sel), indiquant sa participation dans la réaction entre l'extrait d'algue avec le sel de cobalt. En effet, des études ont montré que les groupes sulfates présentent une forte capacité à synthétiser des nanoparticules [8].de plus, le décalage de la bande à  $1642\text{cm}^{-1}$ , Selon kannan et al [5] est dû à la liaison de  $\text{C}=\text{O}$  avec les nano-objets formés suite à la réaction entre l'extrait d'algue et le sel de cobalt.

Par ailleurs, les bandes attribuées à l'oxyde n'ont pas été observées pour les mélanges comportant 40, 60, 100 ml d'algue, il se peut que la taille moyenne du probable matériau formé n'est pas assez importante par rapport à celui obtenu dans les mélanges comportant une proportion de 20 et 80ml d'extrait d'algue pour pouvoir les observer par IRTF ou bien au fait que les nano-objets formés présentent des phases antiferromagnétiques dont la bande caractéristique à l'oxyde de cobalt se présentera à  $1060\text{cm}^{-1}$ . En effet, Yang Li et al [7], ont mis en évidence une corrélation directe entre la taille moyenne des particules et l'intensité du pic IRTF à  $500\text{cm}^{-1}$  [7]

### V-Conclusion

A la question de savoir si l'extrait d'Ulva et le chlorure de cobalt réagissent dans les conditions expérimentales choisies (température, 1h d'agitation et  $[\text{CoCl}_2]=10^{-1}$  Mol/l) La réponse est affirmative, d'après les études réalisées par colorimétrie et IRTF, et ce quel que soit le rapport algue/ $\text{CoCl}_2$  exploré. De plus, au sein de chaque solution, siège une réaction entre le chlorure de cobalt et les polysaccharides à travers les sulfates contenus dans leur structure, aboutissant vraisemblablement à une solution contenant un matériau à base d'oxyde de cobalt, probablement sous forme de colloïdes stables [9]. De plus, avant et après chauffage, la couleur de chaque mélange ne change que très peu. Cependant, la coloration de la solution de mélange devient de plus en plus foncée, lorsque la proportion de l'algue augmente dans le mélange.

Pour appréhender le rôle des OH dans la formation de l'oxyde de cobalt et tenter d'expliquer l'anomalie décrite précédemment concernant la bande IRTF à  $3340\text{ cm}^{-1}$  relative à l'hydroxyde, on a enregistré la valeur du pH de chaque solution et les résultats sont exposés dans la partie suivante.

### VI-Etude par pH-métrie des différents mélanges

Le Tableau II – 1, contient les valeurs du pH de chaque rapport algue/sel de cobalt avant et après chauffage.

Mélanges Ulva+sel+eau (ml)	pH	
	<i>Avant chauffage + agitation</i>	<i>Après chauffage + agitation</i>
10 Ulva +10 sel+80 eau	6	5,5
20 Ulva +10 sel+70 eau	5,5	6,4
40 Ulva+10sel+50 eau	5,2	6
60Ulva +10 sel+30 eau	5,4	5,9
80Ulva +10 sel+10 eau	5,8	5,9
Masse du sel dissous dans 100ml d'eau	5,4	5

**Tableau II – 1** : Etude par pH-métrie des différents mélanges

D'après le tableau II - 1, le traitement thermique des différentes solutions, induit différentes variations du pH, résumés comme suit :

- 10 et 100 ml d'algue, le pH diminue.
- 20, 40, 60 ml le pH augmente.
- 80 ml pH quasi-constant.

### ***Interprétation***

Précédemment, j'ai émis l'hypothèse selon laquelle l'oxyde de cobalt se forme. Dans ce cas, nous devrions donc observer une diminution du pH après le traitement thermique. Sur le plan expérimental, cela a été effectivement observée avec quelques rapports algue / sel de cobalt. Cependant, pour d'autres mélanges, le pH augmente ou bien stable. Ce comportement anormal, peut être expliqué par la formation d'oxyde de cobalt présentant soit, une stœchiométrie, structure ou morphologie différente. Par conséquent, le probable matériau obtenu présenterait des propriétés photo-catalytiques vis-à-vis de réduction du portons, ce fait augmente le pH du milieu [10 ,11]. Ceci peut, d'un autre ongle de vue, confirmer la formation d'un matériau suit à la réaction entre l'extrait d'algue et le sel de cobalt.

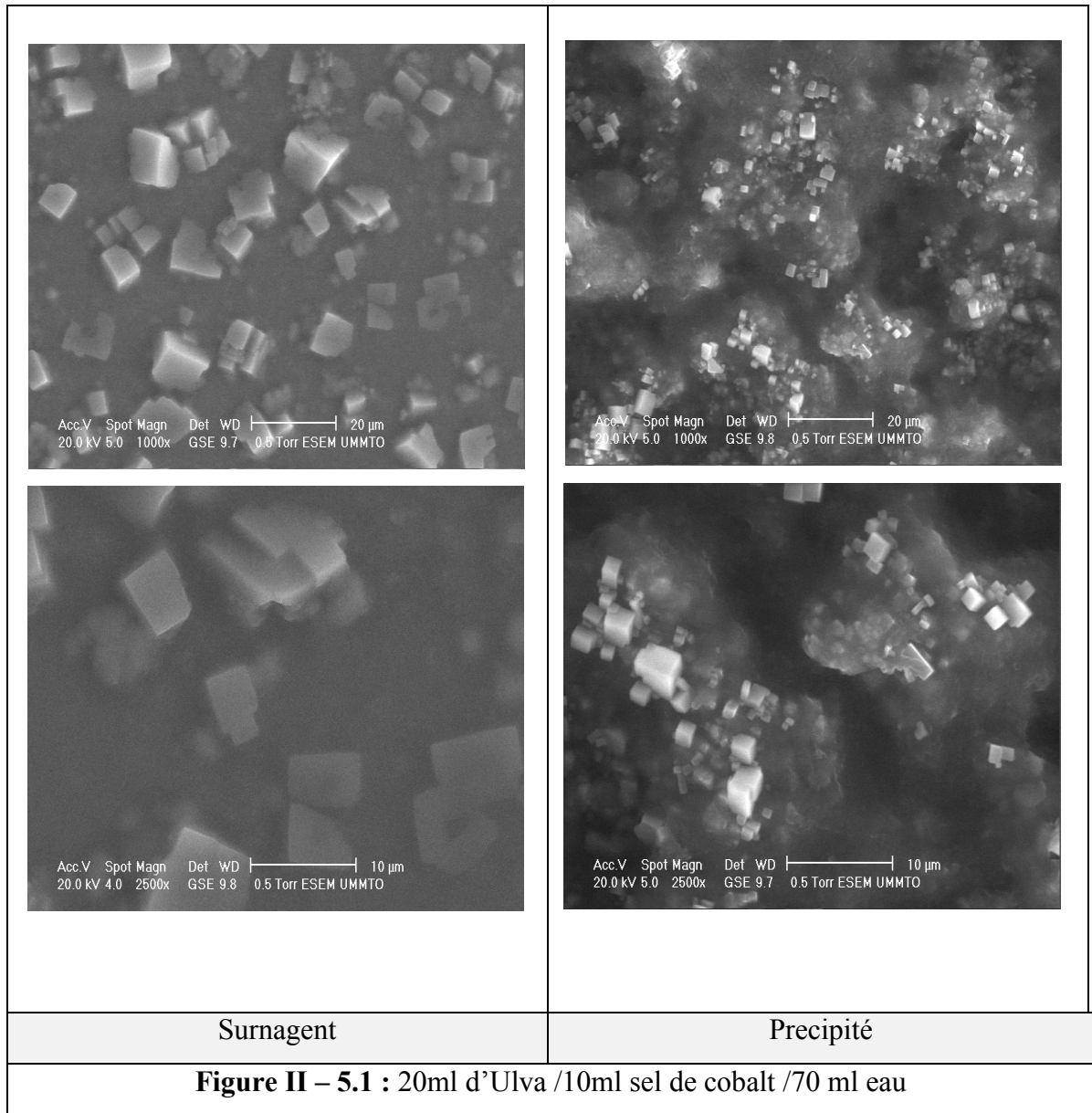
On peut conclure de l'étude par pH-métrie, de l'existence d'une réaction entre l'extrait d'algue et le sel de cobalt, avec probablement la participation des ions hydroxyde. Alors que, l'étude précédente réalisée avec la spectroscopie infra-rouge ne permettait pas de trancher sur cette question.

La formation d'un matériau à base d'oxyde a été suggérée. Cependant, les techniques précédentes sont incapables de donner des informations décisives quant à la formation ou pas d'un produit. Ceci m'incite à utiliser une autre technique d'analyse de surface, telle que le MEB. Avec cette dernière, il sera alors possible de confirmer et de caractériser la structure, la dimension ainsi que la morphologie du matériau si jamais celui-ci s'est formé. De plus, cette technique peut également nous permettre de faire des corrélations entre les spectres IRTF et les résultats de l'étude MEB.

### **VII-Etude Microscope Electronique à Balayage**

Nous avons analysé chaque mélange préparé et les images obtenues sont portées sur les figures suivantes. Contrairement à notre approche précédente, le précipité solide et la phase soluble sont analysés, dans le cas où le mélange présente deux phases distinctes. Ci-dessous sont présentées les images MEB observées.

a) 20ml d'Ulva +10ml sel de cobalt+70 ml d'eau



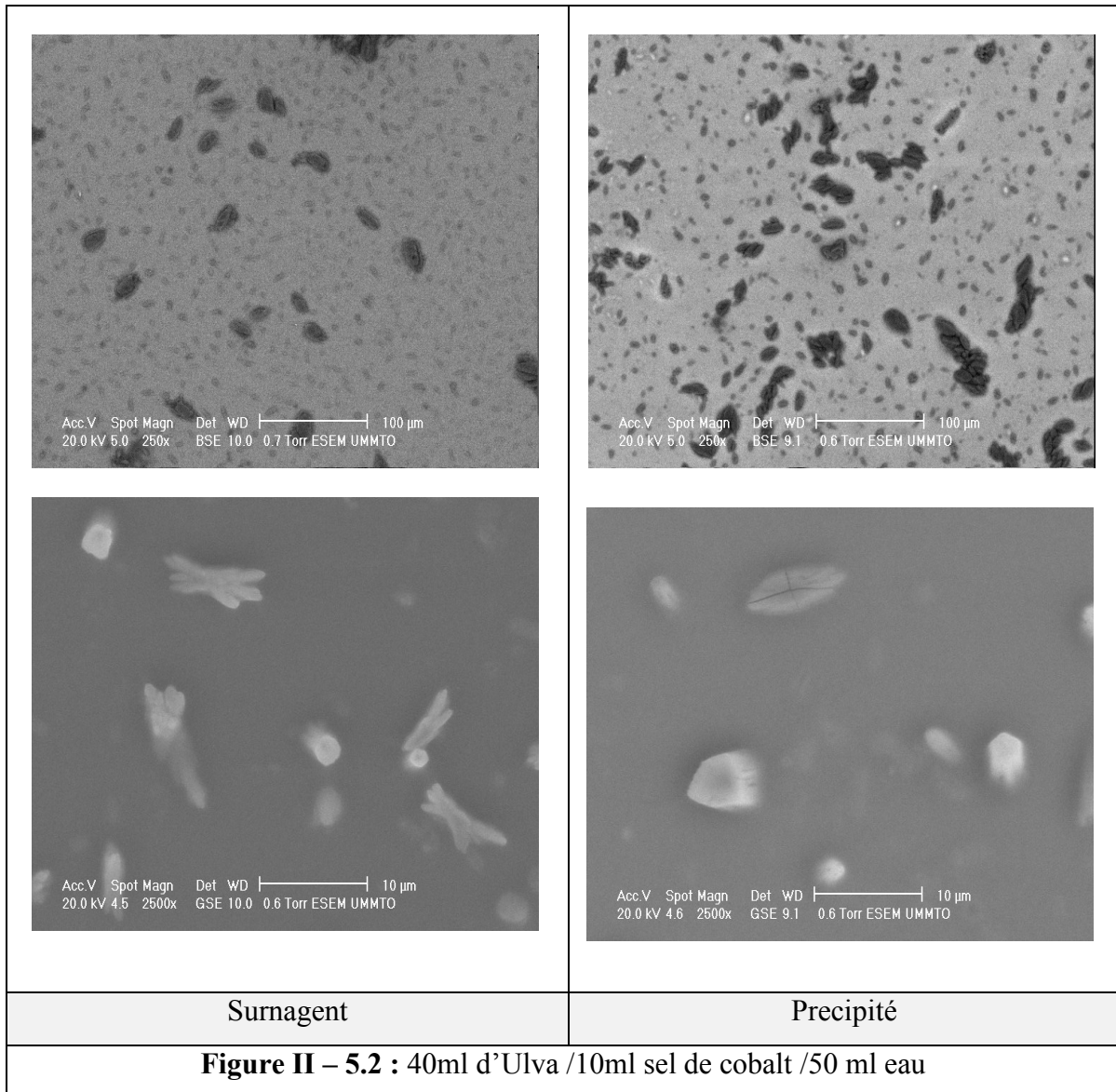
Les images MEB de la figure II – 5.1, indiquent ce qui suit :

-La formation d'un matériau, dont une bonne proportion s'apparentant à des nano-objets. Ces derniers présentent une morphologie homogène et régulière, de forme cubique et de taille plus au moins grande. Ce type de structure n'a jamais été obtenu dans le cadre d'une biosynthèse.

## Chapitre II : Etude expérimentale

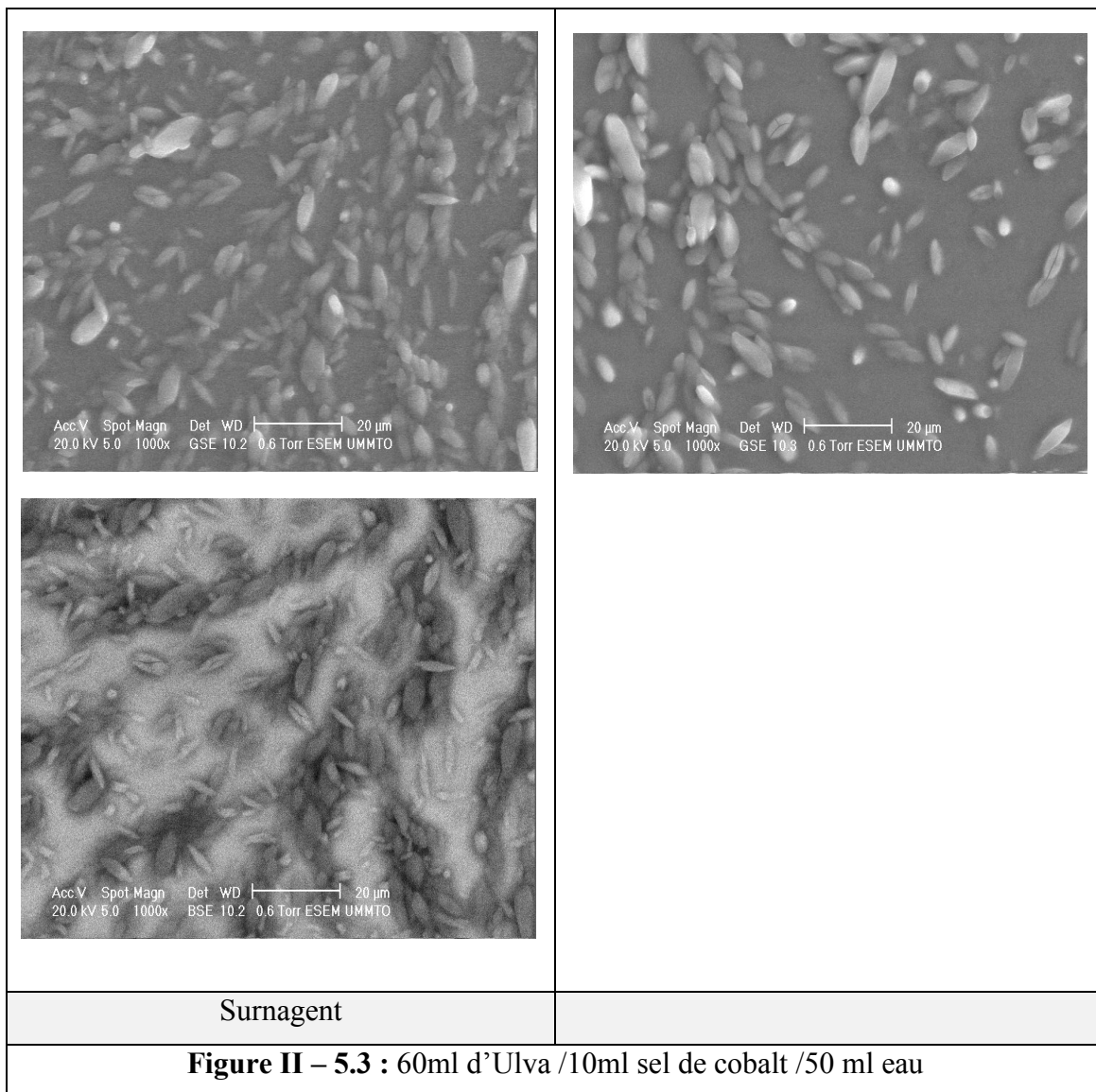
-La taille moyenne des nano-cubes est plus élevée, dans le cas du surnageant. Ceci peut être expliqué par la prolongation de la réaction de croissance de nano-objets, dans le cas où ceux-ci se trouvent dans le surnageant. Tandis que, la réaction de croissance est ralentie par la présence de l'extrait d'algue, qui a tendance à séparer physiquement les nano-objets en croissance et le sel de cobalt.

**b) 40ml d'Ulva +10ml sel de cobalt+50 ml d'eau**



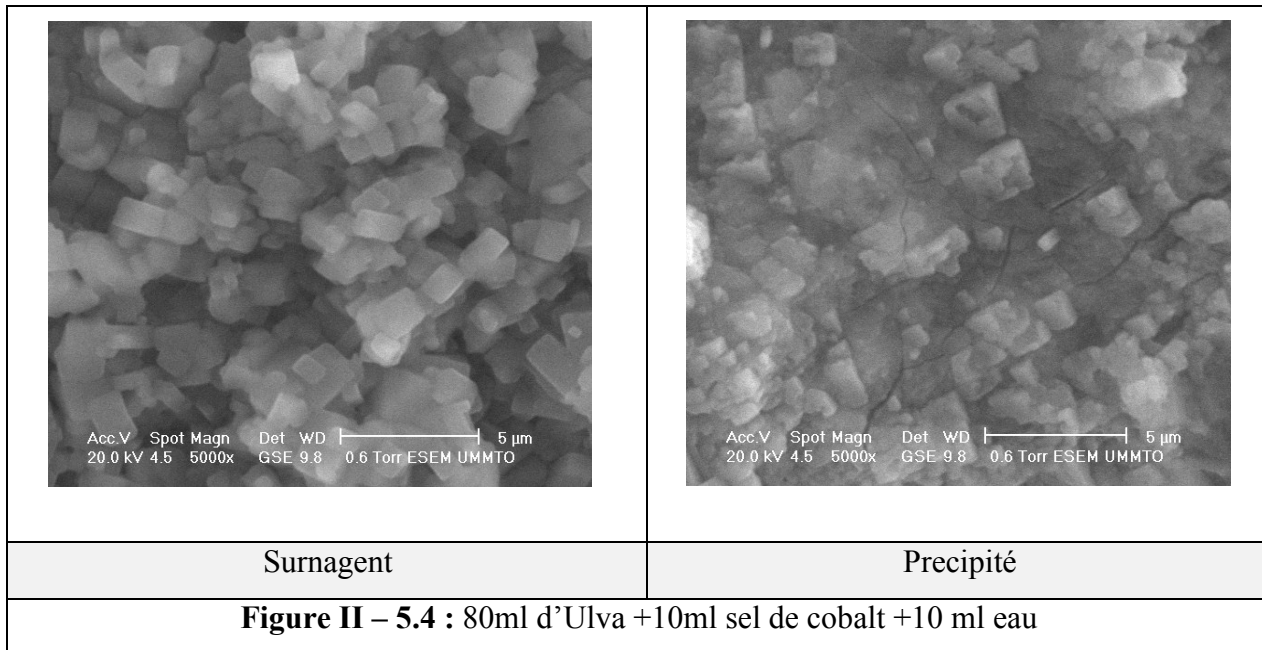
La figure II - 5.2, met en évidence la formation de nano-objets, plus au moins gros, de taille nanométrique et de forme de grains. De plus, les images enregistrées avec le détecteur BSE, indiquent que les particules obtenues sont constituées principalement de composé ayant un numéro atomique élevé, donc à base de cobalt. Comme précédemment, notons la présence d'un film ce qui limite la portée des images MEB enregistrées.

c) 60 ml d'Ulva +10ml sel de cobalt+30 ml d'eau



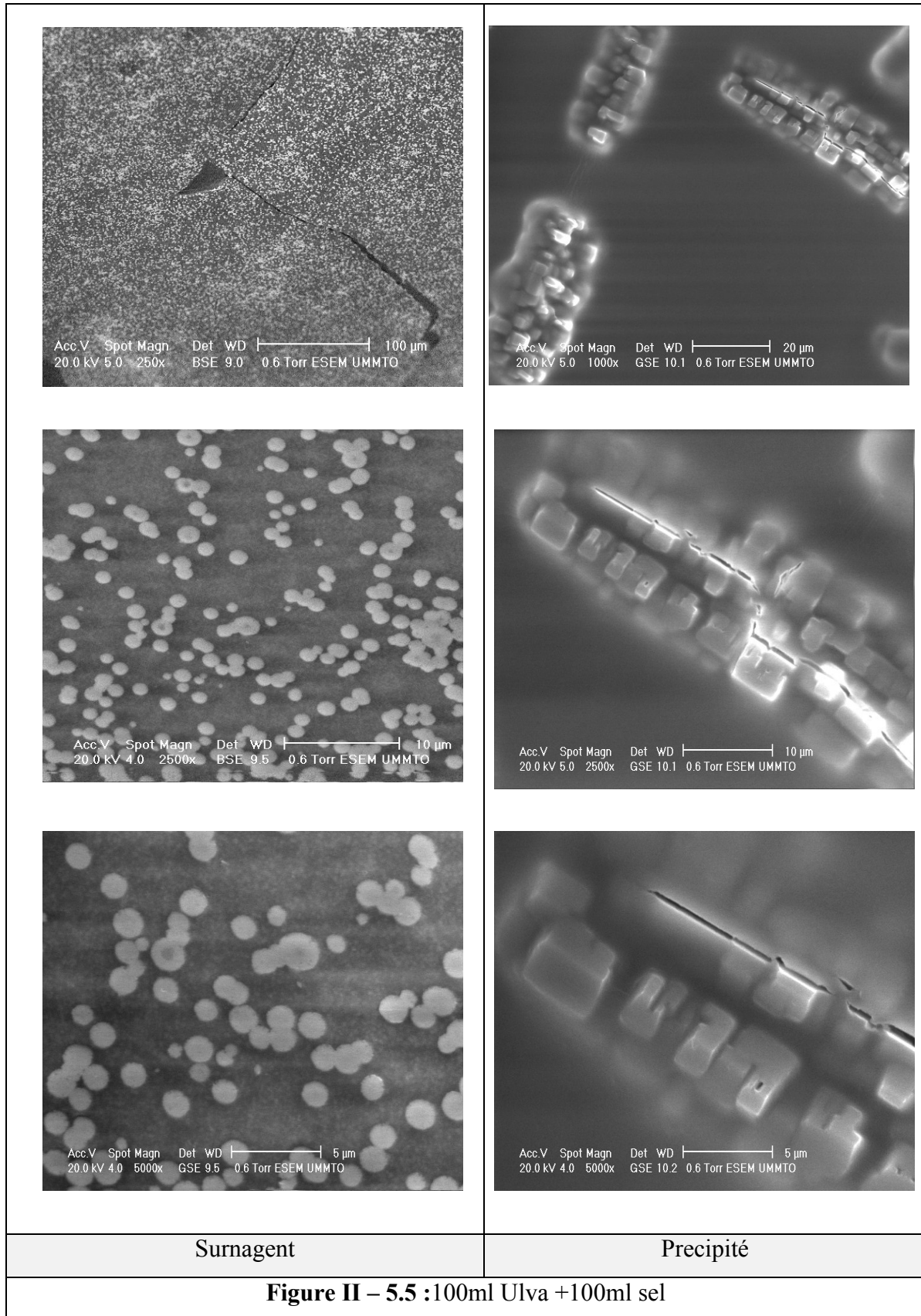
Nous observons sur ces images MEB de la figure II – 5.3, la formation de nano-objets, dont la morphologie est homogène ayant une forme de grains de riz. De plus, les images obtenues avec le détecteur BSE, indiquent deux régions plus au moins claires, contenant du cobalt. Ceci est probablement dû à la présence de nano-objets avec une stœchiométrie différente par rapport au cobalt. En effet, plus les nano-objets contiennent du cobalt, plus ils apparaissent en surbrillance.

**d) 80ml d'Ulva +10ml sel de cobalt+10 ml d'eau**



Nous observons sur ces images de la figure II – 5.4 des particules plus au moins grosses, d'éléments de taille variable de forme cubique qui s'accroissent en agrégats. De plus, comme déjà observé, la taille moyenne des nano-cubes est plus élevée, dans le cas du surnageant.

e) 100ml d'Ulva +100ml sel de cobalt



Pour le dernier mélange, notons la aussi la formation de nano-objets. Cependant, ce matériau présente une structure homogène de forme sphérique, dans le cas du surnageant. Il présente également une structure homogène. Par ailleurs, la forme est plutôt cubique aggloméré dans le cas du précipité. Cette différence n'a pas été observée avec les autres mélanges ayant différente proportion d'algue.

### ***Conclusion :***

La réaction entre l'algue et le sel de cobalt, donne lieu à une phase solide et un autre liquide, contenant des nano-objets, probablement à base de cobalt. Les résultats obtenus indiquent que pour chaque proportion d'algue étudiée, les nano-objets formés présentent tous une morphologie homogène, mais différentes d'un mélange à un autre, voir pour le même mélange, si on compare les nano-objets formés dans la phase solide par rapport à ceux de la phase liquide. Plus en détail, pour 20 et 80 ml d'algue, les deux phases présentent des particules s'apparentant à des cubes et ceux de la phase liquide ont une taille moyenne plus élevée. Tandis que, pour 40, 60 ml d'algue, les structures présentent une forme de grains et ce pour les deux phases. Enfin pour 80 ml, le surnageant contient des nano-sphères, alors que le précipité contient des nano-objets sous forme d'agglomérés de cubes nanométriques.

## VIII- Conclusion générale

Nous avons entrepris dans cette étude afin d'obtenir des nano-objets d'oxyde de cobalt en mélangeant le chlorure de cobalt avec un extrait d'*Ulva Rigida*. Comme ce type d'approche n'a jamais été tentée en utilisant cette algue, de même que la bio-synthèse de nano-objets à base de cobalt nous avons donc, comme premier objectif, essayé de mettre en évidence l'existence d'une réaction entre les deux réactifs. Plus concrètement, j'ai préparé plusieurs mélanges de rapport algue/sel de cobalt, dont les proportions de l'extrait d'algue (20,40 ,60 ,80 et 100ml) et un sel de cobalt à une concentration constante égale à  $10^{-1}$  mol/l. Les solutions ainsi formées ont été chauffées et maintenues sous agitation pendant 1 heure, puis caractérisées avec les techniques de colorimétrie, spectroscopie infra-rouge, pH-métrie, et enfin par microscopie électronique à balayage (MEB).

Il paraît, sans équivoque, que le sel de cobalt réagit avec l'extrait d'algue à travers les oxydes sulfatés appartenant à la structure des polysaccharides avec un mécanisme faisant probablement participer les ions hydroxydes. De plus, le mélange des deux réactifs aboutit à la formation d'une phase solide et une autre liquide. Nous avons mis en évidence la formation de nano-objets à base d'oxyde de cobalt et ce dans le précipité et également dispersés dans la solution de mélange, sous forme de colloïdes probablement stabilisée par la présence de l'extrait d'algue. La morphologie des nano-objets passe par des morphologies homogènes et différentes en augmentant progressivement la proportion de l'algue dans le mélange de synthèse. Dans l'ensemble, la morphologie en nano-cubes, nano-sphère et en ovale, ont été obtenus en maintenant les autres paramètres expérimentaux constants (Température de chauffage, agitation et temps d'agitation pendant 1h).

## *Références bibliographiques*

- [1] Mahdavi. M, F. Namvar, M. Ahmad, B. Mohamad, Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. *Molecules*. 2013, 18 (5), 5954-64.
- [2] Camara.R, S.Fidelis, P.Heterofucans from the brown seaweed *canistrocarpus* ; *cervicornis* with anticoagulant and antioxidant activities. *Mar. Drugs*. 2011, 124–138.
- [3] Hopin, T. Kerin, R. Mazerolle, Phycocolloid chemistry as a taxonomic indicator of phylogeny in the Gigartinales, Rhodophyceae: a review and current developments using Fourier transform infrared diffuse reflectance spectroscopy, *Phycol. Res.* 47, 167-188.
- [4] Veeraperumal. S, P. Palani, R. Rengasamy, Protective effect of *Ulva* from *Ulva lactuca* against experimentally induced fibrosarcoma in wistar rats, *IJCS*. 2012, p7.
- [5] Kannan. R, J. Van Staden, Synthesis of silver nanoparticles using the seaweed *Codium capitatum* P.C. Silva (Chlorophyceae). *South African Journal of Botany*. 2013, p4
- [6] Dipannita. P, K. Anjan, R. Dasgupta, R. Pal, Screening of different algae for green synthesis of gold nanoparticles. *European Journal of Phycology*. 2012, 29.
- [7] Yang. L, Q. Wenlan, F. Qin, H. Fang, V. G. Hadjiev, D. Litvinov, J. Bao, Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2016,p 20
- [8] Venkatpurwar .V, Green synthesis of silver nanoparticles using marine polysaccharide study of in vitro antibacterial activity. *Mater. Lett.* 2011, p 999–1002., 65,.
- [9] Singh. M. K, R. Manikandan, S. Sangeetha, N. Kumaraguru, A.K. Facile green, synthesis of variable metallic gold nanoparticle using *Padina gymnospora*, macroalga. *Appl. Nanosci.* 2013,p 145–151.
- [10] Wai. Y. F, Z. Bin Tan, J. Iris Koh, Proton Electroreduction Catalyzed by Cobaloximes: Functional Models for Hydrogenases, *Polyhedron*. 2015, p.38–43
- [11] Michaela S. B, L. J. Enman, A. Batchellor, S. Zou, S. W. Boettcher, Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles ‘*Chem. Mater.* 2015, 27 (22), p 7549–7558

## Résumé

L'objectif de ce présent travail porte sur l'obtention de nano-objets à base de cobalt en utilisant un extrait d'algue (*Ulva Rigida*), cette approche est par conséquent novatrice, donc comme première approche, nous nous sommes fixés comme objectif de mettre en évidence une éventuelle réaction entre l'extrait d'algue et le chlorure de cobalt bivalent.

Ceci a été effectivement confirmé par les résultats colorimétriques et spectroscopie infrarouge obtenus. Celle-ci révèle l'implication des sulfates de polysaccharides d'algue dans le processus aboutissant à la formation de nano-objets à base d'oxyde de cobalt.

Par ailleurs, l'étude par microscopie électronique à balayage indique la formation de nano-objets à base de cobalt avec des tailles et structures différentes (cubiques, sphériques...)

**Mots clés:** nano-objets d'oxyde de cobalt, *Ulva Rigida*, polysaccharides sulfatés

## Abstract

The aim of the present work focuses on obtaining cobalt-based nano-objects using a seaweed extract (*Ulva Rigida*), this approach is therefore innovative, so as a first approach, we set a goal to highlight a possible reaction between seaweed extract and bivalent cobalt chloride.

This was actually confirmed by the colorimetric results and infrared spectroscopy obtained. This reveals the involvement of seaweed sulphated polysaccharides in the process leading to the formation of nano-objects based on cobalt oxide.

Moreover, the microscopy electron scanning study indicates a formation of cobalt-based nano-objects with different sizes and structures (cubic, spherical ...)

**Keywords:** oxide cobalt nano-objets, *Ulva Rigida*, sulphated polysaccharides