

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU



UMMTO

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT LMD

Spécialité : chimie

Option : Chimie des matériaux et de l'Environnement

Présentée par:

M^{me} HALOUANE Fatima épouse CHEBLI

Elaboration et fonctionnalisation de matériaux hybrides à base
d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules d'oxyde de fer-
Application à l'environnement

Devant le jury d'examen composé de :

M ^r Elias Abdelhamid;	Professeur ; UMMTO, Tizi-Ouzou	Président
M ^{me} Meziane Dalila ;	Professeur; UMMTO, Tizi-Ouzou	Rapporteur
M ^{me} Szunerits Sabine ;	Professeur ; Université de Lille1	Co-rapporteur
M ^{me} Barka-Bouaifel Fatiha;	MCA ; Université de Bejaia	Examinatrice
M ^r Chaouchi Ahcène;	Professeur ; UMMTO, Tizi -Ouzou	Examineur
M ^r Kadouche Slimane ;	MCA ; UMMTO, Tizi-Ouzou	Examineur

Soutenu le 28 /10 / 2018

REMERCIEMENTS

*Ce travail à été réalisé grâce à la bourse doctorale **P.N.E** de mon pays l'état algérien. C'est pour cela que je tiens à remercier les autorités gouvernementales pour cette opportunité.*

*Tous mes remerciements vont **Dr Boukherroub** et tout son équipe **NanoBioInterfaces** qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire et ont mis à ma disposition les outils nécessaires à la réalisation de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements au **Pr Sabine SZUNERITS** qui a Co-encadré ma thèse en France et qui a été toujours prête à partager son savoir et ses qualités de scientifiques.*

*Je remercie **Mr. Elias Abdelhamid, Mme BARKA-BOUAIFEL Fatiha Mr .Chaouchi Ahcene, et Mr.Kadouche Slimane**, d'avoir pris-le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu'il présente en acceptant de faire partie des membres du jury.*

*Je tiens à remercier particulièrement **Pr Dalila Meziane**, qui a accepté de m'encadrer au quotidien, me faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de cette thèse. Aussi, merci pour son écoute, son aide et pour le temps consacré à la correction de ce manuscrit*

*De vifs remerciements et une profonde reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la caractérisation de mes matériaux Je cite : **.Alexandre Baras, Roxana, Jie, Li,Changen Aleksandra ,Łoczechin** .*

*Tous mes remerciements à **Mr Azem,Nacer Mr Tezkratt,said, et Mr Halouane,Mourad** qui m ont accueillis au sein de leur laboratoire .*

Un immense merci a toute ma famille et mes beaux parents pour leur soutien et leurs encouragements. Un merci spécial à maman pour sa tendresse, sa confiance, son soutien et son encouragement.

Je tiens à témoigner ici ma vive reconnaissance à mon mari qui m'a soutenue et encouragée tout le long de la réalisation de cette thèse, Merci beaucoup pour son aide, pour le réconfort qu'il m'a apporté sans relâche.

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père. Pour terminer, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG : Analyse thermogravimétrique

BET : Brunauer Emmett et Teller

CCD : Dispositif à couplage de charge

DO : Densité optique

CFU: Nombre de colonies formées (Colony Forming Unit).

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

EDC : 1-Ethyl-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide

E. coli : Escherichia coli

GO : Oxyde de graphène

IRTF : Infrarouge à transformé de fourrier

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique à Transmission

NHS : N-hydroxysuccinimide

PBS: Phosphate Buffer Saline

PEG: Polyethylene Glycol (PEG: Poly (ethylene glycol)

PEI: Poly (ethyleneimine)

PEGDMA: Poly (ethylene glycol) diméthacrylate

PI : Iodure de propodium

PM: Particules magnétique

PMCS : particules magnétique chitosane

PMND : particules magnétique 2-nitrodopamine

PVDF: Polyfluorure de vinylidène (Polyvinylidene fluoride)

rGO : Oxyde de graphène réduit

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

Rpm: Rotations par minute

STP : Standard température et pression

TEA: Triéthylamine

TEM-HR: Microscopie électronique à transmission à haute résolution

THF: Tétrahydrofurane

UTI: Urinary Tract Infection (infection urinaire).

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 :Structure du bleu de méthylène (BM) ⁴	4
Figure I -2 : Images MEB de quelques formes des cellules bactériennes	5
Figure I-3 : Structure chimique de l'acide teichoïque.....	6
Figure I-4 :Différence entre la paroi d'une bactérie gram-négatif et gram-positif ¹³	6
Figure I- 5 : Structure du graphène vierge et des dérivés (GO et rGO) ⁷³	12
Figure I-6 :Deux approches(ascendante, descendante) de synthèse des nanomatériaux ⁹⁸	15
Figure I- 7 : Structure spinelle inverse d'oxyde de fer.....	16
Figure I-8 : Structure chimique de la cellulose	23
Figure I-9 : Structure chimique du chitosane.	23
Figure I-10 : Structure de l'oxyde de graphène.....	24
Figure I- 11 : La réduction chimique de l'oxyde de graphène par l'hydrate d'hydrazine.....	25
Figure I-12 : Illustration de la synthèse des hydrogels PEGDMA-rGO ¹⁴⁶	27
Figure II-1: Schéma de synthèse de l'hydrogel (PM@Cellulose -rGo PEGDMA) ¹	44
Figure II-2:Schéma de synthèse des nanohybrides rGO-PMND et rGO-PM CS.....	46
Figure II-3 : Schéma de fonctionnalisation de rGO-MPND par le pyrène-PEG.....	48
Figure II-4 : Intégration d'anticorps (anti-FimA) sur pyrène-PEG-rGO/MPND.	49
Figure II-5: photographies des bactéries avant (image A) et après (image B) captage avec différentes nanostructures ; de gauche à droite 1-rGO-MPND ,2-MPND ,3 -rGO-MPCS ,4-MPCS ,5 – E. coli Control).....	52
Figure II-6: Coloration Kit de viabilité bactérienne BacLight SYTO9 / iodure de propidium Vivre / Morte. En vert les cellules viables, en rouge les autres cellules.	53

Figure III-1 Schéma de synthèse de l'hydrogel et son application.	62
Figure III-2: Spectre infrarouge de la cellulose	64
Figure III-3 : Spectres infrarouge des PM@cellulose à différents rapport massique	65
Figure III-4 : Spectre infrarouge des PM@cellulose (avec un rapport massique de 2)	65
Figure III-5 : Spectre global XPS de PM@cellulose	66
Figure III-6: Spectre XPS à haute résolution de la bande (Fe 2p) des PM@cellulose	67
Figure III- 7 : Images MET des particules Fe_3O_4 @ cellulose (à gauche): l'analyse EDS de l'échantillon montrant la composition élémentaire) (à droite) et l'image HRTEM de particules Fe_3O_4 @ cellulose.	68
Figure III- 8 : Photographies montrant la séparation magnétique d'une suspension de particules de Fe_3O_4 @ cellulose (1 mg mL^{-1}).	69
Figure III-9 : Courbes d'aimantation à champ zéro (ZFC) en fonction de température et la courbe d'hystérésis pour les particules Fe_3O_4 et Fe_3O_4 @ cellulose.	70
Figure III- 10 : Schéma de réduction chimique l'oxyde de graphène.....	71
Figure III- 11 : Spectres infrarouges de GO et rGO.....	71
Figure III- 12 : Photographies de pastille de l'hydrogel magnétique - rGO.....	72
Figure III-13 : Spectres UV/VIS; rGO (noir), de PEGDMA hydrogel et l'hydrogel PEGDMA magnétique - rGO	73
Figure III-14 : Spectres Raman de rG, de PEGDMA hydrogel et de PEGDMA magnétique - rGO	73
Figure III-15 : Images MEB de l'hydrogel PEGDMA et l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA).....	74
Figure III-16 : Thermogrammes des particules de PM@cellulose et de l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA).....	75
Figure III- 17 : Structure chimique du Polyéthylèneimine (PEI).	76

Figure III- 18 : Spectre UV de l'hydrogel et de l'hydrogel - PEI.	76
Figure III- 19 : Thermogrammes de l'hydrogel et de l'hydrogel- PEI.	77
Figure IV- 1 : Variation du taux d'adsorption du BM en fonction de temps ($C_0=11\text{mg.L}^{-1}$, pH 7, $T=25^\circ\text{C}$).	82
Figure IV-2 : Variation de taux d'adsorption de BM en fonction de la masse d'hydrogel ($c_0=11\text{mg.mL}^{-1}$.pH 7.t=12h).	83
Figure IV-3 : Taux d'adsorption en fonction de la concentration du BM.	84
Figure VI- 4 : Variation du Taux adsorption du BM en fonction de pH	84
Figure IV-5 : Potentiel zêta des rGO et MP@cellulose en fonction du pH.	85
Figure IV- 6: Isothermes d'adsorption de BM en fonction pH sur d'hydrogel magnétique - rGO.	86
Figure IV-7 : Isotherme d'adsorption du BM ($c_i=11\text{mg.l}^{-1}$, pH 7.4) sur l'hydrogel magnétique-rGo.	88
Figure IV-8 : linéarisation de l'équation de Freundlich.....	89
Figure IV-9 : Linéarisation de l'équation de Langmuir	90
Figure IV-10 : Cinétique de Pseudo-premier ordre.	91
Figure IV-11 : Cinétique de Pseudo-seconde ordre.	92
Figure IV-12 : Capacité de recyclage d'hydrogel magnétique - rGO.(pH=7,T=25°C)	93
Figure IV-13:Diagramme potentiel pH du chrome ¹³	94
Figure IV-14 : Variation de la concentration des ions chromate à pH 4 et pH 7 en fonction du temps (masse de l'hydrogel =1 mg, $T=25^\circ\text{C}$).	95
Figure IV-15 : Capacité d'adsorption en fonction de pH (la concentration des ions chromate de 60mg.L^{-1}).	97

Figure IV-16 : Variation de la concentration des ions chromate en fonction du temps contact à gauche. Isotherme d'adsorption à droite, ($C_i = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, adsorbant hydrogel - PEI : 1 mg.mL^{-1} , température : 25°C).....	97
Figure IV-17 : Capacité de recyclage de l'hydrogel(PM@Cellulose rGO)- PEI ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$ pH=4,T= 25°C).	99
Figure IV-18 : Effet des ions coexistantes ($c = 120 \text{ mg. L}^{-1}$) sur le taux d'adsorption du Cr^{6+} ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$ pH=4,T= 25°C).....	99
Figure V-1 : Schéma de synthèse des nanohybrides rGO-PMND et rGO-PMCS.....	106
Figure V-2: Spectres infrarouges des particules PMND et PMCS avec différents rapports massiques	108
Figure V-3: Spectres infrarouge de PMCS et PMND pour un rapport de masse de 2	108
Figure V- 4 : Spectre XPS globale de différentes particules magnétiques (PMND et PMCS).	109
Figure V-5 : Spectre XPS de niveau Fe 2p de deux particules PMND et PMCS.....	110
Figure V- 6 : Images MET, analyse HRTEM et analyse EDS de des différents éléments présents dans l'échantillon).	110
Figure V- 7 : Spectres infrarouges pour différentes masses PMCS ou PMND introduites dans rGO.	112
Figure V-8 : photographies de différentes particules (PMND,rGO-PMND,rGO) dispersés dans l'eau.....	112
Figure V- 9 : Spectres UV/ vis des nanohybrides (PMCS –PMND, rGO –PMCS,rGO,rGO-PMND).....	113
Figure V-10 : Images MET des nanohybrides rGO-PMCS et rGO-PMND.	113
Figure V-11 : Courbes photothermiques des nanohybrides rGO-PMCS et rGO-PMND en fonction du temps.	114
Figure V-12 : Courbes d'aimantation à la saturation (MS) des PMCS, PMND, rGO –PMCS et rGO- PMND.	115

Figure VI-1 : Images MEB des trois types de bactéries utilisé dans ce travail ; A : E. coli UTI89(WT), B : E. coli UTI89 Dfim; et C: staphylocoque aureus ⁵⁻⁶	120
Figure VI-2 : Taux d'élimination des bactéries E. coli UTI89 (1.10^9 cfu.mL ⁻¹) par les nanostructures PMCS, PMND, rGO-MPCS et de rGO-MPND.....	121
Figure VI-3: Images MEB d'E. coli UTI89 (1.10^9 cfu.mL ⁻¹ après 30 min de contact avec MPND, MPCS, rGO-PMND.....	122
Figure VI-4 : Images de la fluorescence des bactéries control à gauche et à droite traitées par PMND après coloration avec PI et SYTO9.....	123
Figure VI -5 : Images MEB et fluorescence des bactéries traitées par rGO-PMND et leurs coloration avec PI et SYTO9.....	124
Figure VI-6 : Courbe de chauffage photothermique de rGO- MPND ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$) sous irradiation laser à 1 W .cm^{-2} d'eau distillée (1 mL).....	125
Figure VI -7 : Images de fluorescence des bactéries après irradiation sous laser.	125
Figure VI-8 : Taux d'élimination d'E. Coli et S aureus (1.10^9 cfu.mL ⁻¹) par les nanostructures MPND et rGO-MPND ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$).....	126
Figure VI- 9 : Potentiel zêta des rGO, MPND et rGO-MPND, d'E. Coli et S. aureus (1×10^9 cfu.mL ⁻¹) en fonction du pH de la solution.	127
Figure VI-10: Variation de la DO ₆₀₀ de la solution d'E. Coli UTI89 (1×10^9 cfu mL ⁻¹) en fonction du temps.....	127
Figure VI-11 : (A) ; Variation de la DO ₆₀₀ en fonction du temps et de la concentration du rGO-MPND lors de l'incubation E. coli UTI89 (1×10^9 cfu mL ⁻¹). (B) ; Taux d'élimination E. coli UTI89 en fonction de la concentration de rGO-MPND (t =30min).....	128
Figure VI-12 : Photographies de la plaque de comptage des bactéries ; Taux d'élimination des bactéries E. Coli UTI89 à différentes concentration 1×10^1 cfu mL ⁻¹ à 1×10^4 cfu mL ⁻¹ en fonction de la concentration des nanostructures.	129

Figure VI-13 : Photographies de la plaque de comptage des bactéries (S.aureus) à différentes concentrations $1 \times 10^1 \text{cfu mL}^{-1}$ à $1 \times 10^4 \text{cfu mL}^{-1}$ avant et après traitement avec rGO-PMND ($500 \mu\text{g.mL}^{-1}$).....	130
Figure VI-14 : Schéma de séparation sélective de bactérie de type E. coli UTI89 par les nanostructures (rGO- PMN)- anti-FimA).....	131
Figure VI-15: Schéma d'intégration de l'anti corps (anti FimA) sur rGO-PMND	133
Figure VI-16 : Photographies des plaques de cultures de la solution d'E. Coli UTI89 et E. coli Δ FimA à $1 \times 10^9 \text{cfu.mL}^{-1}$ avant et après le traitement avec rGO-MPND- anti-FimA ($500 \mu\text{g.mL}^{-1}$) pendant 30 min.....	134
Figure VI-17 : Taux d'élimination d'E. Coli infection urinaire d'E. Coli Δ Fim et S. aureus à de concentration ($1 \times 10^9 \text{cfu.mL}^{-1}$) dans de l'eau et dans le sérum humain.....	134
Figure VI-18 : Photographies des cultures de la plaque de la solution originale d'E. Coli infection urinaire et E. coli Δ FimA avant et après le traitement avec ($500 \mu\text{g .mL}^{-1}$) pendant 30 min.....	135

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Quelques formes des cellules bactériennes.....	5
Tableau I.2 : Nature du polluant et leurs techniques d'élimination.	8
Tableau I-3 : Capacité d'adsorption de quelques matériaux pour le bleu méthylène.	8
Tableau I-4 :Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ⁵¹⁻⁵²	9
Tableau I- 5 : Caractéristiques principales des méthodes les plus courantes de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer.	19
Tableau III- 1 : Pourcentage atomique des particules Fe ₃ O ₄ et Fe ₃ O ₄ @ cellulose	67
Tableau IV-1 : Capacités maximales d'adsorption des différents matériaux synthétisés	87
Tableau IV- 2: Capacités d'adsorption maximales pour l'adsorption de BM.	87
Tableau IV-3 : Récapitulatif des capacités d'adsorption.....	98
Tableau IV- 4 : Capacités d'adsorption maximales pour l'adsorption de Cr ⁶⁺ sur diverses nanostructures.	98
Tableau VI-1 : Les nanostructures rGO-PMND- pyrène-PEG avec différent pourcentage et DO ₆₀₀ de la solution des bactéries.....	132

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Revue bibliographique	
I.Généralités sur la pollution et le traitement de l'eau.....	3
I.1. Pollution de l'eau	3
<input type="checkbox"/> Pollution chimiques.....	3
<input type="checkbox"/> Pollution bactériologique.....	4
I.2. Traitement de l'eau	7
II.Généralités sur l'adsorption.....	9
II.1. Définition.....	9
II.2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	9
<input type="checkbox"/> La température	10
<input type="checkbox"/> Le pH.....	10
<input type="checkbox"/> La surface spécifique.....	10
<input type="checkbox"/> La Polarité et la charge de surface	10
II.3. Matériaux adsorbants	10
<input type="checkbox"/> Les biosorbants	11
<input type="checkbox"/> Le graphène et ses dérivés	12
III.Les nanoparticules dans la dépollution	13
III.1. Définition des nanoparticules	14
III.2. Les nanoparticules d'oxyde de fer	16
III.3. Propriétés générales des oxydes de fer magnétiques	16
<input type="checkbox"/> Structure de la magnétite et de la maghémite	16
<input type="checkbox"/> Effet de la taille des nanoparticules sur les propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite :	16
III.4. Principales méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	17
<input type="checkbox"/> La microémulsion	17
<input type="checkbox"/> La décomposition thermique	17

□	La voie hydrothermale	18
□	La Co-précipitation	18
	III.5. Fonctionnalisation des nanoparticules par des composés organiques.....	19
	IV.Les matériaux hybrides.....	20
	IV.1. Définition.....	20
	IV.2. Classification des matériaux hybrides.....	20
□	La classe II.....	21
	IV.3. Méthodes de synthèse de matériaux hybrides (nanohybrides)	21
□	Synthèse des nanoparticules minérales	21
□	Modification de surface par post-fonctionnalisation	22
	V.Oxyde de graphène réduit	23
	V.1. Généralités.....	23
	V.2. Méthodes d'obtention d'oxyde de graphène réduit.	24
□	Réduction thermique d'oxyde de graphène	24
□	Réduction chimique d'oxyde de graphène	25
	VI.L'hydrogel	26
	VI.1. Définition.....	26
	VI.2. Méthodes de préparation	26
	VII.Références	Error! Bookmark not defined.

Chapitre II : Procédures expérimentales et technique de caractérisations

	Partie I : Protocoles expérimentaux :	44
	I.Synthèse des nanoparticules magnétiques et l'hydrogel (PM@Cellulose -rGO –PEGDMA)	44
I.1.	Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer.	44
I.2.	Synthèse des nanoparticules PM@Cellulose	45
I.3.	Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (rGO).....	45
I.4.	Formation de l'hydrogel magnétique (PM@Cellulose -rGO – PEGDMA)	45

I.5. Incorporation du PEI dans l'hydrogel magnétique (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA).....	46
II.Synthèses des nanohybrides magnétiques (rGO- PMCS/, rGO -PMND).....	46
II.1.Synthèse des nanoparticules PM-chitosane (PMCS) et PM-2-nitrodopamine(PMND) ...	46
II.2. Synthèse des nanohybrides rGO - PM-chitosane	47
II.3. Synthèse des nanohybrides de rGO -PM-2-nitrodopamine	47
III.Formation du rGO -PMND /pyrène PEG anticorps.....	47
III.1. Fonctionnalisation de rGO-MPND avec le pyrène-PEG-N ₃	47
III.2. Intégration de l'anticorps (anti-FimA) sur pyrène-PEG-rGO-MPND	48
IV.Application de l'hydrogel dans l'adsorption du bleu de méthylène et des ions chromate..	48
IV.1. Application de l'hydrogel dans l'adsorption du bleu de méthylène.....	49
□ Régénération et réutilisation d'hydrogel	50
IV.2. Application de l'hydrogel dans l'adsorption des ions chromate	50
□ Sélectivité de l'hydrogel PEI aux ions chromate	51
V.Application des nanocomposites dans l'élimination des bactéries.	51
V.1. Modes opératoires	51
V.2. Détermination des concentrations des solutions bactériennes (après traitement)	52
Partie II : Techniques de caractérisations	55
VI.Taille et morphologie.....	55
VI.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	55
VI.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET -HR)	55
VI.3. Mesures de DLS et du potentiel zêta.	56
VII.Analyse quantitatives et qualitatives.....	56
VII.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	56
VII.2. Spectroscopie Raman.....	56
VII.3. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	57

VII.4. Spectroscopie dispersive en énergie (EDS).....	57
VII.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	58
VII.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	58
VII.7. Caractérisation magnétique des nanoparticules.	58
VII.8. Spectrophotométrie UV-visible.....	59
VII.9. La surface spécifique	59
VIII.Références.....	60

Chapitre III : Synthèses et caractérisations d'hydrogel

I-Synthèse de l'hydrogel (PM@cellulose PEGDMA- rGO).....	63
I.1. Synthèse des nanoparticules de PM@Cellulose	63
I.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	64
I.1.2. Analyse par spectroscopie photoélectron X (XPS).....	66
I.1.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET).....	67
I.1.4. Caractérisation magnétiques des PM@cellulose	68
I.2. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit rGO.....	70
I.2.1. Analyse infrarouge du rGO	71
I.3. Synthèse de l'hydrogel (PEGDMA-PM@Cellulose-rGO)	72
I.3.1. Analyse UV	72
I.3.2. Spectroscopie Raman	73
I.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	74
I.3.4. Analyses thermogravimétrique (ATG).....	74
I.4. Incorporation de Polyéthylèneimine (PEI) dans l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA)	75
II-Conclusion	77
III-Références	78

Chapitre IV : Application de l'hydrogel sur l'adsorption de BM et de chrome VI

I.Introduction	81
II.Adsorption du bleu de méthylène sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA)...	81
II.1. Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène sur l'hydrogel.....	81

II.2.	Études de quelques paramètres influençant l'adsorption du bleu de méthylène	81
<input type="checkbox"/>	Effet du temps de contact	82
<input type="checkbox"/>	Effet de la masse de l'adsorbant	82
<input type="checkbox"/>	Effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption	85
<input type="checkbox"/>	Calcul des capacités d'adsorption	85
II.3.	Modélisation des isothermes d'adsorption	87
II.4.	Modélisation des cinétiques d'adsorption	90
II.5.	Régénération et réutilisation d'hydrogel	92
III.Adsorption du chrome sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA).....		94
III.1.	Adsorption des ions chromate sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA)	95
III.2.	Adsorption des ions chromate sur l'hydrogel ; PM@Cellulose-rGO-PEGDMA-PEI	96
<input type="checkbox"/>	Régénération de l'hydrogel-PEI.....	98
<input type="checkbox"/>	Sélectivité de l'hydrogel- PEI aux ions de chromate	99
IV.Conclusion		100
V.Références		101
Chapitre V : Caractérisations des nanohybrides (rGO-PMCS et rGO- PMND)		
I.Synthèse des nanohybrides (rGO-MPND, rGO-PMCS)		106
I.1.	Fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par le 2-nitrodopamine ou le chitosane	107
I.1.1.	Analyse infrarouge (IR).....	107
I.1.2.	Analyse spectroscopie photoélectron X (XPS).....	109
I.1.3.	Analyse microscopie électronique à transmission (MET)	110
I.1.4.	L'analyse HRTEM	111
I.1.5.	L'analyse DLS	111
I.2.	Formation de rGO- PMCS, rGO -PMND.....	111
I.2.1.	Analyse infrarouge (IR).....	112
I.2.2.	Analyse UV	112
I.2.3.	Analyse MET.....	113
I.2.4.	Propriétés photo thermiques des nanohybrides rGO-PMCS et rGO-PMND	113
I.2.5.	Caractérisations magnétiques des nanostructures.....	114

I.2.6. La surface spécifique BET	115
II. Conclusion	116
III. Références	117

Chapitre VI : Application des nanostructures dans l'élimination des bactéries

I. Étude de l'élimination des bactéries par les différentes nanostructures (PMCS, PMND, rGO-PMCS et rGO -PMND)	120
I.1. Étude de l'élimination des bactéries à Gram négatif (E. coli).....	121
I.1.1. Isolation des bactéries	121
I.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB.....	122
I.1.3. Test de viabilité des cellules bactériennes par la fluorescence.....	122
II. Élimination des bactéries à Gram positif (s.aureus)	126
III. Études de quelques paramètres influençant sur l'élimination des bactéries par rGO-PMND	127
III.1.1. Effet du temps de contact.....	127
III.1.2. Effet de la concentration de rGO-MPND.....	128
III.1.3. Effet de la concentration en bactéries.....	128
IV. Élimination spécifique du pathogène de type E. coli UTI89	131
IV.1. Intégration d'anticorps (anti-FimA) sur rGO PMND.....	132
IV.2. Application de nanostructures (rGO-MPND- anti-FimA) dans l'élimination sélective E. coli UTI89.....	133
IV.3. Isolation spécifique d'E. Coli UTI89 à des faibles concentrations ($\leq 1 \times 10^4$ cfu.mL ⁻¹) dans de l'eau et dans le sérum humain.....	136
V. Conclusion	136
VI. Références.....	137
 Conclusion générale.....	 139

Annexes

Résumé

Introduction générale

Ces dernières décennies, les nanomatériaux ont reçu une grande attention de la part des chercheurs. Cet intérêt particulier est dû aux diverses applications envisageables, notamment en biologie, en médecine ou dans le domaine de l'environnement.

La pollution de l'eau est, actuellement, parmi les problèmes de l'environnement les plus inquiétants. En effet, l'accroissement de la population et les fortes activités industrielles, urbaines et agricoles combinées à la rareté de l'eau provoquent une pression sur les réserves d'eau naturelles (barrages, lacs, rivières, mers, ...) conduisant ainsi à un déséquilibre affectant l'harmonie entre l'être humain et son milieu naturel. Il existe plusieurs techniques de traitement d'effluents, cependant, pour répondre au durcissement des normes à l'échelle mondiale, il est nécessaire de développer de nouvelles méthodes encore plus performantes. Différents adsorbants sont habituellement utilisés pour la dépollution des eaux, cependant, en raison des facteurs économiques et environnementaux, la recherche de nouveaux adsorbants plus efficaces est réutilisable a suscité un grand intérêt ces dernières années. C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail qui porte sur la synthèse de nouveaux matériaux composites et leur application dans l'élimination de différents types de polluants.

Bien que cette thématique de recherche reste très vaste, de par la diversité des matériaux précurseurs et des applications envisageables, notre choix est porté sur la synthèse de nanomatériaux hybrides à base de nanoparticules d'oxyde de fer et d'oxyde de graphène réduit.

L'insertion de nanoparticules magnétiques dans des matériaux leur confère les propriétés magnétiques. Ainsi la combinaison des nanoparticules d'oxyde de fer avec l'oxyde de graphène réduit, connu pour sa grande surface spécifique, peut conduire à de nouveaux adsorbants régénérables, pouvant être séparés magnétiquement de l'effluent à traiter.

Dans un premier temps, notre objectif était l'élaboration de nanomatériaux magnétiques via des réactions chimiques, réalisées dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement. Par la suite, nous nous sommes penchés sur l'étude de leur efficacité en tant qu'adsorbants régénérables.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

Le chapitre I est une revue bibliographique où seront présentés, d'une manière non exhaustive, des généralités sur l'adsorption et les différents types d'adsorbants utilisés dans la dépollution des eaux. Nous aborderons aussi les méthodes de préparation des nanoparticules

d'oxyde de fer et leur fonctionnalisation. Enfin quelques notions sur les matériaux hybrides et leurs modes d'obtention, en particulier ceux que nous avons sélectionnés pour ce présent travail, seront présentées.

Dans le chapitre II, seront décrites les différentes procédures expérimentales utilisées pour la préparation et les techniques de caractérisation des différents nanomatériaux étudiés et que nous pouvons classer en deux types ; le premier est un hydrogel magnétique à base de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par la cellulose (MP @ cellulose) et de l'oxyde de graphène réduit (rGO) incorporés dans une matrice polymère. Le deuxième type est un nanohybride à base d'oxyde de graphène réduit (rGO) et de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par d'autres ligands (chitosane et nitrodopamine) (PMCS et PMND).

Dans le chapitre III, nous allons présenter l'interprétation des résultats et les caractérisations des produits obtenus après chaque étape de synthèse de l'hydrogel magnétique.

Le chapitre IV, est consacré à l'application de l'hydrogel, préalablement préparé et caractérisé, dans l'adsorption de deux polluants de différente nature chimique (le bleu de méthylène et le chrome VI).

Dans le chapitre V, seront décrites les différentes étapes de synthèse et les caractérisations du deuxième type de nanomatériaux (le nanohybride à base de rGO et des particules magnétiques fonctionnalisées par le chitosane ou le nitrodopamine (PMCS et PMND)).

Le dernier chapitre sera consacré à l'application de ces nanohybrides (rGO-PMCS, rGO-PMND.) dans l'élimination des bactéries.

A la fin de ce manuscrit, sera donnée une conclusion qui rappellera les principaux résultats de notre travail. Enfin nous proposerons quelques perspectives pour le développement et la valorisation de ces premiers essais concernant la synthèse et les applications de ces nouveaux matériaux.

Chapitre I :
Revue bibliographique

I. Généralités sur la pollution et le traitement de l'eau

I.1. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique et bactériologique de ses qualités naturelles. Cette pollution hydrique est provoquée par le rejet d'eau salie due aux activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation des urines et matières fécales, ...) mais également par les rejets dus aux activités industrielles et agricoles¹. Selon la nature des polluants, on distingue deux types de pollution ; chimique et bactériologique.

- Pollution chimiques

Les contaminants de l'eau incluent une large gamme de produits chimiques utilisés dans la vie quotidienne, ce sont par exemple les pesticides, les produits chimiques industriels et domestiques, les métaux lourds et les solvants. Un grand nombre d'entre eux est toxique pour les êtres humains et les espèces animales aquatiques. Les polluants chimiques peuvent être classés en deux catégories :

- *Les polluants organiques*

Les molécules organiques sont à l'origine d'une partie importante de la pollution hydrique. Parmi ces contaminants figurent : les détergents, les pesticides, les phénols, les hydrocarbures et les colorants. Ces derniers sont des composés organiques, naturels ou synthétiques. Ils ont la propriété d'absorber les rayonnements dans le domaine spectral du visible entre 400 et 800 nm, ils sont utilisés dans la coloration des textiles, des peintures, des encres, des vernis et aussi dans les industries alimentaires et agroalimentaires.

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable par leur impact visuel important du fait de leur coloration, il est prouvé que les effluents papetiers contiennent des substances eutrophisantes (azote et phosphore sous différentes formes) qui apportent un surcroît de matières organiques aux milieux aquatiques, et qui les déstabilisent en favorisant l'accroissement des végétaux (algues) au détriment des autres espèces habitant ces milieux. Par l'exemple le bleu de méthylène (BM).

Le bleu de méthylène est un colorant cationique. Ce dernier est l'un des colorants le plus utilisés dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois et pour la coloration temporaire du papier. Il est utilisé comme indicateur coloré redox².

Par contact, le BM est susceptible de provoquer des brûlures oculaires chez l'homme ou l'animal, d'où le BM est l'un des polluants commun des effluents colorés³. Sa structure chimique est représentée ci-dessus.

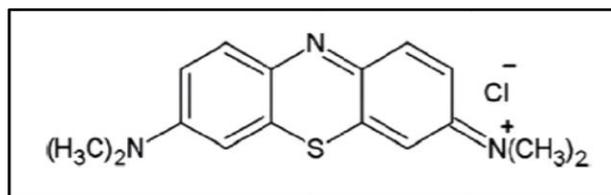


Figure I-1 : Structure du bleu de méthylène (BM)⁴

- *Les polluants inorganiques (minéraux)*

La pollution métallique peut être due à différents métaux comme l'aluminium, le cuivre, le manganèse, le zinc ou encore les métaux lourds plus toxiques tels que le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), l'arsenic (Ar),... Outre, la présence des gisements métallifères, de multiples activités humaines sont responsables de cette pollution qui présente un fort impact toxicologique sur les végétaux et sur l'homme⁵⁻⁶. L'essentiel de cette pollution provient des apports d'origines industrielles, les métaux, par leurs diverses propriétés entrent dans la composition d'une grande variété de produits ; il donc assez difficile de l'en passer et de les substituer. La pollution métallique pose un problème particulier car les métaux ne sont pas biodégradables, de plus ils peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, jusqu'à atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme. Cette bioaccumulation peut provoquer divers processus mutagène, cancérigènes ou d'autres effets toxiques à court et /ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires et autres. Parmi les métaux toxiques figure le chrome. La toxicité dépend de sa concentration, mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III)⁷. Cependant ce dernier, à très faibles doses est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateurs de l'insuline⁸. Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

- *Pollution bactériologique*

La contamination bactérienne est liée à la présence de microorganismes d'origine fécale, potentiellement pathogènes et provient principalement des eaux usées et des élevages

agricoles. En effet, il a été mis en évidence une correspondance entre la présence de bactéries pathogènes due à une contamination fécale⁹, c'est tout particulièrement le cas des coliformes, principalement présents dans les intestins des animaux et de l'homme.

- *Les bactéries*

Les bactéries sont des êtres vivants microscopiques procaryotes donc dépourvus de noyau.

Ils s'agit d'organismes unicellulaires de taille comprise entre 0,2 et 5 μm . Il existe des milliers d'espèces différentes de bactéries qui sont classées en différents taxons. Cette taxonomie est fondée sur des caractères morphologiques, biochimiques, antigéniques, génétiques et/ou moléculaires¹⁰.

- *Classification des bactéries*

Les bactéries diffèrent les unes des autres par leur morphologie, leur rôle biochimique, leur mode de vie, leur fonction dans un écosystème et de nombreux autres facteurs, ce qui entraîne différentes possibilités de leur classification.

- ✓ Classification selon la forme

La forme des cellules bactériennes varie d'une espèce à l'autre. Quelques formes de ces cellules bactériennes sont présentées dans le tableau suivant et leurs images MEB dans la figure I-2.

Tableau I-1 : *Quelques formes des cellules bactériennes*

Forme	Exemples	images
Bâtonnet	Escherichia coli	A
Sphère	<i>Staphylococcus aureus</i>	B
Ovococcoide	Streptococcus pneumoniae.	C
Spirale	Campylobacter jejuni	D
Croissant	Vibrio cholerae.	E

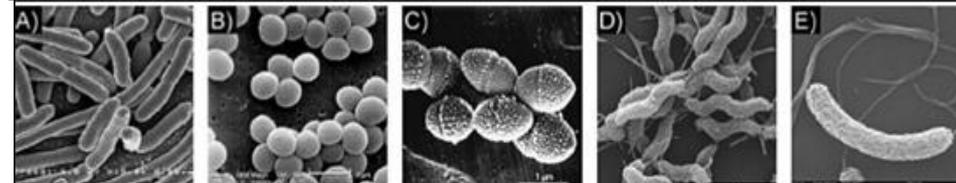


Figure I -2 : *Images MEB de quelques formes des cellules bactériennes*

✓ Classification selon la structure de la paroi bactérienne

La paroi est l'enveloppe externe de la cellule bactérienne. Elle résiste à des pressions grâce à sa rigidité et à sa résistance physique qui sont dues à une substance complexe, le peptidoglycane. On peut distinguer deux groupes principaux de bactéries en se basant sur l'organisation du peptidoglycane de la paroi.

La paroi à Gram positif : composée principalement de peptidoglycane, qui est un polymère de N-acétylglucosamine ($C_8H_{15}NO_6$) et l'acide N-acétylmuramic, contenant principalement les groupements fonctionnels ; acides carboxylique, amide et hydroxyles ¹¹.

Les deux autres constituants importants des parois cellulaires de bactéries à Gram-positif sont l'acide teichoïque ; un polymère de glycopyranosyl glycérol phosphate et l'acide teichuronique, qui est similaire à l'acide teichoïque, mais les groupes fonctionnels de phosphate sont remplacés par les groupements carboxyliques.

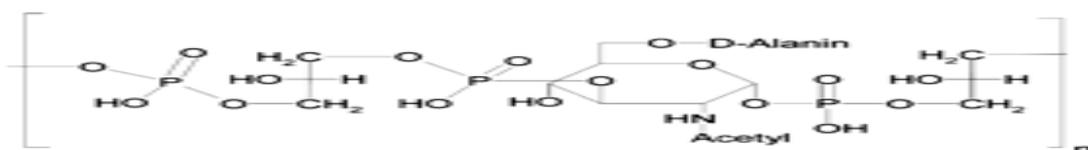


Figure I-3 : Structure chimique de l'acide teichoïque

Les parois cellulaires des bactéries à Gram négatif sont plus complexes en raison de la présence d'une membrane externe en plus d'une mince couche de peptidoglycane, mais ne contiennent pas d'acide teichoïque ou teichuronic acids¹². Par contre, la membrane externe contient des phospholipides, lipoprotéines, lipopolysaccharides et des protéines.

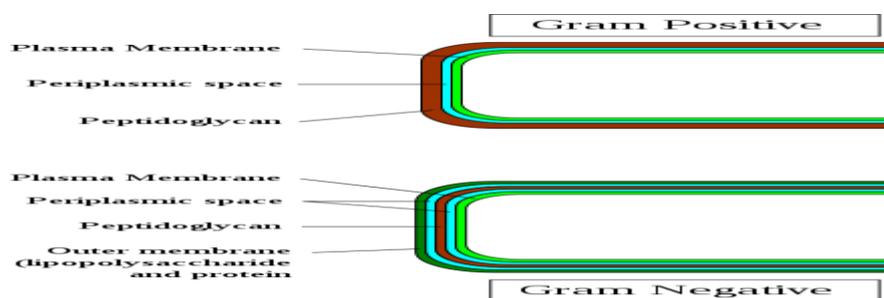


Figure I-4 : Différence entre la paroi d'une bactérie gram-négatif et gram-positif¹³

Ces microorganismes peuvent présenter des risques pour la santé humaine. Les plus grandes épidémies comme la typhoïde ou le choléra ont été transmises par l'eau. Cette dernière étant un environnement idéal pour la propagation des bactéries et des parasites.

I.2. Traitement de l'eau

La protection de l'environnement est devenue l'une des préoccupations majeures actuelles dans la mesure où sa dégradation, sa pollution et ses modifications ont atteint des proportions importantes à l'échelle mondiale. Cette prise de conscience sur la pollution se traduit sur le terrain par différentes actions telle que le développement de procédés compétitifs pour diminuer l'effet néfaste des ces rejets. Ces procédés visent en général, la gestion des effluents (métaux lourds¹⁴, matières organiques) issus des eaux usées, l'élimination des métaux toxique ¹⁵⁻¹⁶ et la désinfection ¹⁷⁻¹⁸.

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique). Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles.

Parmi ces techniques visent à former une phase concentrée en polluant, on peut citer les techniques reposant sur ce principe, on trouve : l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.

Parmi ces techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide, on peut citer l'électrodéposition, l'électrolyse, l'adsorption l'extraction liquide-liquide, (échange ionique sur résines ou précipitation).

Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques sont : incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique).

Le tableau suivant résume quelques travaux de la littérature concernant les techniques de dépollution utilisées selon la nature du polluant :

Tableau I.2 : Nature du polluant et leurs techniques d'élimination.

Nature du polluant	Les techniques
Organique et minérale	l'osmose inverse ou la séparation sur membrane, ¹⁹ , l'oxydation ²⁰⁻²¹ , la dégradation photochimique ^{22 23-24} les procédés biologiques ²⁵ , l'adsorption ²⁶⁻²⁷ procédés biologiques ²⁸ Floculation, coagulation ²⁹ , résine échange d'ions (résines naturelles ou synthétiques) ³⁰⁻³¹ , la filtration sur membrane ³²⁻³³ l'électrodéposition, la précipitation chimique ³⁴ et l'adsorption ³⁵ .
Bactériologique	Désinfection physique par l'énergie solaire et rayonnements ultraviolets (UV) ³⁶ . Désinfection chimiques couramment utilisés : chloramination, chloration et ozonation ³⁷

Cependant, ces techniques sont généralement confrontées aux contraintes économiques ou environnementales qui les rendent inefficaces pour éliminer les métaux toxiques à partir des flux de déchets aqueux. L'adsorption est l'un des plus importants procédés physico-chimiques qui se sont avérés efficaces pour la récupération du métal⁵³ et des colorants à partir d'effluents³⁸⁻⁴⁰. L'élimination de colorant organique des eaux usées s'avère donc nécessaire. Beaucoup de recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants⁴¹, les capacités peuvent atteindre quelque centaines de mg/g (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Capacité d'adsorption de quelques matériaux pour le bleu méthylène.

adsorbants	Capacité d'adsorption mg.g ⁻¹
Argile brute ⁴²	50
Bentonite ⁴³	175
(ZnO/ZnFe ₃ O ₄) ⁴⁴	37.27
(Fe ₃ O ₄) ⁴⁵	99.4
Charbon actif ⁴⁶	367.6
Magnétite /rGO nanocomposite ⁴⁷	39
(Go/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂) ⁴⁸	44.05

Dans la littérature, on trouve plusieurs types d'adsorbants ayant une bonne capacité d'adsorption, Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés ⁴⁹. Cependant leur régénération reste un problème à résoudre. Ainsi la recherche de nouveaux adsorbants régénérables et réutilisable est toujours d'actualité.

II. Généralités sur l'adsorption

II.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement pour éliminer une très grande variété de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Les interactions adsorbat-adsorbant, la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide mettent en évidence deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique⁵⁰.

Le tableau suivant résume les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I-4 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique⁵¹⁻⁵²

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Élevée
Chaleur	Environ 5 kcal /mol	10 à 100 kcal/mol
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche
Types de liaison	Van der waals	Covalentes

II.2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption des liquides par des solides est parfois difficile à interpréter du fait de l'existence de nombreux paramètres et facteurs influant sur cette opération. Les connaissances

acquises ont permis de mettre en évidence un certain nombre de ces facteurs ; parmi lesquels nous citons :

- La température

L'adsorption physique est un phénomène exothermique, elle s'effectue à basse température, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées, c'est un phénomène endothermique. La température est donc un paramètre à prendre en compte pour l'étude de la cinétique d'une adsorption.

- Le pH

Le pH est un facteur important dans l'étude du phénomène d'adsorption du fait qu'il peut modifier la nature des charges de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc judicieux de connaître la capacité d'adsorption à différents pH.

- La surface spécifique

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants.

- La Polarité et la charge de surface

L'adsorbant et l'adsorbat doivent être de polarité voisine⁵³. La charge de surface aussi joue un rôle très important dans l'adsorption (interaction électrostatique entre la charge négative et la charge positive). La charge de surface responsable des forces d'attraction/répulsion gouverne un grand nombre de phénomènes tels que l'agrégation, la floculation, l'agglutination et la sédimentation des particules, la sorption d'ions, l'adhésion des microorganismes.

II.3. Matériaux adsorbants

Souvent, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g. Ils atteignent même quelques milliers de m²/g. Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants.

Ainsi la littérature est très riche en ces travaux. Parmi les adsorbants les plus étudiés on cite : le charbon actifs (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.)⁵⁴⁻⁵⁵, les zéolites (aluminosilicates (SiO₄ et AlO₄)⁵⁶, le gels de silice, la silice (SiO₂ ; nH₂O), les alumines activées⁵⁷, les polymères (cellulose, chitosane des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques⁵⁸⁻⁶¹.

L'adsorption de molécules organiques telles que les colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité⁵⁵. De nombreux types de matériaux et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption ou les coûts de préparation ou la régénération des adsorbants, les efforts de la recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux⁶² (cellulose, chitosane....) ainsi que sur le développement d'adsorbants sélectifs.

Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques ou chimiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants magnétiques et à base de graphène est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de séparation magnétique.

- Les biosorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques⁶³.

Parmi les biosorbants étudiés, on trouve des sciures de bois utilisés dans l'élimination de colorants de l'industrie textile⁶⁴, un déchet d'origine marine a été employé dans l'élimination du plomb en solution aqueuse⁶⁵. Des chercheurs ont montré que la cellulose permet de fixer

les ions de métaux lourds⁶². Les capacités d'adsorption de ces derniers vont de quelques mg à quelques centaines de mg/g. Certains auteurs ont relevé que leur utilisation à l'état natif ne donne pas des résultats satisfaisants, dans ces cas, une modification chimique permet, en général, d'améliorer leur efficacité⁶⁶⁻⁶⁷.

- Le graphène et ses dérivés

Le graphène Il a été isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester. Pour cette découverte, Andre Geim a reçu, avec Konstantin Novoselov, le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène Avec ses dérivés (figure I-5), il a attiré une attention considérable dans de très nombreux domaines (électronique, environnemental, biomédical...) et a ainsi créé une révolution en chimie et en physique de la matière condensée. Ceci est dû à ses propriétés physiques et chimiques extraordinaires et uniques. Il est composé d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure graphite. Le graphène est doté d'une surface spécifique très élevée (de l'ordre de $2600\text{m}^2/\text{g}$)⁶⁸⁻⁷¹, ce qui en fait un adsorbant potentiel à utiliser pour la dépollution d'effluents⁷².

L'oxyde de graphène (GO), l'un des dérivés du graphène, est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.

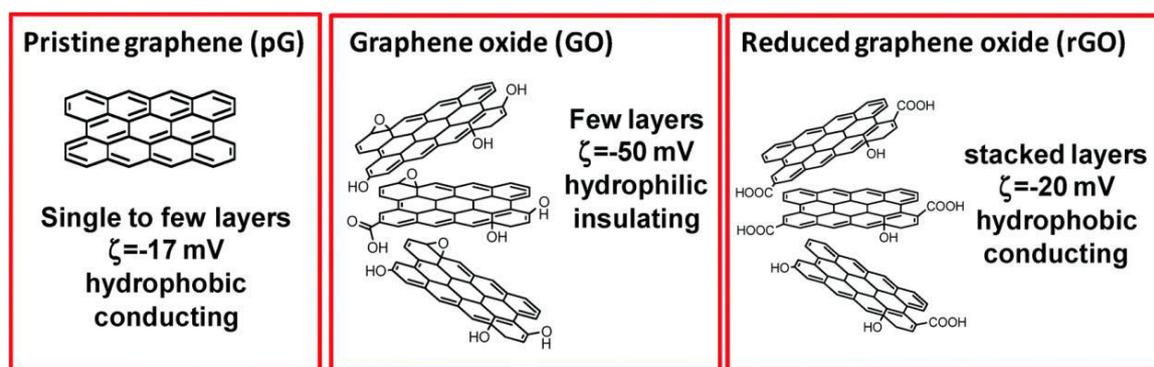


Figure I- 5 : Structure du graphène vierge et des dérivés (GO et rGO)⁷³.

Plusieurs études ont démontré que le graphène vierge et ses dérivés possèdent des propriétés antibactériennes dues aux interactions de type électrostatique entre les parois des bactéries et les électrons π des noyaux aromatiques du graphène, bien que le mécanisme relatif à ces propriétés antimicrobiennes continue à être le sujet de débat⁷⁴.

L'emploi du graphène et ses dérivés comme adsorbants de molécules organiques se heurte encore au problème de la régénération et de la sélectivité. Ainsi certaines modifications physiques ou chimiques peuvent palier à certains inconvénients et améliorer l'efficacité du graphène en tant qu'adsorbant⁷⁵⁻⁷⁶.

- Les matériaux composites

Les différents matériaux adsorbants étudiés présentent des avantages et des inconvénients propres. Des matériaux composites mariant différents types d'adsorbants sont étudiés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Les chercheurs ont réalisé un matériau composite de Fe₃O₄/GO⁷⁷, en combinant la capacité adsorption des oxydes de fer avec la grande surface spécifique de l'oxyde de graphène.

Un autre type de combinaison d'adsorbants est l'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère. Cette matrice peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité et une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant.

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle tels que la cellulose, le chitosane mais aussi des polymères synthétiques tels que le d'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA)⁷⁸. Un grand nombre de polymères synthétiques a été exploré pour la préparation d'hydrogels par la polymérisation ou la réticulation, on cite : le poly (éthylène glycol) (PEG), le poly (alcool vinylique) (PVA), polyuréthanes (PU), polyacrylamide (PAM), poly (méthacrylate de diméthylaminoéthyle) (PDMAEMA) et poly (N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) ainsi que des polypeptides et des polyesters⁷⁹.

Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre les chaînes influence directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement...).

III. Les nanoparticules dans la dépollution

La nanotechnologie a connu un grand essor depuis la fin du 20^{ème} siècle dans de nombreux domaines. Le traitement de l'eau est l'un des domaines d'application des nanoparticules⁸⁰⁻⁸². En effet certaines particules avec un diamètre de quelques nanomètres sont capables de piéger

une substance toxique⁸³. C'est le cas notamment de la maghémite (d'oxyde de fer Fe_2O_3) qui est capable d'adsorber des métaux lourds des eaux polluées⁸⁴⁻⁸⁶ en raison de leur grande surface spécifique⁸⁷.

La séparation magnétique est utilisée dans le domaine de la purification de l'eau. Des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées ou nues sont en charge de capter un polluant ciblé puis sont enlevées de l'eau par l'application d'un champ magnétique⁷¹.

Dans la littérature, de plus en plus de scientifiques cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 , facilement préparés par co-précipitation, en milieu alcalin, sont les plus connus⁸⁸. Ils peuvent être utilisés seuls⁸⁹ ou bien associés à d'autres matériaux.

H. Tavallali et A. Danechyar ont greffé des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants anioniques⁹⁰. Des zéolithes magnétiques ont été développées pour adsorber des métaux⁹¹, les nanoparticules peuvent être encapsulées au sein de la matrice biopolymère (des matériaux à base de chitosane contenant des nanoparticules magnétiques ont été développés pour éliminer des colorants)⁹². L'application des nanomatériaux comme de nouveaux antimicrobiens pourrait fournir des modes d'action sur différentes cibles cellulaires, ainsi l'élimination des bactéries des solutions par l'interaction avec la surface des particules en raison de leurs propriétés antibactériennes intrinsèques de ces nanostructures⁹³. Les nanoparticules magnétiques sont réutilisables après la séparation magnétique, en retirant facilement les contaminants toxiques adsorbés⁹⁴⁻⁹⁵. D'où les stratégies pour l'isolement des bactéries des solutions sont actuellement basées sur le retrait de bactéries via des membranes et des filtres en utilisant la discrimination de taille⁹⁶⁻⁹⁷.

III.1. Définition des nanoparticules

Les nanoparticules, également appelées particules ultrafines, sont des molécules dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. On distingue les nanoparticules "élaborées", fabriquées artificiellement ou bien les "émissions secondaires", sous-produits d'une réaction, comme les particules présentes dans la fumée de cigarette ou les émissions du diesel.

Les nanoparticules artificielles sont fabriquées soit par fractionnement d'un matériau massif (approche descendante (Top-down)), soit par agglomération d'atomes (approche ascendante (Bottom-up)). Elles se présentent sous forme de poudres, de gel ou de solutions. La figure ci-dessous montre les deux approches de synthèse des nanoparticules. Ces approches sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses industries.

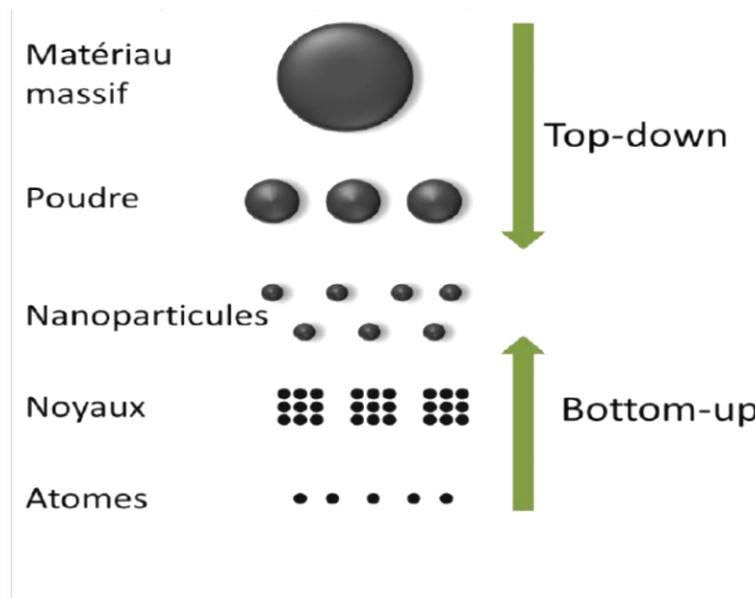


Figure I-6 : Deux approches (ascendante, descendante) de synthèse des nanomatériaux⁹⁸

Le terme de nanoparticules fait référence à différentes familles de particules telles que : Les oxydes de métaux (fer, titane, cuivre, zinc, aluminium, silicium), les nanotubes de carbones, qui forment des fibres solides aux propriétés électriques particulières, les fullerènes, utilisés pour améliorer les propriétés électriques et optiques de polymères ou pour des applications pharmaceutiques, les nanopoudres d'argent, dont les propriétés antibactériennes sont mises à profit notamment dans le textile.

L'objectif de notre travail est de contribuer à l'élaboration de matériaux nanohybrides à base d'oxyde de fer, afin d'améliorer des propriétés absorbantes pour des applications dans la dépollution des eaux usées.

III.2. Les nanoparticules d'oxyde de fer

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes dans la nature, telles que la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En particulier, la magnétite et la maghémite ont été étudiées intensivement pour l'environnement et la bio-application⁹⁹.

En plus des propriétés magnétiques pratiques, les nanoparticules d'oxyde de fer présentent une grande surface spécifique.

Leur capacité de fonctionnalisation chimique donne accès à de nouveaux matériaux ayant de nombreuses applications notamment dans le domaine du traitement des eaux)¹⁰⁰⁻¹⁰².

III.3. Propriétés générales des oxydes de fer magnétiques

- Structure de la magnétite et de la maghémite

La magnétite est un oxyde mixte de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de structure spinelle inverse. Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent et les sites octaédriques par les cations divalent et trivalent. La figure I-7 représente l'environnement du fer dans un site tétraédrique (à gauche) et du fer dans un site octaédrique (à droite) de la structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est obtenue par oxydation de la magnétite.

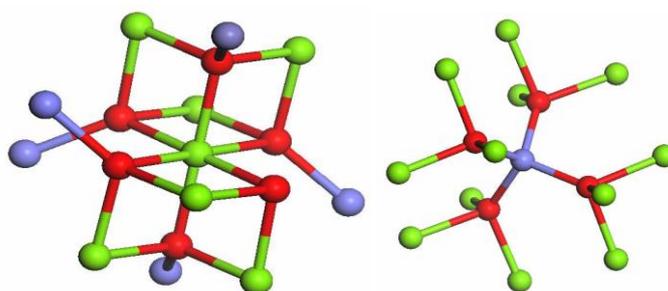


Figure I- 7 : Structure spinelle inverse d'oxyde de fer.

- Effet de la taille des nanoparticules sur les propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite :

Les propriétés magnétiques varient suivant le diamètre des nanoparticules et leurs méthodes de synthèse.

De plus, plus la taille des nanoparticules diminue, plus elles sont sensibles à l'oxydation. Ce phénomène d'oxydation des nanoparticules de magnétite, entraîne la formation d'une couche d'oxyde sous forme de maghémite ce qui conduit à la baisse de l'aimantation.

III.4. Principales méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

La synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer a été largement étudiée. Il existe des méthodes de synthèse physiques et chimiques, cependant la voie chimique est la plus courante, car elle permet un meilleur contrôle de la taille à l'échelle nanométrique.

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes formées par précipitation en solution aqueuse a fait depuis longtemps l'objet de très nombreuses recherches¹⁰³.

De nombreuses méthodes chimiques peuvent être utilisées pour synthétiser ces nanoparticules on cite:

- La microémulsion

Une microémulsion est une dispersion de deux phases liquides non-miscibles, stabilisée par un film interfacial de tensioactifs. Son protocole consiste à mélanger deux microémulsions, chacune d'elle est formée d'une phase aqueuse contenant les réactifs désirés (sel de fer et agent de précipitation) et d'une phase huileuse¹⁰⁴.

La technique de microémulsion permet la synthèse des nanoparticules sphériques, en bâtonnets ou même sous forme de tubes. Bien que de nombreux types de nanoparticules magnétiques aient été synthétisés d'une façon contrôlée avec cette méthode, son utilisation reste limitée, car le rendement est très bas. Ajouté à cela, de grandes quantités de solvant sont nécessaires pour synthétiser des quantités appréciables d'un matériau, ce qui rend ce processus délicat à utiliser à l'échelle industrielle¹⁰⁵⁻¹⁰⁹.

- La décomposition thermique

Les méthodes de synthèse par décomposition thermique s'inspirent de la synthèse de nanocristaux semi-conducteur de haute qualité et des oxydes en milieu non aqueux¹¹⁰. La synthèse de particules magnétiques est réalisée par décomposition thermique de composés

organométalliques dans des solvants organiques ayant une température d'ébullition élevée et en présence d'agents tensio-actifs stabilisants¹¹¹.

- La méthode polyol

L'hydrolyse forcée de sels d'ions de métaux de transition en milieu polyol est une autre voie de synthèse de ferrites spinelle. Les sels ioniques de métaux de transition se dissolvent dans les solvants polyol en raison de leur constant diélectrique élevé ($\epsilon = 32$ pour le propane-1,2-diol). La taille et la morphologie des particules sont essentiellement fixées par deux paramètres : le taux d'hydrolyse, qui est le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de matière des cations métalliques dans le milieu et le rapport de la quantité de contre-ions (souvent des ions acétates) des sels ioniques sur la quantité des cations métalliques¹¹².

- La voie hydrothermale

Les particules obtenues par les précédentes voies de synthèse peuvent subir un traitement supplémentaire en milieu hydrothermal, de manière à modifier par exemple la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules¹¹³.

- La Co-précipitation

la méthode classique de la Co-précipitation, décrite par Massart en 1980¹¹⁴ consiste à faire précipiter, en phase aqueuse, un mélange stœchiométrique de Fe^{2+} et Fe^{3+} par une base.

La taille des particules, (comprise généralement entre 5 et 20nm), varie en fonction de la cinétique de la réaction, de la concentration en précurseur du sel de fer, de la base utilisée, de la vitesse d'ajout et de la température de la solution.

L'avantage principal de cette technique est qu'elle permet de synthétiser de grandes quantités de poudre, mais elle présente le désavantage de former des nanoparticules assez polydisperses et qui s'agrègent facilement. La quantité de précipité obtenu, la mise en œuvre aisée et le coût raisonnable de fabrication en font une méthode de choix pour la synthèse des nanoparticules de magnétite à grande échelle^{103,105}.

Le tableau I-5, résume les avantages et les inconvénients des méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer les plus courantes.

Il en ressort que la Co-précipitation est la méthode la plus simple. Elle permet un contrôle de la composition et de la morphologie et une pureté des composés très satisfaisante¹¹⁵⁻¹¹⁶, pour cela nous l'avons utilisée lors ce travail.

Tableau I- 5 : Caractéristiques principales des méthodes les plus courantes de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer.

Méthodes de synthèse	Condition de synthèse	T(c°)	Temps de réaction	solvant	Taille (nm)	Distribution de la taille	Contrôle de la morphologie	rendement
Co-précipitation	Très simple	20-90	minutes	eau	<20	passable	Correct	élevé
Microémulsion	compliqué	20-50	heures	eau/organique	<50	relativement étroite	Bon	passable
Milieu polyol	Très simple	180	heures	organique	<10	Relativement étroite	très bon	moyen
Hydrothermale	Simple haute pression	200	heures et jours	eau/eau éthanol	<1000	relativement étroite	très bon	moyen
Décomposition thermique	compliqué	>200>350	heures et jours	organique	<40	Très étroite	très bon	élevé

III.5. Fonctionnalisation des nanoparticules par des composés organiques

Bien que dotées de propriétés uniques spécifiques à leurs dimensions, les nanoparticules de synthèse restent des objets encore fragiles et sensibles au milieu environnant et peuvent donc s'agglomérer ou s'oxyder. Cette sensibilité rendra leurs manipulations de séparation et de purification très délicates. Ainsi, le greffage de molécules fonctionnelles sur des nanoparticules va permettre de conduire non seulement à leur stabilité mais aussi à combiner ces propriétés de molécules greffées à celles des nanoparticules conduit à des nanoparticules hybrides, avec des applications originales ou améliorées. Ces molécules apportent donc au noyau minéral des propriétés supplémentaires (dispersabilité, luminescence, fonctionnalisation).

Pour assurer la stabilité des nanoparticules d'oxyde de fer en suspension, on utilise généralement des molécules organiques ayant des groupements fonctionnels tels que les carboxylates, des groupements phosphate et phosphonate¹¹⁷. Un des objectifs de cette thèse a

été de mettre en place le greffage direct à leur surface des molécules organiques fonctionnelles, (cellulose, chitosane et 2-nitrodopamine). Ces derniers sont des agents de couplage intéressants pour greffer directement à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer.

La fonctionnalisation des nanoparticules est également un moyen d'apporter de nouvelles fonctions aux nanoparticules et ainsi conduire à des nanomatériaux hybrides multifonctionnels présentant des propriétés (magnétiques, chimiques) nouvelles.

IV. Les matériaux hybrides

IV.1. Définition

Les matériaux hybrides résultent de l'association de composés de natures chimiques différentes, formant ainsi une entité mixte bénéficiant de propriétés originales. Classiquement, ces matériaux sont formés en incorporant au sein d'une matrice inorganique un certain nombre de molécules organiques.

La composante inorganique du matériau peut jouer plusieurs rôles : comme renforcer la tenue mécanique et thermique du matériau, permettre grâce à son système poreux interconnecté l'accessibilité des réactifs afin de réaliser des capteurs ou des catalyseurs, contribuer à une propriété magnétique, électronique, électrochimique ou chimique.

La présence de composantes organiques permet d'élargir l'éventail des matrices accessibles, d'augmenter la stabilité, de contrôler la porosité et la connectivité des réseaux formés et d'ajuster la balance hydrophile/hydrophobe du matériau. Elle permet également d'acquérir une propriété physique ou chimique particulière.

IV.2. Classification des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides organique-inorganiques ne sont pas de simples mélanges physiques. sous le terme 'nanocomposites' sont rassemblées les familles de matériaux composites structurés, dont au moins une des phases, est à l'échelle nanométrique. Nous nous intéressons ici à des nanocomposites constitués d'une matrice polymère et de nanoparticules métalliques. L'inclusion de nanoparticules métalliques dans des polymères est connue pour apporter au matériau des propriétés intéressantes¹¹⁸⁻¹¹⁹.

Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une

interface hybride très étendue. En effet, l'interface minérale-organique (nature des interactions, énergie et des liaisons) joue un rôle prépondérant dans la modulation d'un certain nombre de propriétés.

C'est pourquoi les différents matériaux hybrides ont été classés en deux grandes familles en fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques et minérales.

- La classe I

Des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organique et minérale interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques.

Les composés hybrides de classe I, présentent un certain nombre d'intérêts tels que la facilité de synthèse du matériau, la non nécessité de précurseurs métalloorganiques hétérofonctionnels, la facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique, possibilité de créer des architectures fonctionnelles par auto assemblage¹²⁰.

- La classe II

Des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou no-covalentes. Bien entendu de nombreux matériaux hybrides possèdent à la fois des interfaces organo-minérales à liaisons fortes et faibles, mais vue l'importance de la présence de liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final, ce type d'hybride sera également rangé dans la classe II¹²⁰.

IV.3. Méthodes de synthèse de matériaux hybrides (nanohybrides)

Ces composés sont issus du couplage entre les nanotechnologies et les matériaux hybrides. Ce sont des nanoparticules inorganiques greffées par des molécules organiques, pour la synthèse des matériaux hybrides, il existe plusieurs méthodes (Matériaux hybrides par mélange, greffage ...) mais nous avons adopté la méthode décrite ci-après.

- Synthèse des nanoparticules minérales

L'élaboration de nanoparticules hybrides passe dans un premier temps par la synthèse du cœur minéral, quelque soit le type de nanoparticules, l'objectif est de synthétiser des particules adaptées aux futures applications essentiellement par leur taille mais aussi par leur structure et leur composition.

La nanoparticule doit posséder une surface adaptée pour l'accrochage de molécules organiques de façon stable. On répertorie ainsi très peu de liaisons stables de ce type.

Des nanoparticules à structure complexe du type core-shell ou des matériaux composites ont été développées dans le but d'atteindre cet objectif.

- Modification de surface par post-fonctionnalisation

La méthode de synthèse de matériaux hybrides pour des application dans la dépollution des eaux par « modification de surface » ou post-fonctionnalisation a été élaborée pour la préparation de matériaux hybrides qui possèdent un cœur inorganique (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_3O_4 .) et une coquille organique¹²¹⁻¹²².

Elle concerne le greffage de fragments organiques à la surface de supports inorganiques en faisant réagir les hydroxyles de surface des supports inorganiques avec des groupements organiques (acide carboxylique, acide phosphonique, amine et polymère pour donner des matériaux dans lesquels l'entité organique est immobilisée par des liaisons covalentes.

Cette méthode présente peu de latitude sur la partie inorganique, mais le contrôle de la partie organique et l'interface entre les deux parties est importante.

Elle présente l'avantage d'être rapidement mise en œuvre en une seule étape et ne nécessite pas la présence d'additifs minéraux ou autres. Les coquilles organiques que nous avons sélectionnées dans le cadre de cette thèse sont la cellulose et le chitosane

- La cellulose

La cellulose est un glucide (polysaccharide), elle constitue la molécule organique la plus abondante sur terre¹²³. C'est un polymère pur, formé d'unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, où n est le nombre d'unités monomère. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux β -Dglucopyranoses (glucose)¹²⁴, la figure suivante montre la structure chimique de la cellulose.

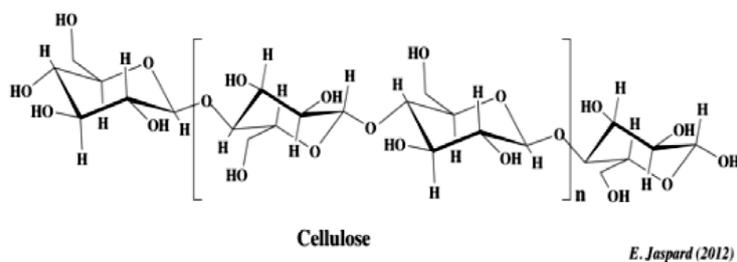


Figure I-8 : Structure chimique de la cellulose

- Le Chitosane

Les propriétés biologiques et physico-chimiques du chitosane sont à l'origine de nombreuses applications. Il est, entre autres, non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, le coût de sa fabrication est peu élevé, met en relation les propriétés du chitosane avec quelques domaines d'application (traitement des eaux)¹²⁵.

Le chitosane est le dérivé principal de la chitine qui est un biopolymère de haut poids moléculaire. La chitine est le matériau le plus présent dans la nature après la cellulose.

Elle a une structure cristalline et est composée d'un réseau de fibres organisées qui confère rigidité et résistance aux organismes qui la contiennent. Elle est constituée d'une chaîne linéaire de groupes acétylglucosamine avec des liaisons β -(1 \rightarrow 4).

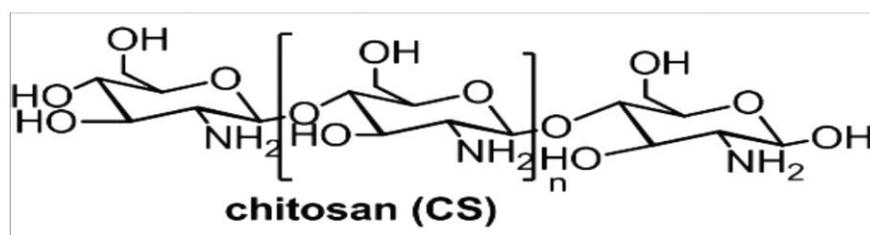


Figure I-9 : Structure chimique du chitosane.

V. Oxyde de graphène réduit

V.1. Généralités

L'oxyde de graphène (GO) et ses composites ont suscité de nombreuses attentions en tant que nouveaux adsorbants pour l'adsorption de divers contaminants de métaux lourds. En raison des caractéristiques physico-chimiques uniques, ils pourraient devenir un excellent adsorbant¹²⁶. D'autre part, de nombreuses applications se sont focalisées ces dernières années sur l'utilisation des composites à base de graphène pour l'élimination des polluants par catalyse.

Des matériaux composites d'oxyde de graphène réduit (rGO) ont également été utilisés pour la purification de l'eau; ces matériaux se sont avérés efficaces dans l'élimination des colorants ainsi que d'autres contaminants organiques¹²⁷⁻¹²⁸.

V.2. Méthodes d'obtention d'oxyde de graphène réduit.

La réduction d'oxyde de graphène peut donner facilement des nanofeuillets de graphène sous forme d'une poudre. Cela permet l'utilisation de l'extrusion classique pour la fabrication de nouveaux nanocomposites polymères à base de graphène.

Plusieurs méthodes ont été développées pour la réduction de l'oxyde de graphène, afin de préparer des nanofeuillets de graphène en large quantité avec une haute qualité structurale¹²⁹ et à forte stabilité thermique¹³⁰. La structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo¹³¹ est illustrée sur la figure suivante.

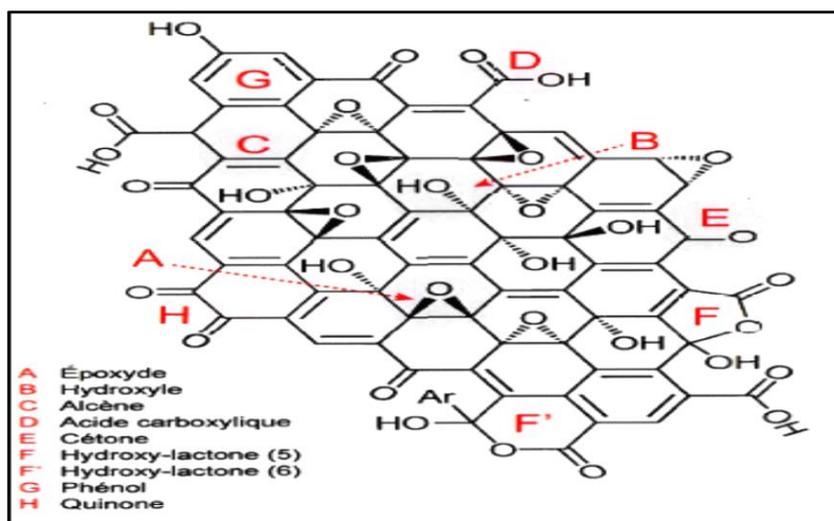


Figure I-10 : Structure de l'oxyde de graphène.

- Réduction thermique d'oxyde de graphène

Des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits peuvent être obtenus par un chauffage rapide d'oxyde de graphite dans un environnement inerte et à haute température^{132 133}.

L'exfoliation a lieu, lorsque la pression générée par le dioxyde de carbone (CO₂) issu de la décomposition des groupements présents à une surface de l'oxyde de graphène est suffisante pour surmonter les forces de Van der Waals existantes entre les feuillets d'oxyde de graphène.

- Réduction chimique d'oxyde de graphène

Avant d'effectuer la réaction de réduction, une dispersion stable de l'oxyde de graphène en nanofeuillets(exfoliés) est nécessaire¹³⁴.

La réduction chimique consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène. Ces suspensions colloïdales de l'oxyde de graphène et peuvent être chimiquement réduites en nanofeuillets de graphène en utilisant des différents réducteurs chimiques tels que l'hydrate d'hydrazine¹³⁵, la diméthylhydrazine, le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine.

Parmi les méthodes de réduction chimique, l'hydrazine ou ses dérivés sont bien acceptés comme agents réducteurs pour leur efficacité de réduction de l'oxyde de graphène¹³⁶⁻¹³⁷.

Le monohydrate d'hydrazine est toujours le plus largement utilisé, principalement en raison de sa forte activité de réduction pour éliminer la plupart des fonctions contenant de groupement de l'oxygène de GO et sa capacité à produire des dispersions aqueuses rGO stables¹³⁸; nous l'avons donc utilisé dans ce travail. La réduction chimique de l'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine^{134, 139} (figure I-11).

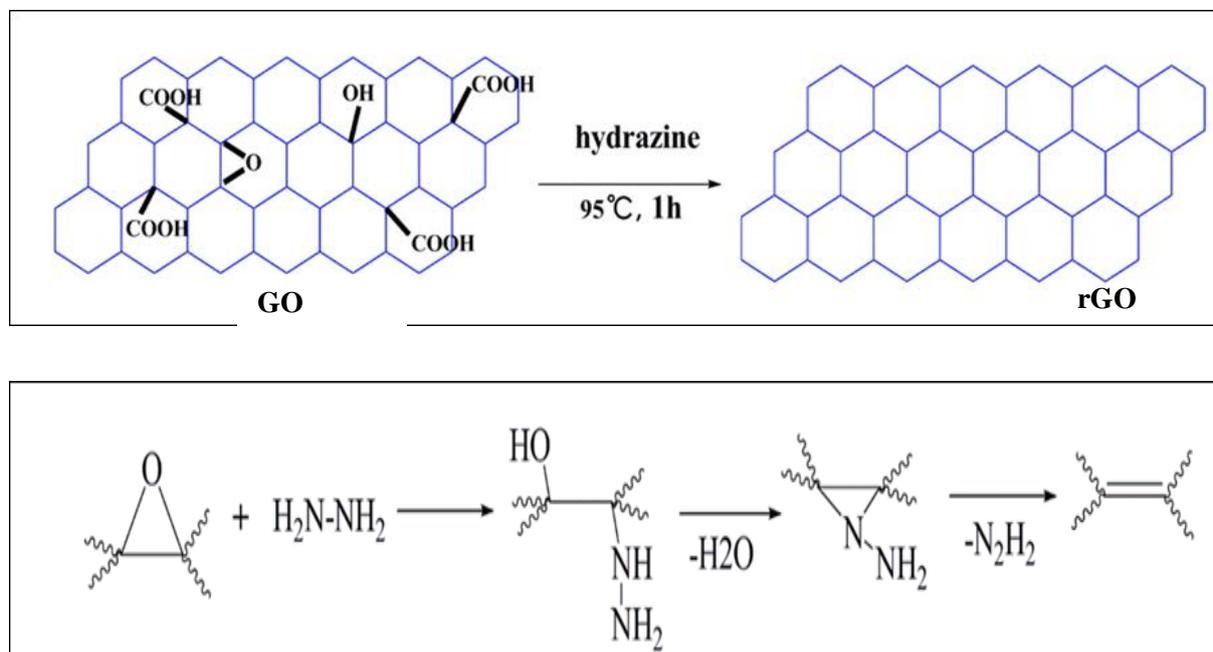


Figure I- 11 : La réduction chimique de l'oxyde de graphène par l'hydrate d'hydrazine.

VI. L'hydrogel

Au cours des dernières années, les hydrogels hybrides ont attiré l'attention en tant qu'adsorbants efficaces en raison de leur haute rétention d'eau et de leur faible coût. Plusieurs travaux donnant un aperçu sur les principaux résultats, utilisant des hydrogels hybrides dans l'élimination des cations métalliques, radionucléides, colorants, anions et autres polluants ont été publiés ¹⁴⁰⁻¹⁴².

VI.1. Définition

Le phénomène de gélification d'un polymère est la conséquence de l'association intermoléculaire des chaînes de polymères.

L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore.

Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons à pont d'hydrogène, et/ou des interactions dipolaires ¹⁴³⁻¹⁴⁴.

VI.2. Méthodes de préparation

Les méthodes pour la préparation de la structure 3D à base d'oxyde de graphène ont attiré beaucoup d'attention et certaines d'entre elles sont des compositions de graphène et de polymères ¹⁴⁵.

Dans notre travail nous rapportons sur une méthode simple et très contrôlée pour la fabrication de l'hydrogel 3D magnétique, dans la figure I-12 est illustrée la synthèse d'hydrogel rGO en poly (éthylène glycol) diméthacrylate par photo- polymérisation.

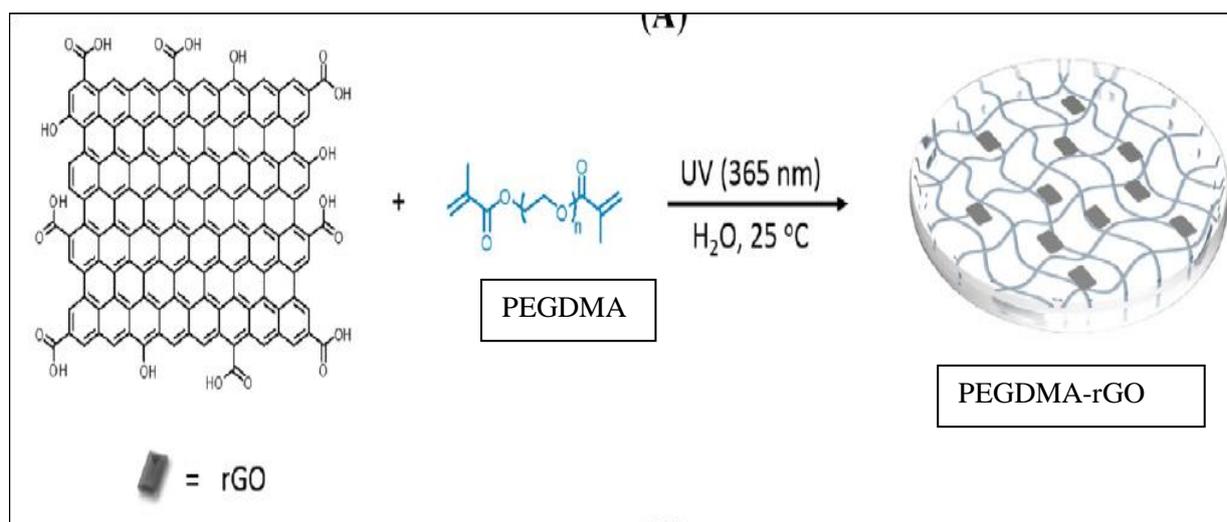


Figure I-12 : Illustration de la synthèse des hydrogels PEGDMA-rGO¹⁴⁶.

La photopolymérisation est, par définition, une réaction de polymérisation en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photonique. Une fois la réaction amorcée, le monomère est alors transformé en une masse solide (polymère). Afin d'amorcer la réaction, on ajoute un ou plusieurs photo-amorceurs à la matrice.

Ensuite, les étapes de réaction sont les mêmes que celles rencontrées lors d'une polymérisation conventionnelle : propagation puis terminaison.

La photopolymérisation est donc une réaction de polymérisation dite radicalaire (formation de radicaux libres) ou cationique dans laquelle la réaction initiale est déclenchée par un activateur photonique)¹⁴⁷.

VII. Références

1. F. Achouri, Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire. *Thèse 2017, Génie des procédés Université de Lorraine, France.*
2. K.M. Kifuani et al, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **2018**, *12(1): 558-575.*
3. M. Mohammad, M., Hossein Jafari, H.,Alireza; K.,Narges, Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection* **2015**, *96 (Supplement C), 125-137.*
4. F. Sakr, A., Sennaoui, M., Elouardi, M., Tamimi, A., Assabbane,, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *J. Mater. Environ. Sci.* **2015**, *6 (2) (2015) 397-406.*
5. M. Fujita, Y., Ide, D., Sato et al., "Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: fongafale islet, Funafuti atoll, tuvalu"*Chemosphere*, **2014.**, *vol. 95, pp. 628–634.*
6. D. Zhihui; Z., Feng; W., Dong; L., Xia; J.,Jian, Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *224 (Supplement C), 88-93.*
7. F.Depault, M.; Cojocar, F.; Fortin, S.; Chakrabarti, N.; Lemieux, Genotoxic effects of chromium(VI) and cadmium(II) in human blood lymphocytes using the electron microscopy in situ end-labeling (EM-ISEL) assay. *Toxicology in Vitro* **2006**, *20 (4), 513-518.*
8. B. Babu, S. G., Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: kinetic studies Adsorption. *Adsorption* **2008**, *14 (2008) 85-92.*
9. T.Debby , O. O., Benjamin Akpor, C., Omeche Akor, Pollution indicators and pathogenic microorganisms in wastewater treatment: Implication on receiving water bodies. *International Journal of Environmental Protection and Policy* **2014**, *2(6): 205-212.*
10. D.J.Brenner , J. T., Staley N.,Kriej , Bergey's,, Manual of Systematic Bacteriology. . **2001.**
11. T. J.Berveridge, Ultrastructure chimistry and function of wall bacterial. *J. Int. Rev. Cytol.* **1981**, *72, , 229-317.*
12. J. J.Perry, J. T., Staley, S., Lory, , Microbial Life. *Sinauer Associates, Inc.: Sunderland, MA*, **2002**, *ISBN 10: 0878936750 / ISBN 13: 9780878936755*, pp 61-100.

13. W.Jiang, A., Saxena,B., Song, Bess B., Ward,Terry J., Beveridge,S.C.B., Myneni, , Elucidation of Functional Groups on Gram-Positive and Gram-Negative Bacterial Surfaces Using Infrared Spectroscopy. *Langmuir* , **2004**, *20*, 11433-11442.
14. S. K. Al-Musharsfi, I. Y., Mahmoud, and S. N., Al-Bahry,, “Heavy metal pollution from treated sewage effluent,” *APCBEE Procedia* **2013**, *vol. 5*, pp. 344–348.
15. R. Joshi; S.Raut; S.Kulkarni.; S.Dhokpande, Wastewater Treatment for Chromium Removal-a Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)*, **2014**, *Volume 3*, (Issue 10,).
16. O. Mojdeh; A., Mohamed Kheireddine; D., Wan Ashri Wan; B.,Saeid,, Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, and Soil Pollution* **2009**, *200* (1), 59-77.
17. T. Farasat, B., Zubia , Y.,Fakhar-un-Nisa ,, Isolation and biochemical identification of Escherichia coli from wastewater effluents of food and beverage industry. *Journal of Cell and Molecular Biology* **2012**, *10(1):13-18*.
18. D. Amenu, Isolation and Identification of Pathogenic Bacteria from Drinking Water. *World Journal of Bioscience and Biotechnology Research* **2013**, *Vol. 1, No. 1*, , PP: 01 - 09.
19. S. Nabil, S., Younssi, A, Albizane, A., Messaoudi, M.,Bouhria, M., Persin, M., Cretin, A., Larbot, , preparation de membranes d'ultrafiltration de faible cout a base d'oxyde de titane et d'aluminate de zinc sur support cordierite application a la filtration de solutions ioniques. . *nonionic surfactant* **2003**.
20. Z. François; P.Drogui, G.; Mercier, J. F.; Blais, Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau* **2009**, *22* (4), 535-564.
21. A. Hanène; J., Salah; B., Latifa, Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust. *Comptes Rendus Chimie* **2015**, *18* (1), 110-120.
22. H.Ammar; L.,Hinda; K.Mohamed; E., Elimame; G.,Chantal; H., Jean-Marie, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *31* (2), 145-157.
23. S. Jiwan; Y., Jae-Kyu; C.Yoon-Young; K., Janardhan Reddy, Fenton-Like Degradation of Methylene Blue by Ultrasonically Dispersed Nano Zero-Valent Metals. *Environmental Processes* **2017**, *4* (1), 169-182.

24. C.Weï; Y.,Xiaoling; H., Jianfei; Z.,Yihua; Z. Yin; Y.,Yifan; L.,Chunzhong, Iron oxide containing graphene/carbon nanotube based carbon aerogel as an efficient E-Fenton cathode for the degradation of methyl blue. *Electrochimica Acta* **2016**, 200 (Supplement C), 75-83.
25. L.Ayed, J., Cheriaa,A.,Cheref, A.,Bakhrouf,, Traitement biologique des eaux usées textiles – Étude de cas : Station d'épuration des eaux usées textiles. *Cahiers de l'ASEES* **2009**, 14 (1), 27-37.
26. H.Ben Mansour; O., Boughzala; Dridi, D.,Barillier; L.,Chekir-Ghedira et R.,Mosrati,, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau* **2011**.
27. B. Mohamed; G., Sami, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **2000**, 25 (8), 615-625.
28. P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, . 1996.
29. Q. Gang; Z., Wenguo; D., Yong, Synthesis of Magnetic Expanded Graphite and Its Application to Remove Cr(VI) From Wastewater. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2014**, 44 (1), 153-160.
30. S.Rengaraj; Y., Kyeong-Ho; M.,Seung-Hyeon, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* **2001**, 87 (1), 273-287.
31. J.Blais, S.; Dufresne, G.; Mercier, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Journal of Water Science*. **1999**, 12 (4), 687-711.
32. A.Hafiane, D., Lemordant; M., Dhahbi; Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination* **2000**, 130 (3), 305-312.
33. V.Saucedo-Rivalcoba; A. L., Martínez-Hernández; G., Martínez-Barrera; C., Velasco-Santos; J. L.; Rivera-Armenta; V. M.; Castaño,, Removal of Hexavalent Chromium from Water by Polyurethane–Keratin Hybrid Membranes. *Water, Air, & Soil Pollution* **2011**, 218 (1), 557-571.
34. C.Abdul; C.,Goswami; M.,Nimai; G., Susan,, *Electrolytic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions*. 2003; Vol. 78, p 877-883.
35. A.Loubna; B.,Mokhtar; D., Brahim, Étude de l'élimination du Cr(VI) par l'oxyde mixte obtenu par calcination de l'hydroxyde double lamellaire MgAl. *Comptes Rendus Chimie* **2014**, 17 (7), 860-868.

36. N. D. Thorat; V. M., Khot; A. B., Salunkhe; R. S., Ningthoujam; S. H., Pawar., Highly water-dispersible surface-functionalized LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application *Colloids Surf. B: Biointer.* **2013**, *104* ;40.
37. CDC. 2012b., Disinfection with chlorine and chloramines. Solar disinfection. . *Center for Disease Control and Prevention, (CDC) Publication.* 2012.
38. H. Ge; C., Wang; S., Liu; Z., Huang., Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption. . *Bioresource Technology* **2016**, *221 (Supplement C)*, 419-429.
39. A. Dbik; E. M., Noureddine; A., Lacherai., Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène. . **2014**.
40. Y. Jun-xia; C., Ru-an; Z., Yue-fei; X., Zhi-gao; X., Chun-qiao; G., Jia, A situ co-precipitation method to prepare magnetic PMDA modified sugarcane bagasse and its application for competitive adsorption of methylene blue and basic magenta. *Bioresource Technology* **2012**, *110 (Supplement C)*, 160-166.
41. A. Mohamad , M., El-Nasr, A., Abu., Adsorption of Cationic Dye (Methylene Blue) from Water Using Polyaniline Nanotubes Base. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114 (34)*, 14377-14383.
42. K. Asmaa et al, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau*, **2010**, *23 (4)*, 375-388.
43. H. Song; W. C. H., Jing; G., Fuxing; H., Yuh-Shan., *Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite.* *J. Hazard. Mater.:* *J. Hazard. Mater.*, 2009; Vol. 167, p 630-3.
44. F. Jing et al, Synthesis of magnetic ZnO/ZnFe₂O₄ by a microwave combustion method, and its high rate of adsorption of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *438 (Supplement C)*, 318-322.
45. Z. Suiyi et al , A novel conversion of the groundwater treatment sludge to magnetic particles for the adsorption of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *292 (Supplement C)*, 173-179.
46. A. Houas; I., Bakir; M., Ksibi, E., Elaloui, Étude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40. *J. Chim. Phys.* **1999**, *96 (3)*, 479-486.
47. K. Luo, Y. Y.; Mu; P. Wang; X. T., Liu, Effect of oxidation degree on the synthesis and adsorption property of magnetite/graphene nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *359*, 188-195.

48. Y. Song; Z., Tian; L., Yaling; L., Jun; C., Qian; Z. Ji; Y. Yong; T. Bin, Preparation of Graphene Oxide Decorated Fe₃O₄@SiO₂ Nanocomposites with Superior Adsorption Capacity and SERS Detection for Organic Dyes. *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015, 8.
49. F. Sakr; A., Sennaoui; M., Elouardi; M., Tamimi, A., Assabbane, , Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *J. Mater. Environ. Sci.*, **2015**, 6(2): 397-406.
50. E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, . In 2^{ème} Edition DUNOD. Avril, **2005**; Vol. (2005) pp 364-366.
51. S. Arris et al Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, **2008**.
52. R. Desjardins Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue (1990). . **1990**.
53. L. Robert, F., Dardel, Adsorption J 2730, *Traité Génie des procédés*. **1988**.
54. L. S. Kilvington; S. C. K. F., Al-Touati; K. G., McGuigan, , Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. . *Water. Res.* **2005**, 39: 877- 883.
55. S. Kacha; Z., Derriche; S., Elmaleh, , Effect of water quality management efforts on wastewater loadings during the past century. *Water Environ. Res.* **2003**, 75(1) (2003) 15-20.
56. M. Doaa; F., EL-Mekkawia, A., Ibrahim, Mohamed M., Selima, , Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4 1417–1422.
57. C. Djilani; R., Zaghoudi; F., Djazi; B., Bouchekima, , Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif *Revue des Energies Renouvelables* **2012**, Vol. 15 N°3 407 - 415
58. S. Hokkanen; A., Bhatnagar; S. Mika, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity *Water Research* **2016**, 91/ 156-173.
59. S. Veravong, Adsorption of dyes on cellulose. *Thèse* **2012**, *Chemical and Process Engineering. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG*, .
60. H. Zhang; Q., Luan, H., Tang; F., Huang; M., Zhen; Q., Deng; X., V. Xiang; C., Yang; J., Shi; C., Zheng; Q., Zhou, , Removal of methylene orange from aqueous solutions by adsorption on cellulose hydrogel assisted with Fe₂O₃ nanoparticles. . *Cellulose* **2017**, 24 (2017) 903-914.
61. S. Sobhanardakan; R., Zandipak; M., Bonyadi; H., Parvizmosaed; M., Moslemi; M., Tahergorabi; S., Mehdi Hosseini, , Evaluation of Removal Efficiency of Cr (VI) Ions from Aqueous Solution Using Chitosan. *Journal of Chemical Health Risks* **2015**, 5(1), 29–38.

62. V. Kumar Gupta; A., Nayak; S., Agarwal, Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects *Environ. Eng. Res.* **2015**, *20(1)* (ISSN 1226), p 1-18.
63. V.Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. *Thèse 2008, Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.*
64. M. Mazet; O., Dusart; M., Roger ; D., Dussoubs-Marmier,, Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. *Revue des sciences de l'eau 1990, Volume 3, numéro 2, .*
65. S. Chernai-Hamdi; S., Bensalem; N., Khelifa; B., Hamdi ., Elimination des métaux lourds dans l'eau par des biosorbants d'origine marine. *Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement 2010, Sousse, Tunisie.*
66. E.Abdellahi. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Limoges 2010.
67. B. N.Mahjoub; M. C., Seffen, Mongi,, *Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel : Les fibres de Posidonia oceanica (L.) delile.* The Canadian Journal of Chemical Engineering: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008; p 23-29.
68. A. Peigney; C., Laurent; E., Flahaut; R. R., Bacsa, A., Rousset,, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon 2001, vol 39, pp 507.*
69. H.S.S. Ramakrishna Matte; K. S., Subrahmanyam and C. N. R., Rao,, Synthetic Aspects and Selected Properties of Graphene. *Nanomaterials and Nanotechnology 2011, Vol. 1, No. 1, 3-13.*
70. G. Srinivas; G.,Zheng Xiao,, Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. *Progress in Materials Science 2015, 69, 1-60.*
71. M.Cécilia. Mechanisms of magnetic nanoparticles capture : application to water purification. Université Nice Sophia Antipolis, 2013.
72. K.Kemp; S., Humaira; S., Muhammad; H.,Nhien; M.,Kandula; C., Vimlesh; K., Kwang, *Environmental applications using graphene composites: Water remediation and gas adsorption.* 2013; Vol. 5.
73. S.Szunerits; R., Boukherroub,, Antibacterial activity of graphene-based materials. . *Journal of materials chemistry B, Royal Society of Chemistry 2016, , 4 (43), pp.6892 - 6912.<10.1039/C6TB01647B>. <hal-01693273>.*

74. H.M.Hegab ; A., ElMekawy;L.D.,Zou; D., Mulcahy; C.P., Saint; M., Ginic,Markovic, , The controversial antibacterial activity of graphene-based materials *Carbon* **2016**, *105*, 362-376.
75. S. Fathi; R., Rezaee Kalantar; A.,Rashidi and A., Karbasi,, Optimization of chromium adsorption from aqueous solutions by synthesis hybrid Nano- adsorbent from graphene. *Biological Forum – An International Journal* **2015**, (7(2): 39-46).
76. L. Yinlin; C., Fei; L., Yunjie; Z.,Long, Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions. *Chemical Physics Letters* **2014**, *593* (Supplement C), 122-127.
77. M. Bin; T.,Jie; Z., Long; W.,Aiqin,, Facile fabrication of superparamagnetic graphene/polyaniline/Fe(3)O(4) nanocomposites for fast magnetic separation and efficient removal of dye. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 5347.
78. O.Wichterle et al., Hydrophilic gels for biological use, *Nature* **1960**, *185*, 117–118.
79. F. Zhao; D., Yao ; R., Guo; L., Deng; A., Dong and J.,Zhang ,, Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications .Review. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 2054-2130; doi:10.3390/nano5042054.
80. S. Hamidreza; A., Gomaa; A. M. Gupta; V. K. M., Abdel Salam , H. S-g., Ramin; Nadagouda; M., N., Sillanpää; M.E., Megiel,, The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2017**, *7* (1), 1-14.
81. L. Oliveira; R., VRA Rios; J., Fabris; V., Garg; K., Sapag; R. M., Lago,, Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* **2002**, *12*, 2177-2183.
82. C.Sean ; F., Smith; D., Rodrigues,, Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *CARBON* **2015**, (9 1), 1 2 2 -1 4 3.
83. X. Piao; Z., Guang Ming; H.Dan Lian; F.,Chong Ling; H.,Shuang; Z., Mei Hua; L.,Cui; W.,Zhen; H., Chao; X.,Geng Xin; L., Zhi Feng, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment* **2012**, *424*, 1-10.
84. L.Obeid, Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. *Thèse .Université Pierre et Marie Curie - Paris*. **2014**.
85. L. Li; C., Luo; X., Li; H., Duan; X., Wang,, Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment,. *International Journal of Biological Macromolecules* **2014**, *66*, 172.

86. N. Pragnesh ; D., and ,Lakhan; V., Chopda,, Application of Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals.. *Review Article Journal of Nanotechnology* **2014**, Article ID 398569, 14 pages.
87. J. Zhu ; S., Wei ; M.,Chen ; H., Gu ; S. Rapole ; S.,Pallavkar , Thomas; C., Ho ; Jack Hopper ; Z., Guo ,, Magnetic nanocomposites for environmental remediation. *Advanced Powder Technology* **2013**, 24 /459–467.
88. R.D.Ambashta; M., Sillanpaa, Water purification using magnetic assistance: a review. *J Hazard Mater* **2010**, 180 (1-3), 38-49.
89. A-F. Ngomsik; A., Bee, M., Draye; G., Cote; V., Cabuil, , Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications:. *a review, Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 963.
90. H.Tavallali;A., Daneshyar,, Fast removal and recovery of congo red by modified iron oxide magnetic nanoparticles,. *International Journal of ChemTech Research* **2012**, 4,1174.
91. H.Nomcebo; M., Sandrine Mbakop and S.,Maurice,Onyango, Magnetic Zeolite Polymer Composite as an Adsorbent for the Remediation of Wastewaters Containing Vanadium. *nternational Journal of Environmental Science and Development*, **2015**, Vol. 6, No. 8 .
92. L. Li; C., Luo; X. Li; H., Duan; X., Wang,, Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment,. *International Journal of Biological Macromolecules* **2015**, 66, 172.
93. M. Zhu; W., Liu; H., Liu; Y., Liao; J., Wei; X., Zhou and D., Xing, , Construction of Fe₃O₄/Vancomycin/PEG Magnetic Nanocarrier for Highly Efficient Pathogen Enrichment and Gene Sensing,. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 12873.
94. J-F.Liu; Z.-S., Zhao; G-B.,Jiang,, Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42 (18), 6949-6954.
95. N. Pragnesh and D.,Lakhan; V., Chopda,, Application of Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals *Journal of Nanotechnology* **2014**, Article ID 398569, 14 .
96. Y. L. F. Musico; C. M., Santos; M. L. P., Dalida and D. F., Rodrigues,, Surface Modification of Membrane Filters Using Graphene and Graphene Oxide-Based Nanomaterials for Bacterial Inactivation and Removal. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2, , 1559-1565.
97. G.B.Dadabdhara; K., Hussain; N.,Borthakur; P., Sharma; B. P., Sengupta,, Magnetic nanoparticles towards efficient adsorption of gram positiveand gram negative bacteria: An

- investigation of adsorption parameters and interaction mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2017**, 516 (2017) 161–170.
98. G. Schmid, Nanoparticules: from theory to application. . *Wiley-VCH* . **2004**.
99. D. Y. Patil,, Studies on functionalization of Fe₃O₄ MPNS with chitosan *Center for Interdisciplinary Research, D. Y. Patil University, Kolhapur* **2014**.
100. S.Rajput; C. P., D.Mohan,, Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water., *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, 468 (2016) 334–346.
101. I. Marzouk , Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. *Thèse Université Paris-Est*, **2012**.
102. L. J. Martinez ; A., Muñoz-Bonilla ; E.,Mazario; F. J., Recio;F. J., Palomares; P.,Herrasti,, Adsorption of chromium(VI) onto electrochemically obtained magnetite nanoparticles. . *International Journal of Environmental Science and Technology* . **2015**, (12), 4017-4024.
103. K. Petcharoen and A.,Sirivat, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method., *Materials Science and Engineering B*, **2012**, vol. 177, no.5, , pp. 421–427, 2012.
104. R. Lakhali, Nouveau procede d'elaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie seche:Caracterisation, etude du procede et proposition d'un mecanisme reactionnel. *Thèse l'université de toulouse* **2016**.
105. D.Langevin; A., Micelles and Microemulsions. *Rev. Phys. Chem.* **1992**, 1992, 43, 341.
106. K.Woo; H. j., Lee; J-P., Ahn, Y-S; Park, , α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. *Adv. Mater.* **2003**, 2003, 15, 1761.
107. H. Cui; Y., Liu, and W., Ren,, Structure switch between Fe₂O₃, - Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, **2013**, vol. 24, no.1., , pp. 93–97, 2013.
108. W.Tan; S., Santra; P.,Zhang; R., Tapeç; J., Dobson, , Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *US Patent*. **2003**, 6 548 264, 2003.
109. T.J.Daou; T. J., Begin – Colin; S.Greneche; J.M. Thomas; F.Derory; A. Bernhardt; P.,Legare; P. G.Pourroy,, Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *CHEM. Mater.* **2007**, 2007, 19, 4494.
110. C.B.Murray; D. J., Norris; M.G., Bawendi,, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 1993, 115, 8706.

111. M. Aliahmad;N., Nasiri Moghaddam ,, Synthesis of maghemite (g-Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles **2013**, 2013, pp. 264-268 Iran.
112. L. Poul;S., Ammar;N., Jouini;F.,Fievet,F., Villain,, Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. *Sci. Tech.* **2003**, 2003, 26, 261.
113. A.R.West, Solid State Chemistry and Its Applications, . In *John Wiley Sons* [Online] 1984.
114. R.Massart,,Préparation de ferrofluides aqueux en l'absence de surfactant ; comportement en fonction du pH et de la nature des ions présents en solution ,*C.R. Acad. Sc. Paris, C1*, **1980**, 291 (1980).
115. S. Liong, A Multifunctional Approach to Development, Fabrications and Characterizations of Fe₃O₄ Composite,”. Thèse Georgia Institut of Technology, North Ave, Atlanta, Georgia, **2005**.
116. P. Loekitowati Hariani; M., Faizal, Ridwan, Marsi and Dedi Setiabudidaya,, Synthesis and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye. *International Journal of Environmental Science and Development*, **June 2013**, Vol. 4, No. 3.
117. T.J.Daou, Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques. *Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg)* **2007**.
118. P. M.Ajayan; L. S., Schadler; P. V., Braun, , Nanocomposite Science and Technology. *Weinheim : Wiley-VCH.*, 2003. **2003**.
119. P. Vitoux, Elaboration de nanocomposites nanoparticules métalliques / polymere' en milieux fluides supercritiques. *Thèse l'université bordeaux I* **2008**.
120. O.Trabelsi, Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel. *Thèse Université de Reims* **2011**.
121. J. P.Vimlesh Chandra; Y. C., Jung Woo Lee; In-Chul Hwang, and Kwang ;S. Kim, , Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. . *ACS Nano* **2010**, VOL. 4 .NO. 7 . 3979–3986.
122. S. Singh; K. C., Barick; D., Bahadur,, Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes. *Nanomaterials and Nanotechnology* **2013**, vol.3.
123. S. Hokkanen ; A., Bhatnagar; M., Sillanp ,, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research* **2016**, 91 / 156-173.

124. O.Faruk; A. K., Bledzki; H-P., Fink; M., Sain,, Biocomposites reinforced with natural fibers: . *Prog. Polym. Sci.* **2012.**, *37 (11)*, 1552-1596.
125. C.Grégorio; P.-M., Badot; N., Morin-Crini,, Traitement des eaux par dur chitosane - Intérêts, méthodes et perspectives. In *Technique de l'Ingénieur*, éditions T.I.: 2009; pp 1-13.
126. P. Weijun; L.,Hongqiang; L.,Yanyan; S., Shaoxian,, A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *230 (Supplement C)*, 496-504.
127. T. S. Sreepasad; S. S., Gupta; S. M., Maliyekkal and T.,Pradeep,, Immobilized graphene-based composite from asphalt: facile synthesis and application in water purification. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *2013*, *246*, 213.
128. H. Yongqiang; L., Yue; W., Tao; M.,Junkui; W., Xingrui; G., Qiaojuan; K., Weina; X., Fubao; L., Yu; G., Jianping,, An environmentally friendly method for the fabrication of reduced graphene oxide foam with a super oil absorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *260 (Supplement C)*, 796-805.
129. P.Solís-Fernández; R., Rozada; J. I., Paredes; S., Villar-Rodil; M. J., Fernández-Merino; L., Guardia; A., Martínez-Alonso; J. M. D., Tascón,,Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *536 (Supplement 1)*, S532-S537.
130. P. Songfeng ; H.-M., Cheng,, The reduction of graphene oxide. *C A R B O N* **2012**, *(2 0 1 2) 3 2 1 0 – 3 2 2 8*.
131. P.Brisebois,,Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène: Préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nan op ar ti cules métalliques. Thèse.université du québec à montréal, 2017.
132. MJ.McAllister ;J.-L., Li DH.,Adamson;HC.,Schniepp;AA., Abdala;J., Liu ,et al,, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. . *Chem Mater* **2007**, *2007;19(18):4396–404*.
133. Z-S.Wu ; W., Ren ;L., Gao; J., Zhao Z., Chen ;B., Liu et al,, Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano* **2009**, *3(2):411–7*.
134. S.Stankovich; D.A.,Dikin; RD.,Piner; K. A.,Kleinhammes; Y.,Jia et al. , Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. . *Carbon* **2007**, *2007;45(7):1558–65*.

135. C. Gomez-Navarro ; R., Weitz; AM., Bittner ;M.,Scolari A., Mews; M., Burghard et al., Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. . *Nano Lett* **2007**, 2007;7(11):3499–503.
136. A. Amer Khudair Hussien, Reduced graphene oxide-based nanocomposites : synthesis, characterization and applications. doctorat de l'universite de lille 1, **2016**.
137. K. Sunil, *Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) via chemical reduction*. 2015; Vol. 1661.
138. D. Li; M. B., Mueller; S., Gilje; R. B., Kaner; G. G.,Wallace and G., Gordon, Nat., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature. Nanotechnol.* **2008**, 3, 101-105.
139. L.Jianchang; Z. Xiangqiong; R. Tianhui; E.,van der Heide,, The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. *Lubricants* **2014**, 2 (3), 137.
140. R.Sahraei; Z., Sekhavat Pour; M., Ghaemy,, Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: Removal of heavy metals and dyes from water. . *Journal of Cleaner Production* **2017**, 142 (Part 4), 2973-2984.
141. G. Jing; L. W., Haojie ;Y., Wael ;A., Amer; L.,Zhang,, Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, 416 / 86– 94.
142. M. Khan et al., holistic review of hydrogel applications in the adsorptive removal of aqueous pollutants: Recent progress, challenges, and perspectives. *Water Research* **2016**, 2016, DOI: 10.1016/j.watres.2016.10.0.
143. F. Bordi; G., Paradossi; C., Rinaldi; B., Ruzicka,, Chemical and physical hydrogels: two casesystems studied by quasi elastic light scattering, *Physica A. Statistical Mechanics and its Applications* **2002**, , 304, 119.
144. V.Cabuil. Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. 2015.
145. W. Chen; S., Li; C.,Chen and L.,Yan,, Self-Assembly and Embedding of Nanoparticles by In Situ Reduced Graphene for Preparation of a 3D Graphene/ Nanoparticle Aerogel. *Adv. Mater.* **2011**, 2011, 23, 5679–5683.
146. F.Teodorescu; Y., Oz; G., Quéniat; A., Abderrahmani; C., Foulon; M., Lecoœur; R., Sanyal; A., Sanyal; R.,Boukherroub; S., Szunerits,,Photothermally triggered on-demand insulin release from reduced graphene oxide modified hydrogels. *J. Control. Release* **2017**, 246, 164–173.

147. P-E.Chaumont,, La Photopolymérisation Des Résines Composites Thèse l'université lorraine **2012**.

Chapitre II :

Procédures expérimentales et
techniques de caractérisations

Introduction :

Dans ce chapitre sont présentées les procédures expérimentales utilisées pour la préparation des différents matériaux étudiés dans notre travail.

Dans un premier temps nous allons décrire la synthèse de deux types de nanohybrides (nanocomposites).

Le premier est un hydrogel magnétique: ce dernier est constitué d'une matrice polymérique (PEGDMA) dans laquelle sont co-encapsulés l'oxyde de graphène réduit (rGO) et des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4 @cellulose) préalablement synthétisées.

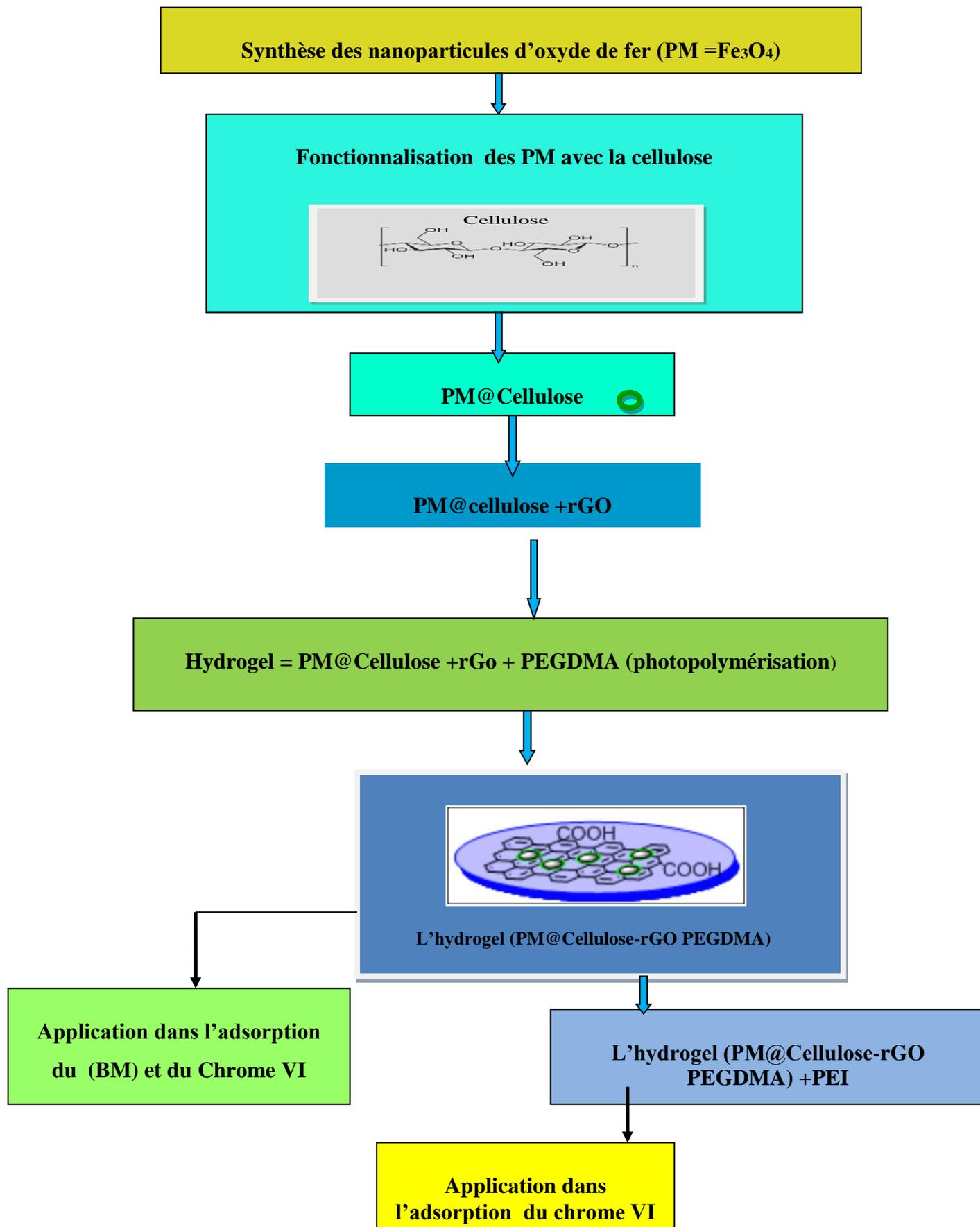
Le deuxième type de nanocomposite est à base d'oxyde de graphène réduit et des nanoparticules (Fe_3O_4) fonctionnalisées par le 2-nitrodopamine (rGO-PMND) ou par le chitosane (rGO-PMCS).

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description des protocoles expérimentaux et les conditions opératoires utilisés pour l'adsorption des polluants de différentes natures (bleu de méthylène, chrome VI, bactéries : E. Coli et S.aureus) par les matériaux synthétisés.

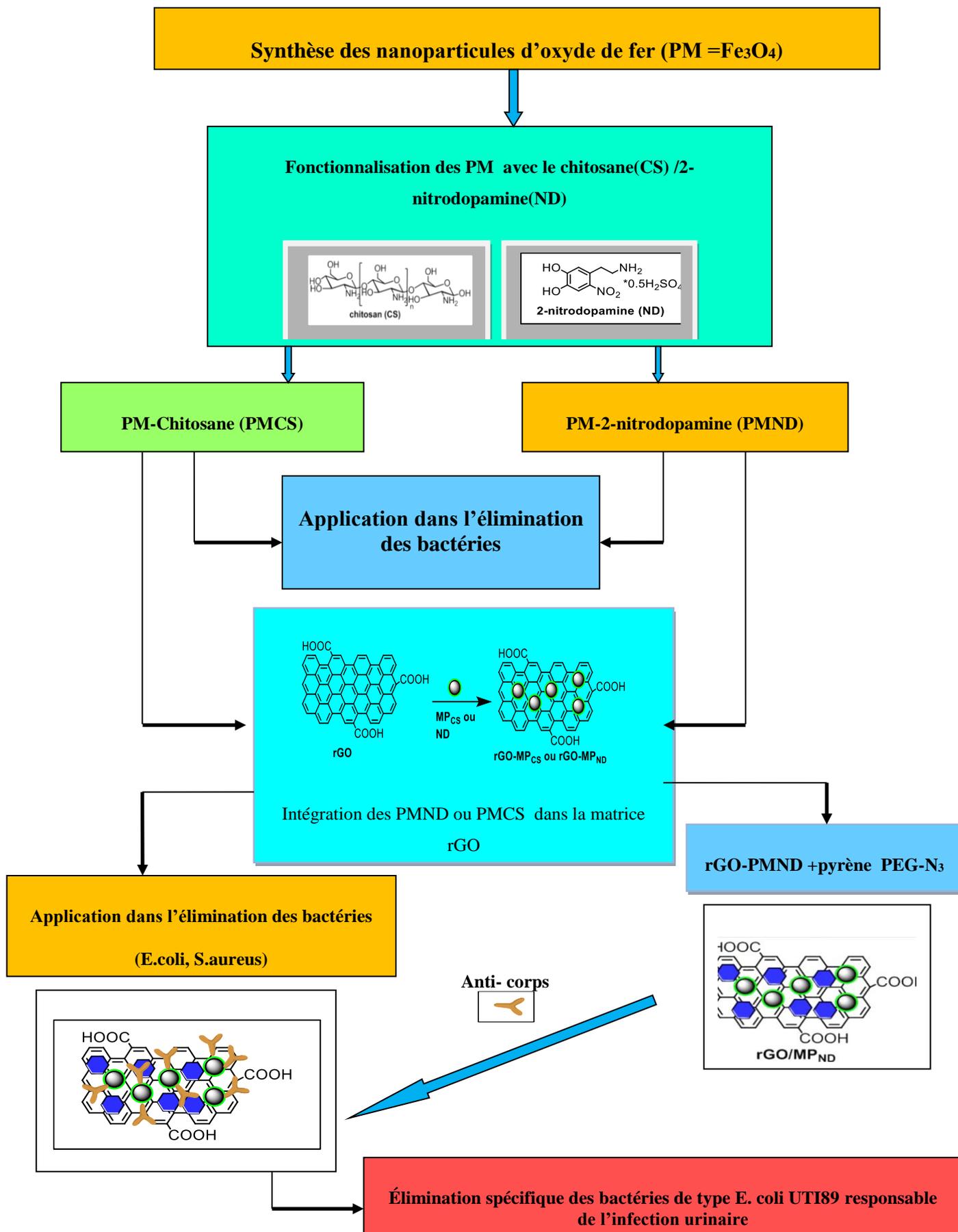
A la fin de ce chapitre seront présentées les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos matériaux et le dosage des polluants modèles que nous avons sélectionnés.

Ce travail est schématisé par les deux organigrammes (N°1 et N°2) suivants :

L'organigramme N°1 représente les étapes de synthèse de l'hydrogel et son application



L'organigramme N°2 représente les étapes de synthèse des nanohybrides et leur application



Partie I : Protocoles expérimentaux :

I. Synthèse des nanoparticules magnétiques et l'hydrogel (PM@Cellulose -rGO – PEGDMA)

La synthèse de l'hydrogel magnétique se fait en plusieurs étapes. La première étape est la préparation des nanoparticules d'oxyde de fer suivie de leur fonctionnalisation par la cellulose, ces dernières seront ensuite incorporées avec l'oxyde de graphène réduit dans une matrice polymérique (PEGDMA) (figure II-1)

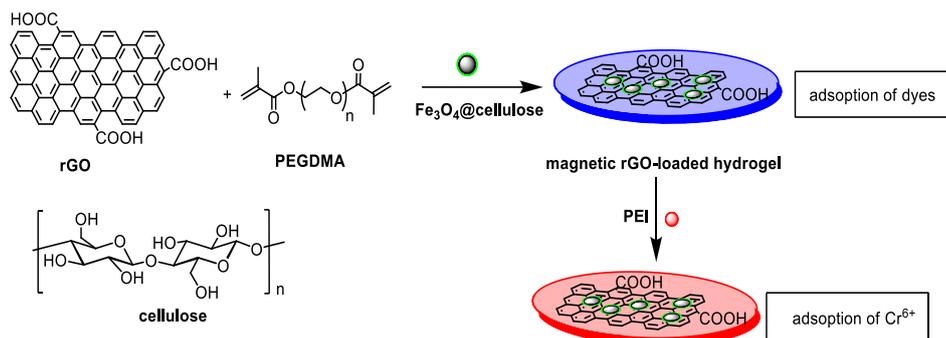


Figure II-1: Schéma de synthèse de l'hydrogel (PM@Cellulose -rGo PEGDMA)¹

I.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer.

La synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (PM) a été réalisée par la méthode de Co-précipitation selon le mode opératoire décrit dans la littérature². Nous avons utilisé les chlorures de fer (II) et de fer (III) comme sels précurseurs et comme base l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). La réaction bilan est la suivante:



Protocole:

Dans un ballon tricol de 50 mL, placé sous courant d'azote, on introduit successivement une solution aqueuse (eau désoxygénée) de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1,7 mmol, 10 mL) et de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (3,5 mmol, 10 mL). Le mélange est mis dans un bain ultrason chauffé à 50° C pendant 30 minutes, puis on ajoute, goutte à goutte, 2 mL d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , 33-34%). Un précipité noir se forme instantanément. La sonication est poursuivie à la même température durant trente minutes. Après refroidissement, les PM sont séparées à l'aide d'un aimant, lavées plusieurs fois à l'eau pour éliminer toute trace de base. Pour des utilisations ultérieures, les PM sont stockées sous forme de suspensions dans l'eau.

I.2. Synthèse des nanoparticules PM@Cellulose

Les PM@Cellulose ont été préparées, en ajoutant à une solution de PM (10 mg.mL^{-1} , 1 mL) une quantité de cellulose. Afin d'optimiser le rapport (PM/cellulose), différentes masses (7,14 et 20 mg) de cellulose (sigma Aldrich , biochimie, microcristalline) sont utilisées, Après une heure de sonication, à température ambiante, les particules magnétiques ont été isolées à l'aide d'un aimant. L'excès de cellulose est éliminé par plusieurs lavages à l'eau. Le précipité isolé après six cycles de lavage/précipitation consécutifs est séché dans un four ou une étuve à 50°C .

I.3. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (rGO)

L'oxyde de graphène réduit (rGO) a été préparé par réduction de l'oxyde de graphène (GO Graphenea, Spain) en utilisant l'hydrazine³⁻⁴. La méthode consiste à ajouter de l'hydrate d'hydrazine (0,50 mL, 32,1 mM, 98%) à 5 mL d'une suspension aqueuse d'oxyde de graphène ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$). La solution est mise sous agitation magnétique à 100°C pendant 24 heures. Le précipité qui se forme progressivement au cours de la réaction de réduction est isolé par filtration sur une membrane PVDF $0,45 \mu\text{m}$ (tailles des pores). Le rGO, lavé abondamment avec l'eau ($5 \times 20 \text{ mL}$) puis avec du méthanol ($5 \times 20 \text{ mL}$), est ensuite séché à l'étuve.

I.4. Formation de l'hydrogel magnétique (PM@Cellulose -rGO – PEGDMA)

Pour l'obtention de l'hydrogel magnétique à matrice polymère PEGDMA chargé d'oxyde de graphène réduit, les PM@ cellulose- rGO ont été incorporés dans le polymère.

La méthode est inspirée de celle utilisée au laboratoire lors des travaux antérieurs sur les protéines⁵. La synthèse a été réalisée selon le protocole suivant : Un mélange de Poly (éthylène glycol) di méthacrylate (PEGDMA ,89 mg, 29,7 μmol), PM@cellulose (10 mg), rGO (1 mg) et de 2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA (5 mg, 19,5 μmol) dans 100 μL de diméthylformamide (DMF) est mis sous ultrasons pendant 15 min. Le mélange est ensuite placé sous irradiation UV en utilisant une lampe de type (365 nm, Blak-Ray UVP model B-100AP/R). Après 15 minutes d'irradiation, l'hydrogel a été lavé plusieurs fois avec le (DMF), puis avec de l'eau pour enlever tous les réactifs n'ayant pas réagis. Ces derniers ont été lyophilisés pour les séchés et mis sous forme de pastilles de différentes dimensions, que nous avons découpées manuellement en petits carreaux de différentes masses.

I.5. Incorporation du PEI dans l'hydrogel magnétique (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA)

L'introduction de polyéthylèneimine (PEI) se fait par immersion d'une pastille d'environ 1,5 mg de l'hydrogel précédent dans une solution aqueuse de PEI (1 mg.mL^{-1}). Après pendant 2 heures sous ultrason, la pastille est lavée rigoureusement avec de l'eau (trois fois durant 15 min sous ultrason).

II. Synthèses des nanohybrides magnétiques (rGO-PMCS/, rGO-PMND)

Ces matériaux hybrides sont obtenus, en mettant en contact, la nanoparticule magnétique fonctionnalisée par le 2-nitrodopamine (PMND) ou par le chitosane (PMCS) avec différente quantité d'oxyde de graphène réduit, afin de déterminer le rapport massique adéquat pour cette synthèse.

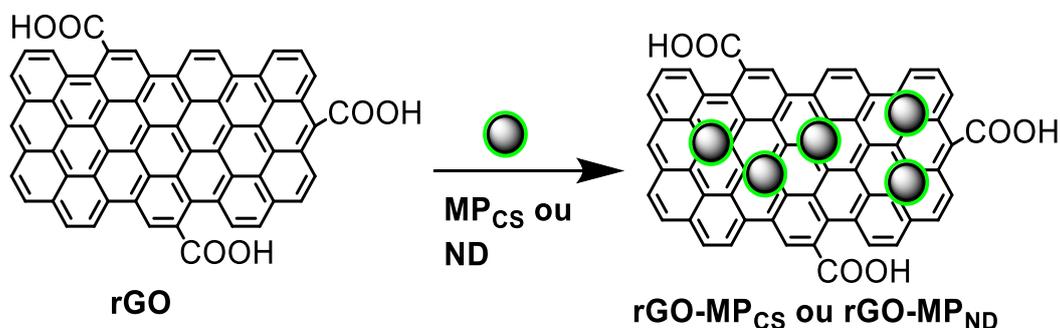


Figure II-2: Schéma de synthèse des nanohybrides rGO-PMND et rGO-PMCS

II.1. Synthèse des nanoparticules PM-chitosane (PMCS) et PM-2-nitrodopamine (PMND)

Les PM-chitosane et PM-2-nitrodopamine sont des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) enrobées de chitosane ou de 2-nitrodopamine. Elles sont obtenues, en ajoutant quelques milligrammes (7, 14 et 20 mg) de chitosane ou du 2-nitrodopamine à une solution aqueuse des nanoparticules (Fe_3O_4) de concentration de 10 mg.mL^{-1} . Les nanoparticules habillées de chitosane ou 2-nitrodopamine sont séparées à l'aide d'un aimant, après une heure de sonification à température ambiante. Les particules magnétiques, obtenues après six cycles de lavage/précipitation consécutifs, sont séchées à 50°C .

II.2. Synthèse des nanohybrides rGO - PM-chitosane

L'intégration des PMCS dans la matrice oxyde de graphène réduit (rGO) se fait sous ultrason. Pour cela on prépare séparément des solutions aqueuses de rGO et de PMCS de concentration ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$). Le mélange de deux solutions avec différent rapport massique est mis sous ultrason (35kHz) pendant 90 min. Le nouveau matériau (rGO-PMCS) formé est isolé à l'aide d'un aimant et purifié en faisant des lavages/précipitations consécutifs avec de l'eau. Le précipité récupéré après six lavages est séché à l'étuve à 50° C .

II.3. Synthèse des nanohybrides de rGO -PM-2-nitrodopamine

La même procédure décrite pour la synthèse des rGO -PMCS est employée pour la préparation des nanostructures rGO-PMND.

III. Formation du rGO -PMND /pyrène PEG anticorps

La fonctionnalisation se fait comme nous l'avons mentionné sur l'organigramme résumant notre travail (organigramme N°2). Les nanostructures rGO-PMND ont été appliquées dans l'élimination des bactéries.

La fonctionnalisation des nanohybrides rGO-PMND pyrène PEG /anticorps a été réalisée dans le but de son application dans l'élimination sélective d'un type de bactéries.

III.1. Fonctionnalisation de rGO-MPND avec le pyrène-PEG-N₃.

La fonctionnalisation covalente des structures à base de graphène par les dérivés du pyrène à pour objectif d'empêcher l'adhésion des bactéries à la surface de rGO, cette étape est nécessaire pour l'application envisagée.

III.1.1. Synthèse de N-(26-azido-3,6, 9,12, 15, 18, 21, 24 octaoxahehexacosyl) pyrène-1-carboxamide (Pyrène-PEG)⁶.

Le dérivé du Pyrène sélectionné est le N-(26-azido-3,6, 9,12, 15, 18, 21, 24 octaoxahehexacosyl) préparé à partir de l'acide pyrène-1-carboxylique (pyrène-COOH) comme rapporté précédemment par le groupe NanobioInterfaces⁷. Brièvement, de l'acide 1-pyrène-carboxylique (100 mg, 0,41 mmol) et du carbonate de (N, N'-disuccinimidyl DSC) (125 mg, 0,49 mmol) sont dissout dans du CH_2Cl_2 anhydre (15 ml). A cette solution, on ajoute lentement et sous agitation une solution du triéthylamine (TEA) (68 μL , 0,49 mmol) et du

NH₂-PEG8-N₃ (214 mg, 0,49 mmol) dissous dans du CH₂Cl₂ (2 mL)). La solution obtenue est maintenue sous agitation pendant une nuit à température ambiante.

Après évaporation, sous vide. Le produit obtenu est dissous dans CH₂Cl₂ (6 mL), lavé avec une solution aqueuse à 5% de HCl (5 mL, deux fois) et H₂O (5 mL, deux fois) et séché sur MgSO₄. Le résidu a été purifié par Chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant CH₂Cl₂ et le produit a été isolé caractérisé (voir l'annexe).

Les nanostructures rGO-MPND (500 µg.mL⁻¹) ont été mélangées avec une solution aqueuse de pyrène-PEG (5 mM) et les suspensions remuées pendant 1 h à température ambiante. Tous les échantillons ont été isolés par un aimant et purifié par six cycle de lavage/précipitations consécutifs avec de l'eau. Le schéma suivant illustre la structure formée après la fonctionnalisation par pyrène-PEG-N₃.

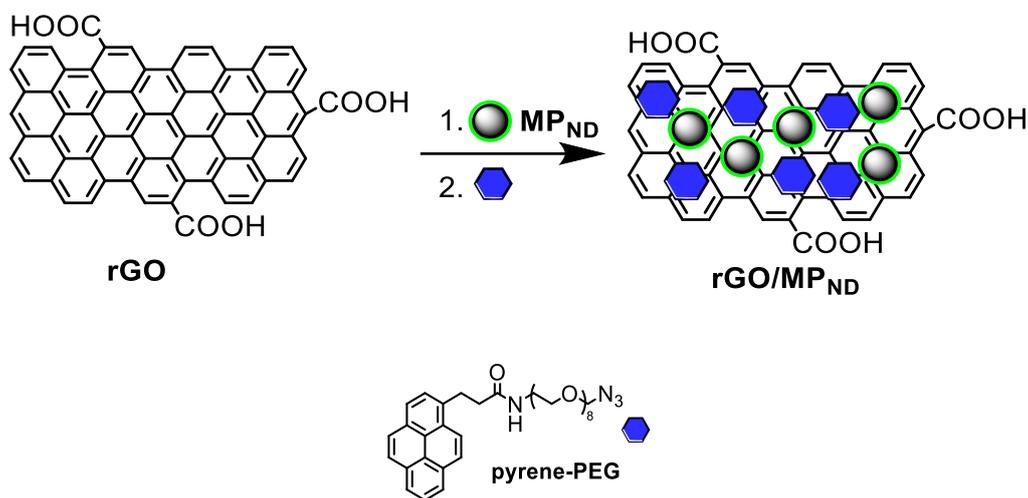


Figure II-3 : Schéma de fonctionnalisation de rGO-MPND par le pyrène-PEG.

III.2. Intégration de l'anticorps (anti-FimA) sur pyrène-PEG-rGO-MPND

L'immobilisation d'anticorps (anti-FimA) sur les nanostructures rGO-MPND a été réalisée par des liaisons chimiques. Brièvement, les nanocomposites rGO-MPND (500 µg mL⁻¹) a été mélangé avec une solution d'anticorps 100 fois plus diluée (1 mg.mL⁻¹), à l'aide d'une solution tampon (PBS) (10 mM, pH = 7,4). Pour former un intermédiaire acide très réactif, le N-hydroxysuccinimide (NHS) (25 mM) est couramment utilisé en chimie organique comme activateur d'acide carboxyliques. Le NHS est ajouté à l'EDC-HCl (25 mM), 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC).

La réaction a été laissée sous agitation à 4° C pendant 2 heures, suivie d'une extraction magnétique et de lavage à une solution PBS pour enlever l'anticorps faiblement adsorbés. Avant l'utilisation, les particules ont été stockées dans le tampon PBS à 4° C.

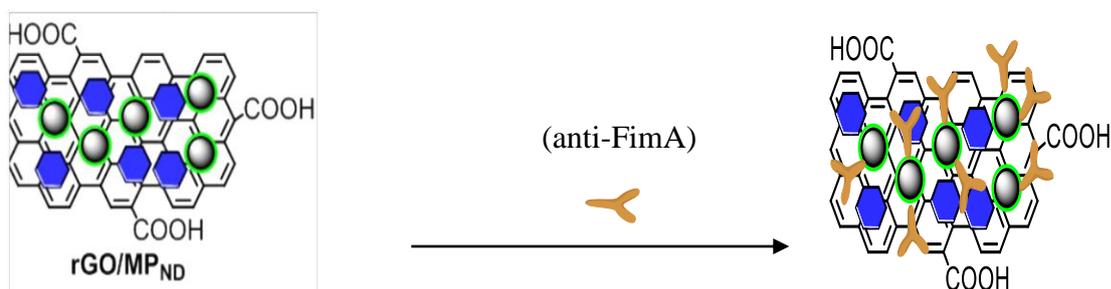


Figure II-4 : Intégration d'anticorps (anti-FimA) sur pyrène-PEG-rGO/MPND.

IV. Application de l'hydrogel dans l'adsorption du bleu de méthylène et des ions chromate (Cr^{6+})

Après caractérisation des nanohybrides synthétisés, ils ont été testés dans l'adsorption de deux polluants modèle de différente nature (organique et inorganique) le bleu de méthylène et le chrome hexavalent.

IV.1. Application de l'hydrogel dans l'adsorption du bleu de méthylène.

Pour chaque expérience, une masse m de l'hydrogel est mise en contact avec une solution de bleu de méthylène, sous agitation 200 rpm et à température ambiante. Des solutions de BM ont été préparées en utilisant l'eau ultra-pure pour prévenir et minimiser les interférences possibles. A la fin des expériences d'adsorption, la concentration du BM est déterminée en mesurant l'absorbance de la solution à $\lambda = 664 \text{ nm}$ à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les quantités adsorbées ont été évaluées à partir de la variation de la concentration de la solution en utilisant l'équation suivante.

$$\text{Taux (\%)} = \frac{(C_{\text{initiale}} - C_{\text{finale}})}{C_{\text{initiale}}} \times 100$$

C_{initiale} étant la concentration de la solution initiale du BM et C_{finale} la concentration finale du BM en solution. La concentration finale déterminée à partir de la courbe d'étalonnage du BM (voir l'annexe).

Loi de Beer -Lambert

$$A = \varepsilon * l * C$$

A : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε est le coefficient d'extinction molaire, exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée ; elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (cm).

C est la concentration molaire de la solution ($mol \cdot L^{-1}$).

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du BM (pH, concentration initial de BM, temps de contact et masse de l'adsorbant).

L'ajustement du pH initial de la solution du bleu de méthylène se fait en ajoutant quelques gouttes des solutions NaOH et HCl de 0.1M pour les différentes valeurs de pH variant de 2 à 10.

Les expériences ont été réalisées en utilisant les différentes masses d'hydrogel allant de 0,1 à 2,4 mg et des concentrations du BM allant de 1 à 30 $mg \cdot L^{-1}$.

- **Régénération et réutilisation d'hydrogel**

Le recyclage des adsorbants est un paramètre crucial dans les applications pratiques, en raison de strictes exigences économiques pour le développement durable. Un adsorbant ne doit pas posséder seulement une capacité d'adsorption élevée, mais aussi il doit être facilement régénéré.

La régénération de l'hydrogel PM@Cellulose-rGO-PEGDMA a été réalisée par immersion de la pastille chargée en BM dans de l'éthanol pur.

IV.2. Application de l'hydrogel dans l'adsorption des ions chromate

Les expériences d'adsorption des ions chromate à partir de solutions aqueuses ont été réalisées en introduisant différentes masses d'hydrogel (hydrogel /hydrogel- PEI) à température ambiante. Une solution mère de $K_2Cr_2O_7$ ($500 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) et des solutions de différentes concentrations de Cr^{6+} ($10\text{-}400 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) ont été préparées. Le pH des solutions de chrome a été ajusté à l'aide des solutions de HCl et NaOH de concentration 0,1 M.

À des intervalles de temps donnés, la concentration des ions chromate était déterminée en mesurant l'absorbance de la solution à $\lambda = 357 \text{ nm}$ à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

- **Régénération de l'hydrogel**

La régénération se fait en milieu basique⁸. Elle a été réalisée par immersion de l'hydrogel chargé de Cr^{6+} dans une solution de NaOH de concentration 0,1 M sous agitation pendant 4h.

- **Sélectivité de l'hydrogel PEI aux ions chromate**

Lors de ce travail, nous avons examiné l'effet de quelques ions sur l'adsorption du chrome, pour cela nous avons introduit différents ions (chrome(Cr^{3+}), cuivre(Cu^{2+}), sodium (Na^+), chlore(Cl^-), potassium (K^+) et de nitrate (NO_3^-) de concentration de 120 mg.L^{-1} et les ions de chromate de Cr^{6+} de 60 mg.L^{-1} .

V. Application des nanocomposites dans l'élimination des bactéries.

Les nanostructures (PMCS, PMND, rGO-PMCS, rGO-PMND...) qui ont été synthétisées après leurs caractérisations, ont été appliquées dans l'élimination des bactéries.

V.1. Modes opératoires

Les suspensions (5 mL) de la solution des bactéries ont été mélangées avec les nanostructures magnétiques (5 mL) sous agitation (200 tr/min, 37°C). Après un temps donné, on effectue un prélèvement pour mesurer la concentration des cellules bactériennes restant en solution.

V.1.1. Préparation des solutions de bactéries

Des souches de bactéries de trois types (le gram négatif type E. coli UTI89 (UTI89), E. coli UTI89 sans fimbriae de type 1 (UTI89 Dfim) et le Staphylocoque aureus à gram positif) ont été cultivées sur des plaques dans un bouillon Luria Bertani (LB) agar à 37°C avec une agitation de 180 tr/min, pendant 24 heures.

Après une dilution 50 fois, l'incubation est prolongée jusqu'à ce que le DO_{600} atteigne 0.5 équivalent à une concentration de $1.10^9 \text{ cellules. mL}^{-1}$ (cfu). Les bactéries ont été remises en suspension dans du PBS (0,01 M) et ajustés à la concentration requise.

Les échantillons de sérum ont été fournis par le CHU de Lille.

Les anticorps anti-fimbriaux ont été obtenus en immunisant le sérum des rats avec des fimbriae purifiées, qui ont été délipidés et purifié sur une chromatographie d'affinité protéine.

V.1.2. Préparation des solutions à différentes concentrations de bactéries et de nanostructures

Les suspensions bactériennes ont été diluées à la concentration désirée (1.10^1 - 1.10^8 cfu.mL⁻¹). Les nanostructures magnétiques (rGO-MPND, MPND, rGO-MPCS et MPCS) de différentes concentrations (4-10 mg.mL⁻¹) ont été dispersées par l'intermédiaire (5 min, bain à ultrasons Branson 5800) dans une solution tampon de PBS (5 mL, 10 mM, pH 7,4).

V.2. Détermination des concentrations des solutions bactériennes (après traitement)

Les suspensions (5 mL) de la solution des bactéries ont été mélangées avec les nanostructures magnétiques (5 mL) sous agitation (200 tr/min, 37° C). Les prélèvements ont été effectués périodiquement pour mesurer la concentration de solution des cellules de bactéries.

V.2.1. La méthode de l'UV /visible

La concentration de solution des cellules de bactéries est déterminée par UV/Vis après séparation des nanostructures magnétiques en appliquant un champ magnétique externe. La figure II-5 montre une photographie des cuvettes UV contenant des bactéries avec les nanostructures (avant et après captage des bactéries avec les nanostructures).

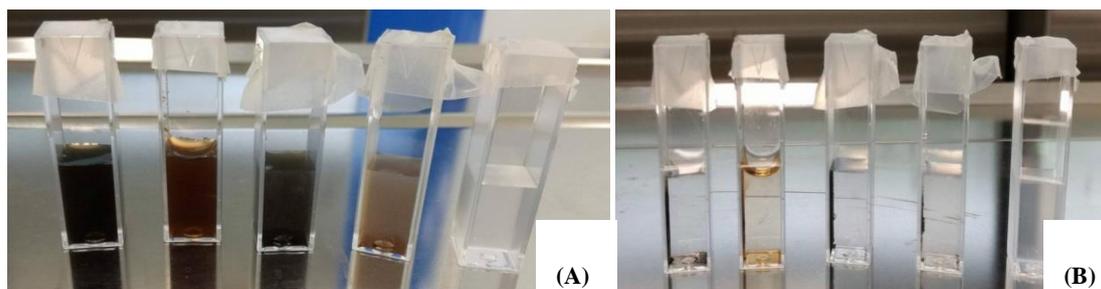


Figure II-5: photographies des bactéries avant (image A) et après (image B) captage avec différentes nanostructures ; de gauche à droite 1-rGO-MPND ,2-MPND ,3 -rGO-MPCS ,4-MPCS ,5 – E. coli Control)

L'efficacité d'élimination (E) a été calculée selon l'équation suivante :

$$E(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

Où A_0 est absorbance l'initiale, A_t est absorbance après le captage des cellules.

V.2.2. La méthode de comptage des cellules bactériennes

Après la séparation magnétique des nanostructures, nous avons déterminé le nombre de bactéries viables, capables de se multiplier. Une série de solutions bactériennes (après traitement) diluées 10 fois dans une solution tampon PBS sont réparties dans des boîtes de pétrés contenant LB-agar (10 μ L). Le contrôle se fait par comptage du nombre de colonies avant et après une nuit d'incubation à 37 °C.

V.2.3. Teste de viabilité cellulaire de bactéries

- La méthode

Les méthodes principales utilisables pour l'étude des cellules viables Procaryotes et microorganismes unicellulaires Eucaryotes sont nombreuses. dans ce travail nous avons utilise la méthode Kit de viabilité bactérienne BacLight SYTO9 / iodure de propidium Vivre / Morte pour l'analyse des bactéries⁹.

Le principe de ce kit est basé sur une double coloration par l'intermédiaire de deux fluorophores : le SYTO9[®] et l'iodure de propidium (PI).

✓ Le SYTO9[®] est un fluorophore qui, après excitation à 470nm, émet une fluorescence de couleur verte (540nm). Ce marqueur possède la capacité de diffuser dans les cellules, intègres ou non, et d'émettre de la fluorescence une fois lié à l'ADN. Le SYTO9[®] permet donc de marquer la totalité les cellules d'un échantillon.

✓ L'iodure de propidium est un agent intercalant de l'ADN, une fois lié à ce dernier le PI émet une fluorescence rouge (635nm) après excitation à 470nm. Ce fluorophore ne peut pénétrer dans les cellules que si les membranes sont altérées, seules les cellules mortes fluorescent en rouge (figure II- 6).

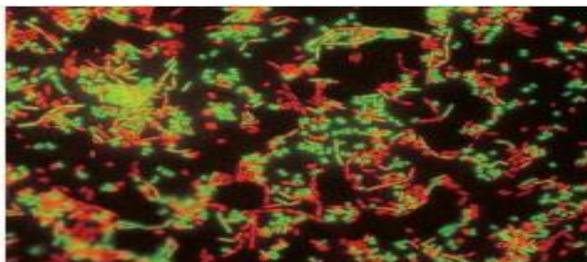


Figure II-6: Coloration Kit de viabilité bactérienne BacLight SYTO9 / iodure de propidium Vivre / Morte. En vert les cellules viables, en rouge les autres cellules.

- **Protocole du la coloration des bactéries**

La quantité totale de cellules bactériennes vivantes et mortes a été déterminée en utilisant le Kit de viabilité bactérienne BacLight SYTO9 / iodure de propidium Vivre / Morte¹⁰.

Un mélange 1: 1 de colorant d'acide nucléique (SYTO 9¹) et d'iodure de propidium (PI²) a été préparé et 3 µL ont été ajoutés à la matrice de séparation, le mélange homogène est incubé à température ambiante dans l'obscurité pendant 15 min.

Une solution de volume de 5 uL de la suspension de bactéries colorées a été déposée entre une lame de verre et une lamelle couvre-objet.

Les lames ont été observées en utilisant un microscope à fluorescence (Leica AF6000 LX équipé d'une caméra Andor iXon 885 en utilisant un objectif d'immersion dans l'huile (objectif 100 °, 1,4 NA).

Le signal de fluorescence a été acquis en utilisant une double bande d'excitation et des ensembles de filtres d'émission pour la protéine fluorescente verte et la protéine fluorescente rouge.

¹SYTO9 est le colorant qui pénètre par la membrane de bactéries vivantes, en vert

²PI une coloration indique les bactéries mortes dû à l'endommagé des parois des membranaires cellulaires et donne une couleur rouge fluorescente.

Partie II : Techniques de caractérisations

Afin d'acquérir un maximum d'informations sur les échantillons produits en laboratoire, il est important d'utiliser une multitude de techniques différentes. Pour cela les échantillons obtenus après chaque étape de synthèse, ont été caractérisés par différentes techniques. Certaines ont été utilisées pour déterminer la microstructure et la morphologie des matériaux ou la taille des particules (MEB, TEM, DLS), d'autres nous ont permis de confirmer la composition et la nature des liaisons formées (XPS, EDX FT-IR, Raman, ATG, RMN..).

VI. Taille et morphologie

VI.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscopy en anglais) ¹¹ est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Pour déterminer la morphologie et la structure de l'hydrogel et aussi l'état des membranes des bactéries avant et après traitement par les nanohybrides (nanostructures), des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises sur un instrument ESEM-FEG / EDAX Philips XL-30 (Philips, Eindhoven, Pays-Bas) en utilisant une tension d'accélération de 10 kV.

VI.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET -HR)

Cette technique a été utilisée afin de déterminer la taille réelle et la forme des nanoparticules d'oxyde de fer enrobées par ces différents polymères (cellulose, chitosane). Le MET permet d'atteindre des résolutions atomiques (1,7 Å) que le MEB ne peut pas atteindre.

Néanmoins, l'utilisation de ces microscopes dans le cas de l'observation (imagerie) des poudres nanométriques s'est avérée inopportune vu leurs très fines dimensions. Par conséquent, les images réalisées n'apportent qu'une indication globale sur l'auto-organisations des nanoparticules. Dans le cas de notre travail les caractérisations ont été effectuées à l'aide d'un appareil FEI, TECNAI G2 F20 fonctionnant à une tension accélérée de 300 kV). L'imagerie en MET est requise dans les cas des échantillons de très faible tailles. Un mg de poudre est dispersé dans 5mL d'isopropanol puis 10µL sont déposés sur une grille de cuivre carbonée.

VI.3. Mesures de DLS et du potentiel zêta.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique qui apporte des informations sur la taille des particules de dimension nanométrique.

La connaissance de la charge de surface en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration en ions ou en tensioactifs) permet de mieux comprendre la stabilité des émulsions, de maîtriser les procédés d'extraction/séparation dans le traitement des eaux usées.

La mesure du potentiel zêta des particules permet une estimation de la charge de surface portée par celle-ci et, par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption des polluants (chrome, bleu de méthylène et les bactéries).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Nano-ZS de Zeta-size (Malvern Instruments Inc. Worcestershire, Royaume-Uni). Les échantillons (PM@cellulose PMND, PMCS, rGO, rGO -PMND, rGO -PMCS, les deux types bactéries E.coli et S.aursus) ont été analysés, à différents pH, dans l'eau Milli-Q à 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

VII. Analyse quantitatives et qualitatives

VII.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge par réflexion totale interne est une technique d'analyse non destructrice qui permet d'analyser des solides. La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques (COOH, NO₂..)¹². Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière.

Les analyses infrarouges ont été effectuées sur différents échantillons après chaque étape de synthèse. L'appareil utilisé est de type Thermo Fisher Scientific Inc. Nicolet 8700, dans une gamme comprise entre 650 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 6 cm^{-1} . Les échantillons ont été analysés sous forme de pastille dans KBr (environ 1mg de l'échantillon /200 mg de KBr).

VII.2. Spectroscopie Raman

La diffusion Raman exaltée de surface est l'un des domaines prometteurs pour des applications potentielles dans l'identification et la caractérisation structurelle les échantillons

de rGO, PEGDMA et l'hydrogel. Bien que le principe soit différent, la spectroscopie Raman, permet d'obtenir dans la plus part des cas la même information que la spectroscopie infrarouge, elles présentent toutefois un certain nombre d'avantages, notamment l'utilisation d'échantillon sous n'importe quelle forme, sans dilution.

C'est une méthode non destructive bonne résolution, permettant ainsi la caractérisation des matériaux composite en identifiant les phases ou les composés chimique. Cette exaltation permet ainsi de détecter spécifiquement des échantillons adsorbés avec des concentrations extrêmement faibles.

Des spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de type LabRam HR Micro-Raman (Horiba JobinYvon, France) associé à une diode laser 473 nm comme source d'excitation. La lumière visible est focalisée par un objectif de x100. La lumière diffusée est recueillie par le même objectif en configuration de rétrodiffusion, dispersée par un monochromateur à focale de 1800 mm est capté à l'aide d'une caméra à dispositif à couplage de charge (CCD).

VII.3. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Cette technique permet de déterminer l'environnement électronique d'un élément (oxydes de fer et les oxydes de fer enrobe) ¹³ présent dans nos échantillons solides (Fe_3O_4). C'est une sonde chimique locale qui renseigne sur l'environnement atomique de l'élément cible (i.e. distances, natures et nombre des atomes voisins présents sur un rayon de 4-5Å) et sur son degré d'oxydation.

C'est une technique non destructive qui donne de l'information sur la nature chimique des éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Cette technique donne également de l'information sur la structure électronique, sur l'organisation et sur la morphologie de la surface d'un matériel.

VII.4. Spectroscopie dispersive en énergie (EDS).

La spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDS) permis d'établir des cartographies élémentaires des échantillons observés. C'est une technique d'analyse chimique élémentaire qui est basée sur l'interaction d'une source de rayons X avec l'échantillon. Le détecteur EDS est couplé avec un microscope électronique de type MET. Pour stimuler l'émission caractéristique des atomes présents dans l'échantillon. La différence en énergie entre ces deux

niveaux est alors relâchée sous la forme d'une radiation (rayons X). Le nombre, ainsi que l'énergie des rayons X peuvent être mesuré à l'aide du spectromètre EDS.

VII.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C des molécules organique synthétisées (2-nitrodopamine et de pyrène-PEG) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker -300 MHz. Le chloroforme deutéré (CDCl_3) et DMSO- d_6 sont utilisés comme solvant et le TMS comme étalon interne.

VII.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps, dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet la caractérisation des matériaux par leur température de décomposition. Une analyse de cette variation permet d'obtenir de l'information sur la composition de l'échantillon.

Dans ce travail, l'ATG a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique (TG 209 F3 tarse, Netzsch). La variation de température a été faite à une vitesse de chauffage de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ dans un creuset d' Al_2O_3 .

Une correction de la ligne de base a également été effectuée sous un courant d'azote, circulant à un débit de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, à la même vitesse de chauffage avec un creuset vide. Toutes les analyses ont été effectuées en prenant environ 5 mg de chaque échantillon dans un creuset d' Al_2O_3 à l'intervalle de température allant de 30 à $980 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère d'azote.

VII.7. Caractérisation magnétique des nanoparticules.

Cette caractérisation a pour but la comparaison des propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxyde de fer avant et après modification par le rGO, la cellulose, le chitosane ou le 2-nitrodopamine. Les propriétés magnétiques ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre SQUID MPMS-XL. Les cycles d'aimantation $M(H)$ ont été mesurés à 300 K en balayant le champ magnétique appliqué entre 20 kOe et -20 kOe.

Une variation thermique d'aimantation a été mesurée à l'aide de la procédure (ZFC) zéro-field-cold, pour laquelle l'échantillon est d'abord refroidi jusqu'à 5 K en absence de champ

magnétique appliqué, et puis la magnétisation est mesurée pendant le réchauffement de l'échantillon jusqu'à 400 K, avec un champ magnétique appliqué de 80 Oe.

VII.8. Spectrophotométrie UV-visible.

L'absorbance des composés chimiques dans le domaine UV-visible est associée à des transitions entre les niveaux d'énergie électronique. Les transitions se font généralement entre une orbitale liante (ou doublet libre) et une orbitale anti-liante (ou non-liante vacante).

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant aux transitions présentes au sein de l'échantillon (rGO, PM@cellulose, PM-chitoane, PM-Nitrodopamine...) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (bleu de méthylène, chrome et les bactéries).

Les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre double faisceau de Perkin Elmer Lambda 950 dans des cuvettes de quartz avec une longueur de trajet optique de 1 cm.

VII.9. La surface spécifique

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température selon (BET) Brunaur, Emmele et Teller. La surface spécifique est estimée après dégazage, par adsorption d'une monocouche de gaz, par liaison de Van Der Waals, autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon¹⁴.

L'instrument BET nous a permis d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon (PMND et PMND-rGO) ainsi que la distribution de ses pores en fonction de leur taille.

VIII. Références

1. F. Halouane; Y., Oz;D. Meziane;A. Barras;, J.,Juraszek; Santosh; K., Singh;S., Kurungot Pankaj; K,Shaw; R., Sanyal; R.,Boukherroub;A., Sanyal ;S.,Szunerits,, Magnetic reduced graphene oxide loaded hydrogels: Highly versatile and efficient adsorbents for dyes and selective Cr(VI) ions removal. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 507 (2017) 360-369.
2. M.Mazur; A.,Barras; V.,Kuncser; A.,Galatanu; V.,Zaitzev; K.,Turcheniuk; P.,Woisel; J.L.,yskawa;W. L.; R.Boukherroub; S.Szunerits, Iron oxide magnetic nanoparticles with versatile surface functions based on dopamine anchors. *Nanoscale* **2013**, 5 (7), 2692-2702.
3. S.Sasha, A.; Dikin, D. D.; Piner, R. A.; Kohlhaas, K.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen;T., SonBinh; S.R., Rodney ,, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, 45 (7), 1558-1565.
4. P. Songfeng ; H.-M., Cheng,, The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, 50 (9), 3210-3228.
5. F.Teodorescu; Y., Oz; G., Quéniat,A., Abderrahmani; C.,Foulon; M.,Lecoeur; R,Sanyal; A.,Sanyal; R.Boukherroub;S.Szunerits,, Photothermally triggered on-demand insulin release from reduced graphene oxide modified hydrogels. *Journal of Controlled Release* **2017**, 246, 164-173.
6. F. Halouane; R., Jijie; D., Meziane; C. Li;S., Singh; J., Bouckaert; J., Jurazek; S., Kurungot; A.,Barras; M.Li; R., Boukherroub ; S.,Szunerits,, Selective isolation and eradication of E. coli associated with urinary tract infections using anti-fimbrial modified magnetic reduced graphene oxide nanoheaters†. *J. Mater. Chem. B*, **2017**, 5, 8133.
7. A. Barras;S., Szunerits; L.,Marcon; N., Monfilliette-Dupont and R., Boukherroub,, Functionalization of diamond nanoparticles using "click" chemistry. *Langmuir*, **2010**, 236, 13168.
8. Y.Panga; G., Zenga; L. T., Yi Zhanga;Y., Liua; X.,Lei; Z., Li ;J.,Zhanga; Z., Liua; Y.,Xionga,, Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal* **2011**, 175 (2011) 222– 227.
9. L. Boulos et al, LIVE/DEADÒ BacLightE: application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water. *Journal of Microbiological Methods* **1999**, 37 / 77 -86.
10. L.Alleron, Etude de l'état viable non cultivable (vbnc) chez legionella pneumophila lens apres traitements monochloramine et thermique *Thèse Université de poitiers france* **2006**.

11. K.Lahcen et al , La microscopie électronique à balayage sous environnement gazeux (MEB-EG) - Du principe à l'étude optimisée des matériaux .Editeur(s) : Ellipses Collection : Formations et techniques **2017** .ISBN : 9782340018068.
12. L.Obeid, Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. *Thèse .Université Pierre et Marie Curie - Paris. 2014.*
13. A.D'Huysser; B., Lerebours-Hannoyer, M.,Lenglet, J.P., Bonnelle, , La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et la répartition des ions cuivre Cu⁺ et Cu²⁺ dans les ferrites de cuivre. . *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 39 (2), 246-256.
14. S.Brunauer; Emmett; P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.

Chapitre III :
Synthèses et caractérisations de
l'hydrogel

Introduction:

L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels. L'incorporation des nanoobjets dans des structures polymères permet de modifier leurs propriétés et d'élargir leurs champs d'applications.

Pour des applications dans le domaine de l'environnement, nous nous sommes proposé d'élaborer des nanocomposites à base de nanoparticules d'oxyde de fer et de graphène dans le but de les utiliser en tant qu'adsorbants stables et réutilisables.

L'hybridation du graphène et des nanoparticules d'oxyde de fer permet d'obtenir un matériau avec des propriétés magnétiques et adsorbantes améliorées. De nombreuses études récentes menées à l'échelle du laboratoire sont démontrés l'efficacité de ces composites dans l'extraction de divers polluants des milieux aqueux. Toutefois, les applications industrielles sont entravées par la dispersion des nanoparticules dans le milieu liquide et le problème de toxicité. Les confiner dans une matrice polymère est l'une des approches adoptée pour pallier ces inconvénients.

Dans cette partie nous allons décrire la synthèse d'un hydrogel magnétique (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA). Il s'agit d'un nouveau nanohybride à matrice polymère (polyéthylène glycol di méthacrylate) dans laquelle sont incorporés des nano feuillets d'oxyde de graphène réduit et des nanoparticules d'oxyde de fer préalablement fonctionnalisées par la cellulose.

Selon les applications envisagées, l'accès à un nouveau matériau nécessite une stratégie, mettant en jeu diverses étapes de synthèse et techniques de caractérisation.

Le schéma suivant représente les différentes étapes de synthèse de l'hydrogel.

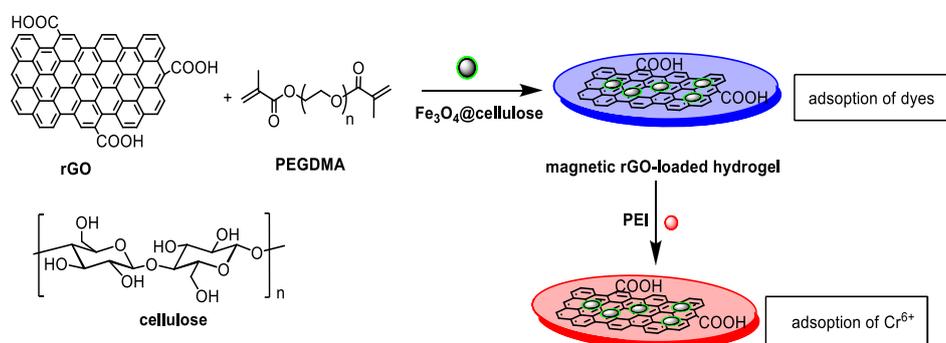


Figure III-1 Schéma de synthèse de l'hydrogel et son application.

I- Synthèse de l'hydrogel (PM@cellulose PEGDMA- rGO)

La synthèse de l'hydrogel magnétique, se fait en plusieurs étapes :

- Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer.
- Fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par la cellulose.
- Synthèse de l'oxyde de graphène réduit.
- Formation de l'hydrogel (photo polymérisation du PEGDMA en présence des MP@cellulose et du rGO).

Chaque étape de synthèse nécessite la mise au point de protocoles expérimentaux et des caractérisations physico-chimique, aussi bien du composé final que des produits intermédiaires

I.1. Synthèse des nanoparticules de PM@Cellulose

Dans un premier temps, les nanoparticules d'oxyde de fer sont synthétisées par la méthode de Co-précipitation selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.

La méthode permet l'accès à des nanoparticules sous forme de magnétite (Fe_3O_4), à noter que la synthèse doit être réalisée dans une atmosphère inerte pour éviter la formation de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les nanoparticules sont obtenues sous forme de poudre noire très fine.

Les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent conférer leurs propriétés magnétiques aux nanocomposites, lorsqu'elles rentrent dans la composition de ce dernier. Cependant il est souvent nécessaire de les enrober d'un composé organique afin d'assurer leur stabilité¹. Le choix du revêtement dépend des applications envisagées. La cellulose a été choisie comme revêtement des nanoparticules car elle est non seulement le polymère naturel le plus abondant, mais aussi en raison de sa capacité à adsorber des colorants dangereux et des ions de métaux lourds des eaux usées²⁻³.

La cellulose est un polysaccharide hydrophile consistant en une chaîne linéaire d'unités de D-glucose β (1 \rightarrow 4). Les groupements hydroxyles du glucose interagissent fortement avec les particules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) ce qui entraîne une meilleure stabilité en empêchant l'agrégation et la réactivité chimique de ces dernières⁴. La modification de la surface des nanoparticules d'oxyde de fer a été confirmée par les diverses méthodes d'analyse.

I.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ⁵.

Le spectre IR de la cellulose commerciale utilisée, représenté dans la figure III-2, montre principalement des bandes intenses vers $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ et 2929 cm^{-1} caractéristiques de la liaison (O-H) des groupements hydroxyles de la cellulose et des vibrations d'élongation des liaisons (C-H). Le pic à 1152 cm^{-1} est assigné à l'élongation des liaisons des (C-O-C) de la chaîne cellulosique⁶.

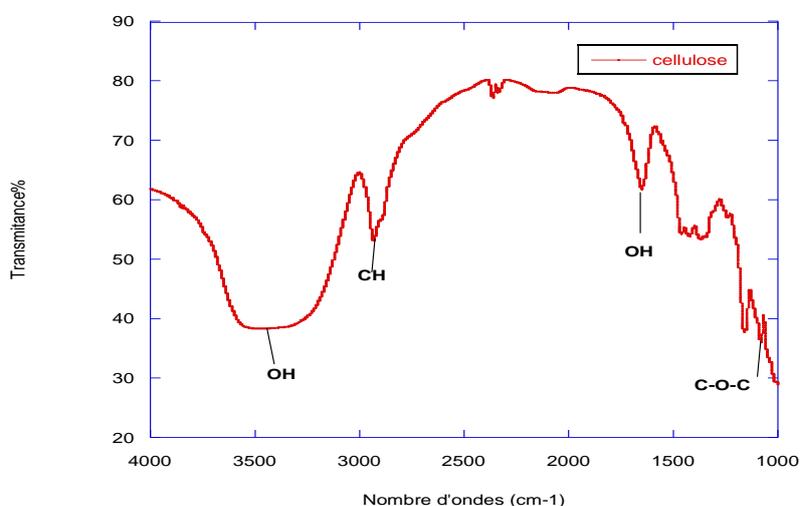


Figure III-2: Spectre infrarouge de la cellulose

On rappelle que pour l'obtention des PM@cellulose, il suffit de mélanger une quantité de cellulose avec les particules magnétiques (Fe_3O_4) en solution aqueuse, durant une heure, sous ultrasons. Afin d'optimiser le rapport massique PM/ cellulose, nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier la masse de la cellulose en maintenant la masse des nanoparticules d'oxyde de fer constante (10 mg). Les spectres IR des différents échantillons issus de ces tests sont représentés dans la figure III- 3.

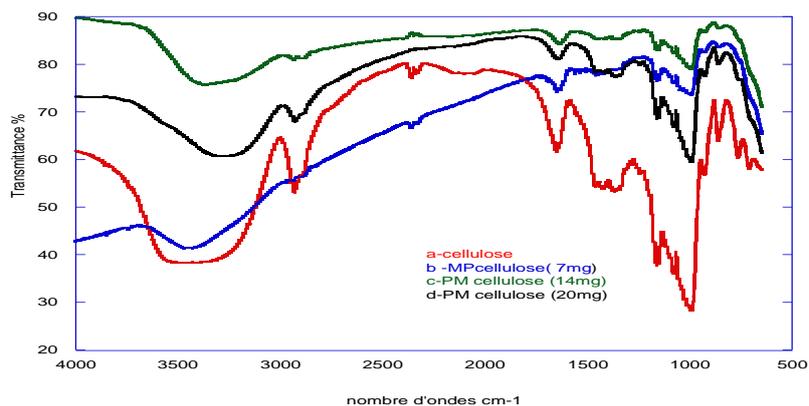


Figure III-3 : Spectres infrarouge des PM@cellulose à différents rapports massiques

Comme le montre le spectre (b) sur la figure III-3, pour un rapport massique de 0,7 une faible intensité des pics de la cellulose est observée ; Nous avons alors doublé ce rapport, le spectre (c) montre l'augmentation de l'intensité des pics correspondant aux différents groupements de la cellulose. L'intensité de ces pics reste faible, nous avons augmenté la masse à 20 mg. Les résultats montrent qu'un rapport massique de 2 est suffisant pour la saturation de la surface des PM. Nous avons alors maintenu ce rapport massique PM/cellulose de 2 pour la synthèse des PM@Cellulose.

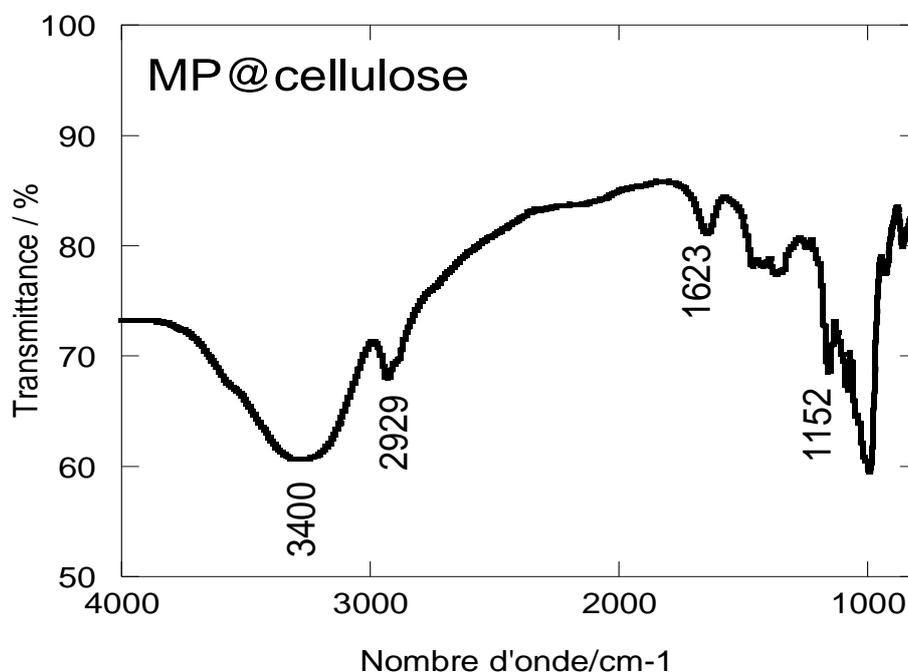


Figure III-4 : Spectre infrarouge des PM@cellulose (avec un rapport massique de 2)

I.1.2. Analyse par spectroscopie photoélectron X (XPS)

La spectroscopie à photoélectrons X a été utilisée pour évaluer la composition chimique des nanoparticules fonctionnalisées. Cette technique nous permet également d'avoir des indications sur la valence de l'oxyde de fer.

Le spectre global de PM@cellulose est montré dans la figure III- 5. Tous les éléments constituant l'échantillon sont identifiés. On note la présence du carbone (C1s) et de l'oxygène (O1s) avec les bandes relatives, situées respectivement à 285 eV et 554 eV. La présence du carbone confirme le revêtement des nanoparticules d'oxyde de fer par la matière organique (cellulose). La présence de l'oxyde de fer est indiquée par la bande à 702, 1eV.

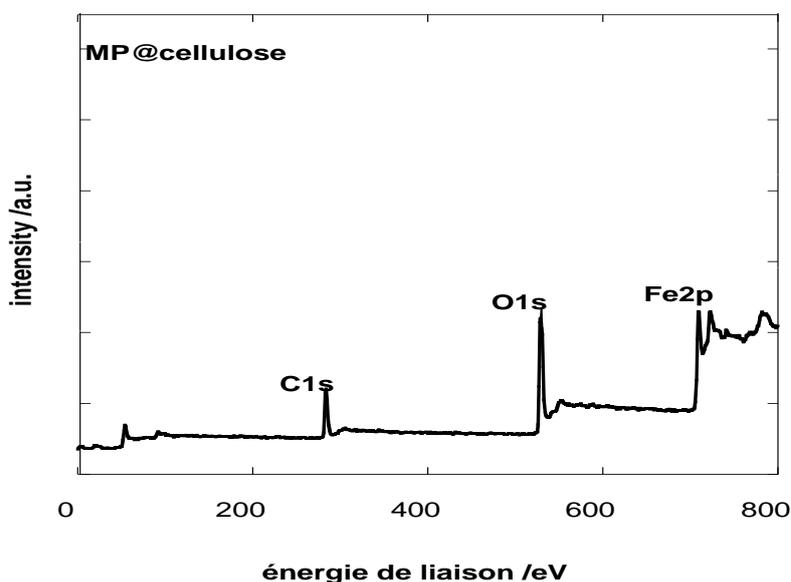


Figure III-5 : Spectre global XPS de PM@cellulose

Il est bien connu que l'énergie de liaison des éléments augmente avec l'augmentation de l'état de valence et l'énergie de liaison de Fe 2p_{3/2} de 709 eV pour Fe²⁺ et 711eV pour Fe³⁺ ⁹.

Le tableau suivant montre la contribution des différents éléments obtenus à partir du spectre XPS. On constate que le rapport atomique de Fe / O = 0,70 des particules magnétiques nues, est plus élevé que celui des particules revêtues de cellulose (Fe/O=0.32) en raison de la présence des atomes d'oxygène de la cellulose elle-même. Ce rapport est inférieur au rapport théorique de la magnétite (Fe₃O₄ : Fe / O = 0,75) et supérieur à ce lui de la Fe₂O₃ (Fe / O = 0,66) indiquant que les nanoparticules nues ont été partiellement oxydées.

Tableau III- 1 : Pourcentage atomique des particules Fe_3O_4 et $Fe_3O_4@ cellulose$

	Fe_{2p}	O_{1s}	C_{1s}	Fe/O
Fe_3O_4	40.17	57.21	2.62	0.70
$Fe_3O_4 @ cellulose$	17.37	55.60	27.03	0.32

Le spectre à haute résolution de la région Fe 2p est représenté sur la figure III-6.

Le pic $Fe_{2p_{3/2}}$ peut être déconvolué en deux bandes à 709.01 et 711.02 eV, ce qui indique la présence du fer (II) et fer (III).

Le pic satellite à ≈ 717 eV montre la présence de Fe^{3+} suggérant que les particules Fe_3O_4 sont partiellement oxydées $\gamma -Fe_2O_3$ ⁷⁻⁸.

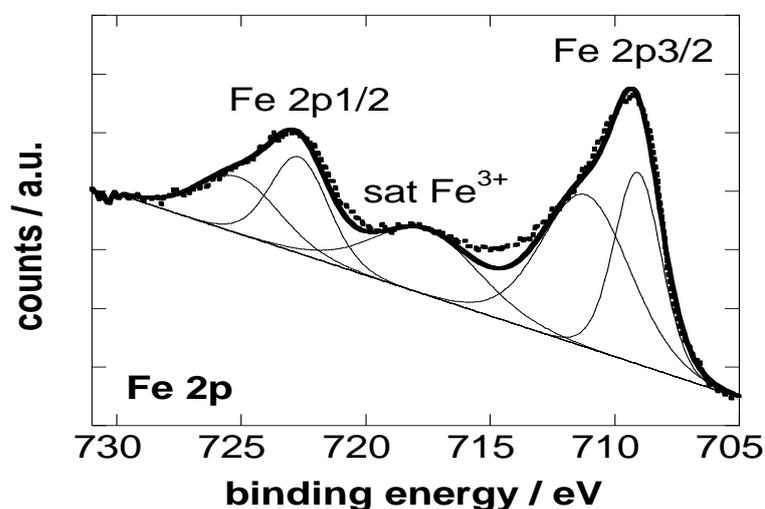


Figure III-6: Spectre XPS à haute résolution de la bande (Fe 2p) des PM@cellulose

I.1.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

La MET est une technique qui permet de fournir des informations sur la taille des particules nanométriques et la morphologie des nanostructures. La figure III- 7 représente l'image MET de $Fe_3O_4 @ cellulose$ montrant que les nanoparticules Fe_3O_4 de forme sphérique d'environ 15 nm de diamètre, sont bien dispersées à la surface de la cellulose. On constate également, l'absence de nanoparticules libres sur la surface de la cellulose. Toutes les nanoparticules Fe_3O_4 se trouvent attachées à la cellulose ce qui confirme la forte interaction entre les deux entités⁸.

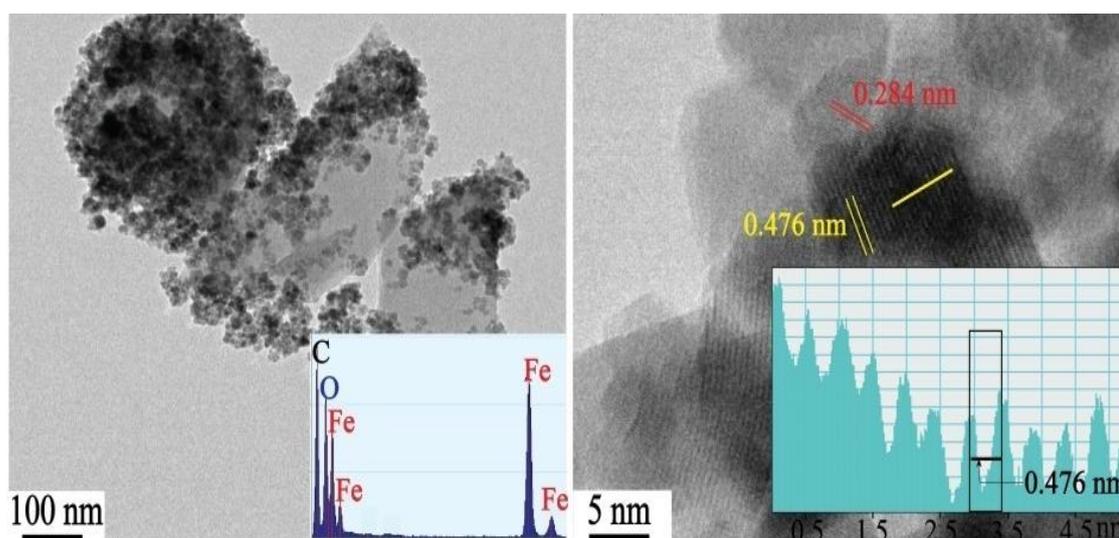


Figure III- 7 : Images MET des particules Fe_3O_4 @ cellulose (à gauche): l'analyse EDS de l'échantillon montrant la composition élémentaire) (à droite) et l'image HRTEM de particules Fe_3O_4 @ cellulose.

Les premières analyses ont été réalisées avec un MET de faible résolution. Pour obtenir plus de données sur le matériau composite MP@cellulose, nous avons effectué des analyses HRTEM. Cette technique nous a permis d'observer la présence de nanoparticules de petite taille (5nm). L'image HRTEM de MP@cellulose représentée sur la figure III-7 montre deux franges de largeur différentes (0,284 et 0,476 nm) ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour les nanoparticules d'oxyde de fer(Fe_3O_4). La petite largeur est caractéristique de la magnétite, cependant, la largeur de frange plus élevée peut correspondre à la cellulose ^{7,9}.

Le couplage de HRTEM à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) nous permet une identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Comme la montre la figure III-7, l'analyse EDS confirme la présence d'atomes des éléments C, O et Fe.

I.1.4. Caractérisation magnétiques des PM@cellulose

Pour les applications envisagées, notamment dans la dépollution des eaux, en plus des propriétés d'adsorption, les propriétés magnétiques de nos matériaux doivent être mises à profit pour faciliter la séparation. Pour cela il est nécessaire de vérifier la conservation de ces propriétés après fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par la cellulose.

La figure III-8 montre une séparation rapide (20 seconde) des particules Fe_3O_4 @ cellulose à partir d'une suspension aqueuse à l'aide d'un aimant Neodymium(1Tesla).

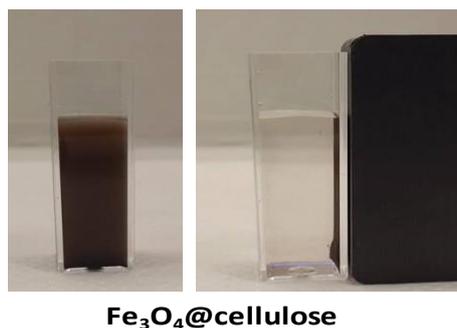


Figure III- 8 : Photographies montrant la séparation magnétique d'une suspension de particules de Fe₃O₄ @ cellulose (1 mg mL⁻¹).

L'une des méthodes permettant de mettre en évidence ces propriétés magnétiques consiste à étudier l'aimantation de chaque échantillon en fonction de la température et d'un champ magnétique appliqué. Les courbes d'aimantation à champ zéro (ZFC) pour les particules Fe₃O₄ et Fe₃O₄ @ cellulose ainsi que leur aimantation à saturation (MS) sont représentées dans la figure III- 9. L'aimantation ZFC présente un maximum au-dessus de 200 K dans les deux cas. Les valeurs de magnétisation à saturation pour les Fe₃O₄ nues et Fe₃O₄@cellulose sont 60 et 38 emu g⁻¹ à 200 K respectivement.

La valeur de la magnétisation des Fe₃O₄ nues est inférieure à la valeur de magnétisation de la magnétite à l'états massif (≈ 92 emu g⁻¹), cette diminution est due à la petite taille des particules (plus la taille des nanoparticules diminue plus sont sensible à l'oxydation)¹⁰⁻¹¹. La formation d'une couche d'oxyde perturbée entraîne la baisse de l'aimantation¹².

La fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par la cellulose conduit à la diminution de la valeur de magnétisation à saturation due à l'échange d'électrons entre les atomes de Fer et le polymère¹³⁻¹⁴.

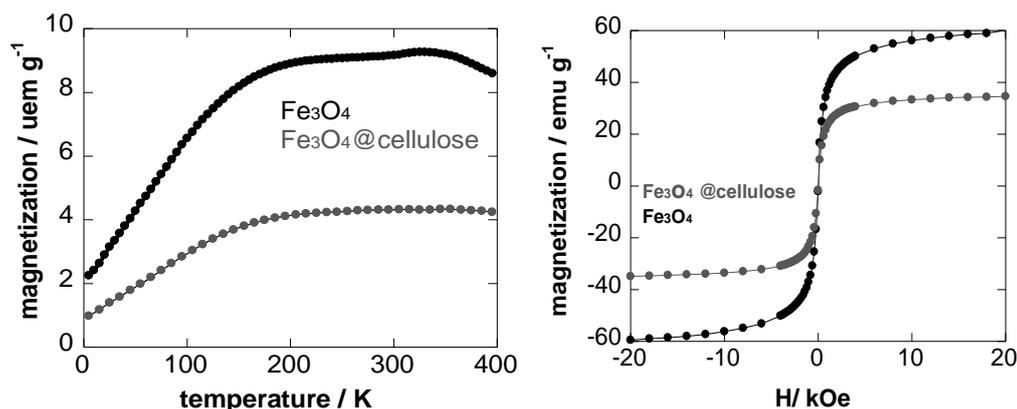


Figure III-9 : Courbes d'aimantation à champ zéro (ZFC) en fonction de température et la courbe d'hystérésis pour les particules Fe_3O_4 et $Fe_3O_4 @ cellulose$.

En conclusion, la cellulose permet de limiter l'oxydation des nanoparticules tout en gardant les propriétés magnétiques.

I.2. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit rGO

A l'instar des autres nanomatériaux à base de carbone, le graphène et ses dérivés se trouvent au centre des activités de recherches actuelles. Parmi les nombreuses applications de ces matériaux, leur utilisation dans le traitement, la séparation et la purification des eaux usées occupe une place considérable. Les recherches sur l'oxyde de graphène ont démontré son efficacité dans l'adsorption de divers polluants¹⁵. Néanmoins selon des travaux rapportés ces dernières années, les matériaux composites ont, souvent, une meilleure performance¹⁵. En raison de la structure aromatique conjuguée du graphène, l'interaction π - π joue un rôle clé dans l'adsorption des contaminants organiques. Cependant, l'agrégation des nanofeuillets de l'oxyde de graphène réduirait considérablement la capacité d'adsorption¹⁶. Pour pallier cet inconvénient, sa modification est nécessaire. L'une des méthodologies les plus prometteuses, est la fabrication de nanomatériaux de structure tridimensionnelle (3D); ces structures présentent une surface poreuse très étendue et peuvent constituer des adsorbants facilement recyclables¹⁷.

L'oxyde de graphène réduit est l'un des dérivés les plus employés pour l'élaboration de nanocomposites. Il est obtenu à partir de l'oxyde de graphène par réduction. Plusieurs méthodes peuvent donner accès à l'oxyde de graphène réduit, la réduction chimique est la plus simple, moins coûteuse et contrôlable.¹⁸⁻¹⁹.

Avant de procéder à la réduction des groupements oxygénés présents à la surface de l'oxyde de graphène, il est indispensable d'exfolier les nanofeuillets par une forte sonification dans un

milieu aqueux. Cette étape d'exfoliation a pour objectif de détruire l'empilement d'oxyde de graphène afin d'isoler les nanofeuillets.

La réduction a été effectuée en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique. La réduction a pour but l'élimination des groupements époxyde et d'autres fonctions oxygénées qui sont attachés sur les surfaces et les bords de chaque plan d'oxyde de graphène.

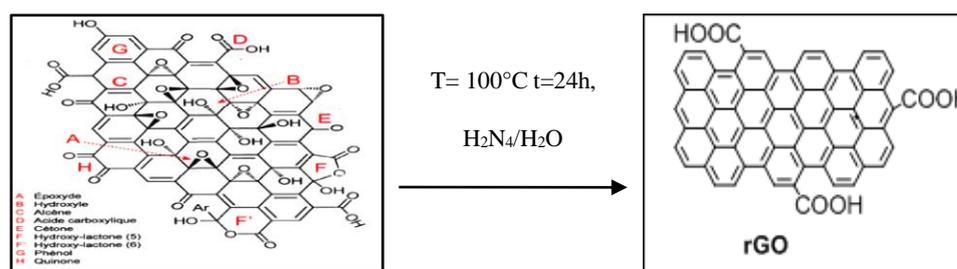


Figure III- 10 : Schéma de réduction chimique l'oxyde de graphène

I.2.1. Analyse infrarouge du rGO

Bien que l'interprétation des spectres reste délicate, en raison d'une superposition des bandes d'absorption et de la faible intensité du signal due au caractère de corps noir du graphène.

La comparaison de deux spectres (GO et rGO) nous permet de réaffirmer la réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine. La figure III- 11 représente les spectres infrarouges du rGO et du GO, en effet on constate la disparition de la quasi-totalité des fonctions oxygénées. Seules les bandes caractéristiques des liaisons (C=C) à 1636 cm^{-1} ²⁰⁻²¹ sont visible. On constate aussi la présence d'une bande à 1734 cm^{-1} correspondant au groupement C-O²¹, cette dernière reste de faible intensité comparée à celle du précurseur (l'oxyde de graphène).

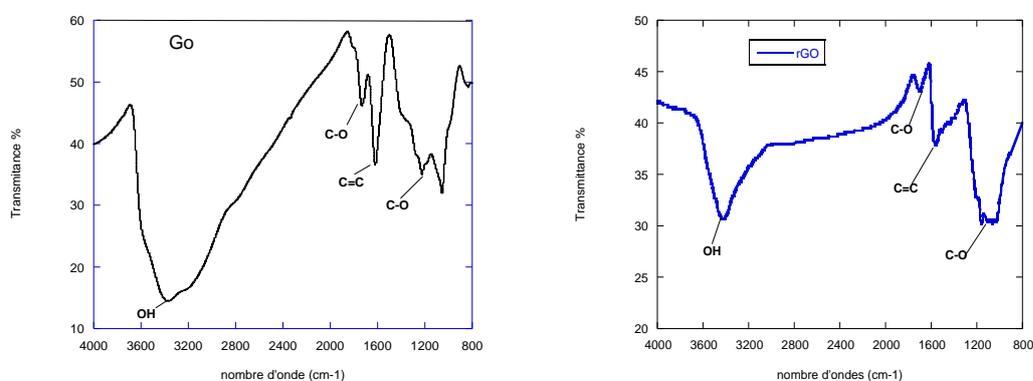


Figure III- 11 : Spectres infrarouges de GO et rGO

I.3. Synthèse de l'hydrogel (PEGDMA-PM@Cellulose-rGO)

Un hydrogel est un type particulier de gels, constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles. Selon, le type de polymère utilisé, les liaisons chimiques entre les molécules peuvent être créées par différentes voies de synthèse ; le précurseur de l'hydrogel est choisi selon les propriétés et les applications ciblées.

Le poly(éthylène glycol)(PEG) est un polymère neutre hydrophile qui est largement utilisé dans la synthèse des hydrogels²². Ce polymère possède des groupements OH terminaux qui peuvent être facilement modifiés. D'autre part, l'incorporation de polyéthylène glycol (PEG) à la surface des nanomatériaux possède un intérêt particulier pour la biocompatibilité²³.

La polymérisation radicalaire est l'une des voies la plus utilisée notamment dans les applications biomédicales. Pour cela, on utilise en général, des molécules portant des groupements vinyle, acrylate ou méthacrylate qui se polymérisent suite à leur amorçage photochimique ou thermique.

Lors de ce travail, nous avons opté pour le poly (éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDMA) ayant une écotoxicité relativement faible²⁴⁻²⁵. La photo-polymérisation du poly (éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDMA) en présence de particules MP@cellulose et du rGO conduit à la formation de l'hydrogel magnétique noté (PEGDMA-PM@Cellulose-rGO). La réaction se fait sous irradiation UV dans un solvant (DMF) selon les conditions opératoires décrites dans la partie expérimentale.

La figure III-12 montre les photographies de l'hydrogel formé. On constate que les particules PM@cellulose et rGO sont bien dispersées dans la matrice PEGDMA, conférant ainsi les propriétés magnétiques tout en renforçant la structure de l'hydrogel.



Figure III- 12 : Photographies de pastille de l'hydrogel magnétique - rGO.

I.3.1. Analyse UV

L'incorporation de rGO dans l'hydrogel a été confirmée par la spectrophotométrie UV-vis et par spectroscopie Raman.

D'après la figure III-13 les particules magnétiques cellulose seules ne présentent aucune absorption significative dans le domaine des longueurs d'onde de 200-900 nm. Une bande UV-vis de rGO montre un pic d'absorption à 273 nm. Ce pic peut être associé aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des bandes aromatiques C=C et les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des bandes C=O.

Le spectre de l'hydrogel(PEGDMA-PM@Cellulose-rGO) montre quant à lui une absorption large avec un maximum à 273 nm assigné à l'absorption du gel PEDGMA et/ou des feuilles de rGO.

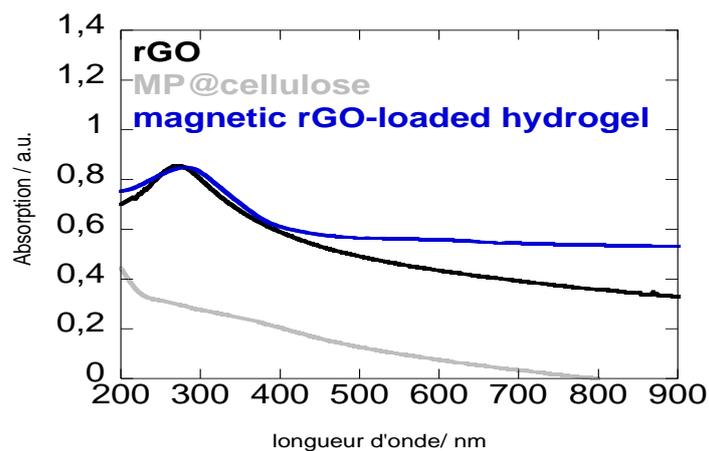


Figure III-13 : Spectres UV/VIS; rGO (noir), de PEGDMA hydrogel et l'hydrogel PEGDMA magnétique - rGO .

I.3.2. Spectroscopie Raman

La figure III-14 représente le spectre Raman de l'hydrogel (PEGDMA-PM@Cellulose-rGO), du polymère PEGDMA seul et du rGO.

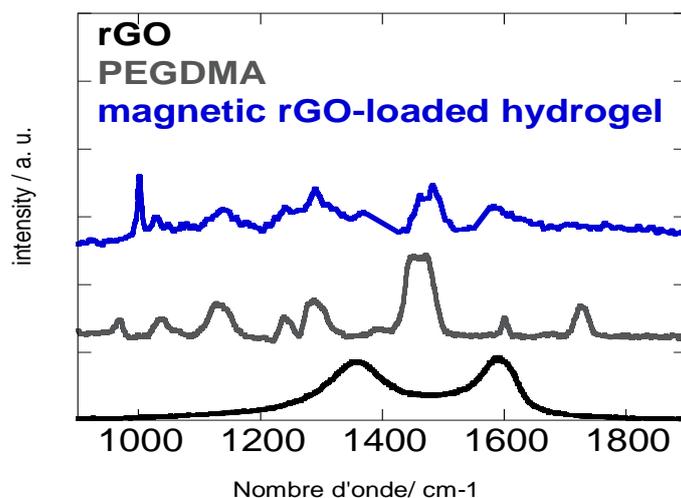


Figure III-14 : Spectres Raman de rG, de PEGDMA hydrogel et de PEGDMA magnétique - rGO .

Le spectre de l'hydrogel magnétique montre plusieurs bandes entre 1000 et 1800 cm^{-1} présentes aussi dans le spectre de l'hydrogel PEGDMA seul, ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature²⁵⁻²⁷.

Les larges bandes centrées à environ 1359 et 1600 cm^{-1} ²⁸⁻²⁹ sont révélatrices de la présence de rGO. La présence des PM@ cellulose dans la composition de l'hydrogel est confirmée par les bandes asymétriques à 1094 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements (C-O-C)³⁰.

I.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images MEB représentées dans la figure III-15 montrent la surface du polymère PEGDMA où une structure en bloc et homogène est observée. Alors que l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) présente une surface rugueuse et poreuse.

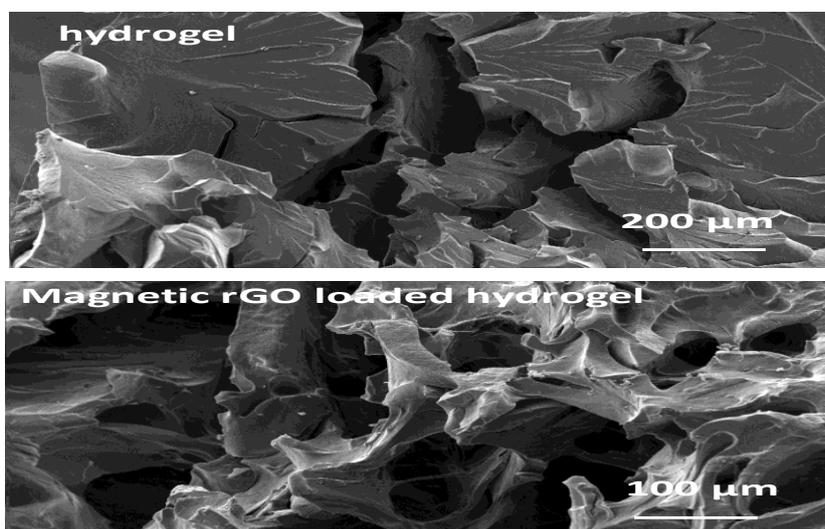


Figure III-15 : Images MEB de l'hydrogel PEGDMA et l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA).

I.3.4. Analyses thermogravimétrique (ATG)

Les nanoparticules et l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) sont recouvertes d'une couche organique en surface. Lorsque les particules sont chauffées sous un courant d'azote, cette couche organique se décompose à une température donnée, ce qui se traduit par une perte de masse. La quantification de cette masse perdue au cours du chauffage permet de calculer la proportion de la matière organique présente à la surface des nanoparticules.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) de PM@cellulose et de l'hydrogel magnétique ont été effectuées, les courbes sont présentées dans (Figure III-16). Dans le cas de PM@cellulose, on note une perte de poids de (6 %) entre 30 et 150 $^{\circ}\text{C}$ due à l'évaporation de l'eau³¹⁻³².

L'hydrogel séché montre une évaporation de l'humidité résiduelle inférieure à 1%. À partir de 270 C°, une perte de poids significative (44%) a été observée pour les particules PM @ cellulose en raison de la thermolyse subie par la cellulose.

Dans le cas de l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA), 6 % de perte de poids a été observée entre 150-270 ° C. Une perte de poids de 10 % supplémentaire est apparue à partir de 270 C°, due principalement à la décomposition de la cellulose sur les particules magnétiques³³. Cette diminution en perte de poids de l'hydrogel peut se justifier par le pourcentage de la cellulose dans l'hydrogel qui est inférieurs comparé à son pourcentage dans les PM@cellulose. La décomposition totale de la matière organique (91 %), du matériau a eu lieu à 420C°. La masse restante (10%) correspond aux particules magnétiques et le rGO dont la décomposition nécessite des températures beaucoup plus hautes.

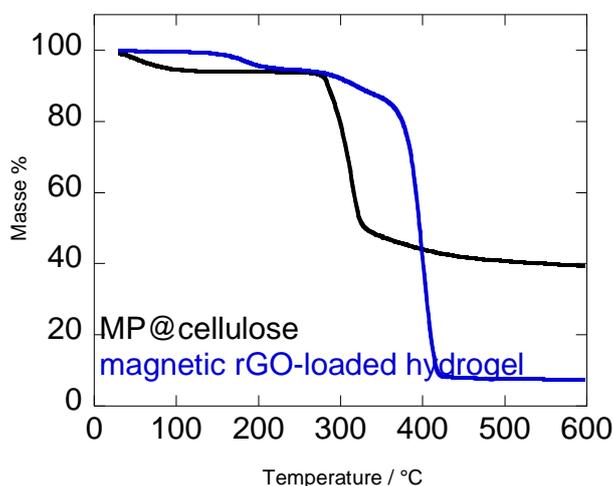


Figure III-16 : Thermogrammes des particules de PM@cellulose et de l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA)

I.4. Incorporation de Polyéthylèneimine (PEI) dans l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA)

Le polyéthylèneimine (PEI) est un polymère cationique hydrophile qui possède de nombreux groupements amine réactifs (figure III-17). À faible pH, ces groupements amines peuvent être protonés conduisant à des charges cationiques capables d'adsorber des composés chargés négativement par une forte interaction électrostatique³⁴⁻³⁵. De plus, la présence des atomes d'azote peut générer une forte liaison hydrogène avec des composés organiques ou des chélation avec des espèces métalliques.

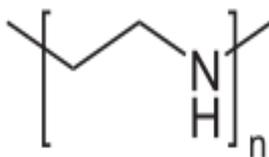


Figure III- 17 : Structure chimique du Polyéthylèneimine (PEI).

L'introduction de PEI a donc pour objectif l'augmentation de la capacité de l'hydrogel à fixer les ions métalliques (Cr(VI)) (voir chapitre IV).

L'incorporation du PEI se fait par immersion de l'hydrogel dans une solution aqueuse de concentration de 1mg/mL sous ultrasons. L'hydrogel obtenu est ensuite caractérisé par la spectrophotométrie UV et l'ATG.

La figure III-18 montre les spectres UV-vis de (PEGDMA-PM@Cellulose-rGO) avant et après sa mise en contact avec la solution de PEI. Une augmentation significative de l'absorption dans la région UV témoigne d'une introduction de PEI dans l'hydrogel.

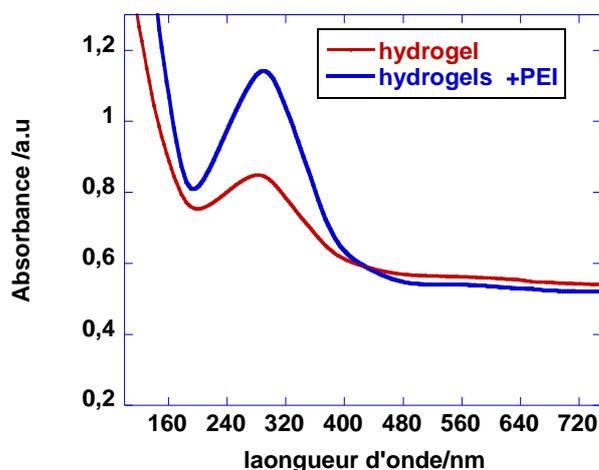


Figure III- 18 : Spectre UV de l'hydrogel et de l'hydrogel - PEI.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les deux échantillons (avant et après introduction de PEI). Les résultats montrent une nette différence dans les courbes représentées ci-après. On note une augmentation de la perte de la masse ce qui indique que l'hydrogel a été modifié par le PEI.

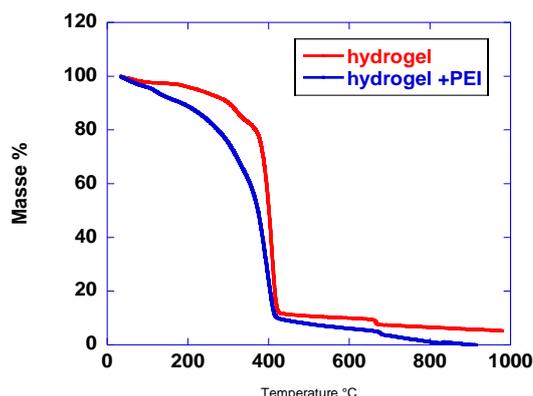


Figure III- 19 : Thermogrammes de l'hydrogel et de l'hydrogel- PEI.

II-Conclusion

Les PM@cellulose préparées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse (FTIR, XPS, EDS, MET et HRTEM). Ces analyses ont montré que les nanoparticules d'oxyde de fer ont été parfaitement enrobées par la cellulose. La mesure de l'aimantation à saturation a confirmé la conservation des propriétés magnétiques. Ces particules de taille nanométriques ont été utilisées pour la synthèse de l'hydrogel magnétique.

Le précurseur de l'hydrogel(PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) est le poly (éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDMA). La synthèse est réalisée dans des conditions douces : par photo polymérisation de ce polymère en présence des nano particules PM@cellulose et de l'oxyde du graphène réduit (rGO).

Les résultats des analyses (RAMAN, UV, ATG et MEB) de l'hydrogel confirment la présence de tous les éléments qui sont parfaitement intégrés dans la matrice polymérique. Le matériau obtenu est doté des propriétés souhaitées (magnétique, homogène, poreux, hydrophile..). L'ensemble de ces atouts le présente comme candidat potentiel pour l'adsorption des colorants organiques et des métaux à partir de solutions aqueuses.

III-Références

1. L.Obeid, Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. *Thèse .Université Pierre et Marie Curie - Paris.* **2014**.
2. R.S. Blackburn, Natural Polysaccharides and Their Interactions with Dye Molecules: Applications in Effluent Treatment. . *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38 (2004) 4905-4909.
3. H. Zhang; Q. L.H., Tang; F., Huang; M., Zhen; Q., Deng; X., VXiang; C., Yang; J. Shi; C., Zheng; Q., Zhou., Removal of methylene orange from aqueous solutions by adsorption on cellulose hydrogel assisted with Fe₂O₃ nanoparticles. . *Cellulose* **2017**, 24 (2017) 903-914.
4. F.He; D., Zhao; J .,Liu; C.B.,Roberts., Stabilization of Fe–Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 29–34 .
5. A.K. Kushwaha; N., Gupta; et al ., Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. *Journal of Saudi Chemical Society* **2011**.
6. J. Jordan, S. S. R., Challa, K.,Chandra Theegala., Preparation and characterization of cellulase-bound magnetite nanoparticles. . *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2011**, 68 (2), 139-146.
7. S.Liu; L., Zhang; J., Zhou; R., Wu., Structure and Properties of Cellulose/Fe₂O₃ Nanocomposite Fibers Spun via an Effective Pathway. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4538-4544.
8. A.Shavel; B., Rodríguez-González; M., Spasova; M.,Farle; L.M.,Liz-Marzán., Synthesis and Characterization of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanocubes. . *Advanced Functional Materials* **2007**, 17 (18), 3870-3876.
9. P.Guardia; N., Pérez; A., Labarta; X. C., Batlle., Controlled Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles over a Wide Size Range. *Langmuir* **2010**, 26, 5843-5847.
10. A.Ebrahimian; P.,E.,Saberikhah; S.S.,HabibzadehKozani.,Fe₃O₄-wheatstraw:preparation,characterization and itsapplicationformethylene blue adsorption. *Water Resources and Industry* **2014**, 7-8(2014)23–37.
11. T-Y.Liu, C.-L.; Chen, Y.-C.; Lee, T.-Y.; Chan, Y.-L.; Wang, J.-J.; Lin, First observation of physically capturing and maneuvering bacteria using magnetic clays. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 411-418.
12. G.Roca; F., Alejandro; M.,Jose ; M., María; P.; Serna; J., Carlos ., Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (50), 18577-18584.
13. M-H .Liao; D.-H., Chen., Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. . *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3654.
14. L. Lei Fu; V. P., Dravid; D. I., Johnson., Self-assembled (SA) bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 181, 173–178.
15. L.Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. *Thèse* **2017**, *Sciences de la Terre.Université de Limoges*.

16. I.Mohd; I., Ahamed;S.,wajih,Hasan., Organic Pollutants in Wastewater II: Methods of Analysis, Removal and Treatment. *appl .mater.Inte . Materials Research.forum.LLC* **2018**, livre en ligne 4/2012 922-927 (ISBN 978-1945291-71-5).
17. L. Fei; C., Oyi; O.,Gahee, S., Tae Seok., Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4 (2), 922-927.
18. A. Amer Khudair Hussien., Reduced graphene oxide-based nanocomposites : synthesis, characterization and applications. doctorat de l'universite de lille 1, **2016**.
19. K. Sunil., *Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) via chemical reduction.* **2015**; Vol. 1661.
20. M.Chelukutty Ramakrishnan et al, Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide.. *Advanced Materials Research* **2013**, 678, 56-60.
21. Y.Li , Q., Du ,T.Liu, J.Sun, Y.Wang, S. Wu, Z.Wang, Y. X. L. Xia., , Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites.. *Carbohydrate Polymers* , **2013**, 95 (2013) 501- 507.
22. D. Ramimoghadam, and S. B. A., Hamid., "In-situ precipitation of ultra-stable nano-magnetite slurry,". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, vol. 379, pp. 74–79.
23. J. Kim;Y.-R., Kim; Y., Kim; K. T., Lim; H., Seonwoo; S., Park; S.P.,Cho; B. H., Hong; P.H., Choung and T. D., Chung., Graphene-incorporated chitosan substrata for adhesion and differentiation of human mesenchymal stem cells. *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, 933-938.
24. M.Prasitsilp; T., Siriwittayakorn; R., Molloy; N., Suebsanit; P., Siriwittayakorn;S. Veeranondha., Cytotoxicity study of homo-polymers and copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and some alkyl acrylates for potential use as temporary skin substitutes. . *J Mater Sci Mater Med.* **2003**, 7:595-600. doi:10.1023/A:1024066806347.
25. S.Gibson; S., Bencherif; J. A., Cooper; S. J., Wetzel; j. M., Antonucci; B. M., Vogel; F., Horkay; N. R. S., Washburn., Synthesis and Characterization of PEG Dimethacrylates and Their Hydrogels. *Biomacromolecules* **2004**, (5), 1280-1287.
26. G.Roca; F., Alejandro; M., Jose ; M., María., Puerto.; Serna; J., Carlos ., Effect of Nature and Particle Size on Properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 18577.
27. J.L.Koenig; A. C., Angood, , Raman spectra of Poly(ethylene glycols) in Solution. . *J. Polym. Sci.* **1970**, 8, 1787-1796.
28. Y.Li; Q. D.T., Liu; J.,Sun; Y.,Wang; S., Wu; Z.Wang; Y. X., L. Xia., Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 95 (2013) 501– 507.
29. M.Chelukutty Ramakrishnan, et al Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide. *Advanced Materials Research* **2013**, 678, 56-60.
30. X. Zhao et al, Preparing and characterizing Fe₃O₄@cellulose nanocomposites for effective isolation of cellulose-decomposing microorganisms. *Materials Letters* **2016**, 163(2016)154–157.

31. S.Park ; A. J., Piner RD; Jung ;I., Yang; D., Velamakanni, et al., Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. . . *Chem Mater* **2008**, 2008;20:6592-4.
32. S.Stankovich; D .A.,Dikin. RD.,Piner; KA., K., A.,Kleinhammes; Y.,Jia et al. , Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. . *Carbon* **2007**, 2007;45(7):1558–65.
33. H.Zhang; Q., Luan; H.,Tang; F., Huang; M.,Zhen; Q., Deng; X., VXiang; C., Yang; J.,Shi; C., Zheng; Q., Zhou,, Removal of methylene orange from aqueous solutions by adsorption on cellulose hydrogel assisted with Fe₂O₃ nanoparticles. *Cellulose* **2017**, 24, 903-914.
34. Z.Dong; F., Zhang; D., Wang; X., Liu; J., Jin,, Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 224 (Supplement C), 88-93.
35. Y.J. Weng; B. J., K.G., Yang; Z.G. Sui; L.H., Zhang; Y.K., Zhang,, Polyethyleneimine-modified grapheme oxide nanocomposites for effective protein functionalization, . *Nanoscale* **2015**, 7 (2015) 14284-14291.

Chapitre IV :

Application de l'hydrogel sur
l'adsorption de BM et de chrome VI

I. Introduction

Les techniques basées sur l'adsorption sont largement utilisées pour l'élimination des polluants aussi bien organiques qu'inorganiques des rejets industriels. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capacité du nouveau matériau nanohybride (hydrogel PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) que nous avons préparé et caractérisé. Ce dernier est appliqué dans l'adsorption de deux polluants de différente nature (organique et inorganique) le bleu de méthylène et le chrome VI.

Plusieurs paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ces deux polluants.

Dans un premier temps, une étude cinétique a été réalisée afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ensuite l'adsorption du BM et du chrome VI a été suivie à différentes valeurs de pH. Enfin, afin d'accéder à la capacité maximale d'adsorption, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption. Ces dernières ont été ensuite modélisées par les deux principaux modèles à savoir celui de Langmuir et de Freundlich.

II. Adsorption du bleu de méthylène sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA)

II.1. Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène sur l'hydrogel

Pour chaque expérience, une masse m de l'hydrogel est mise en contact avec une solution du bleu de méthylène, sous agitation 200rpm et à température ambiante. Des solutions de BM ont été préparées en utilisant l'eau ultra-pure pour prévenir et minimiser les interférences possibles. A la fin des expériences d'adsorption, la concentration du BM est déterminée en mesurant l'absorbance de la solution à $\lambda = 664$ nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les taux d'adsorption ont été évalués à partir de la variation de la concentration de la solution en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Taux (\%)} = \frac{(c_{\text{initial}} - c_{\text{final}})}{c_{\text{initial}}} \times 100$$

c_{initiale} étant la concentration de la solution initiale du BM et c_{finale} la concentration finale du BM restant en solution après adsorption.

II.2. Études de quelques paramètres influençant l'adsorption du bleu de méthylène

Cette étude est non exhaustive, néanmoins nous avons sélectionné quelques paramètres ayant un effet important sur le phénomène d'adsorption tels que le pH, la concentration initiale du soluté et la masse de l'adsorbant.

✓ Effet du temps de contact

Selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, le phénomène d'adsorption est régi par différentes cinétiques. Certains systèmes peuvent être rapides, d'autres nécessitent des durées plus longues pour atteindre l'équilibre.

Pour estimer le temps d'équilibre de notre système, nous avons suivi la variation de la concentration du BM en fonction du temps de contact d'une solution de concentration initiale de 11 mg.L^{-1} , avec une masse de 2 mg de l'hydrogel à pH neutre.

Comme le montre la figure IV-1, la cinétique d'adsorption du BM sur l'hydrogel est relativement lente ; un temps de contact de quelques heures est nécessaire pour un maximum d'adsorption. Ceci est peut être dû au fait que les sites d'adsorption (rGo, PM@cellulose) ne sont pas à la surface de l'hydrogel. Pour être adsorbées, les molécules doivent diffuser à l'intérieur de la matrice polymérique. De ce fait, nous avons opté pour un temps de contact de 12h pour la suite de cette étude.

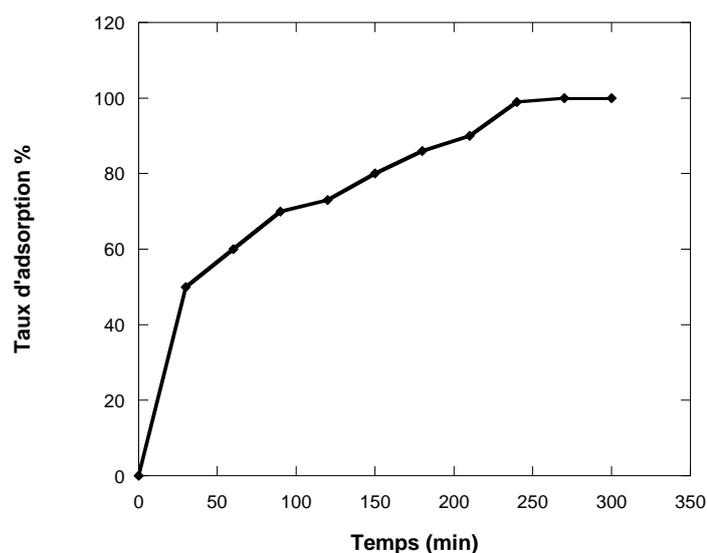


Figure IV- 1 : Variation du taux d'adsorption du BM en fonction de temps ($C_0=11\text{mg.L}^{-1}$, pH 7, $T=25^\circ\text{C}$).

✓ Effet de la masse de l'adsorbant

Afin de déterminer la quantité de l'adsorbant nécessaire pour un meilleur taux d'élimination du BM, différentes masses d'hydrogel allant de 0.1 à 2.4 mg sont mises en contact, durant 12 heures, avec une solution de BM de concentration de 11 mg.L^{-1} à pH=7.

Il apparait à travers les spectres représentés sur la figure IV-2, qu'une augmentation de la masse de l'hydrogel entraîne une diminution de la concentration résiduelle du colorant (BM).

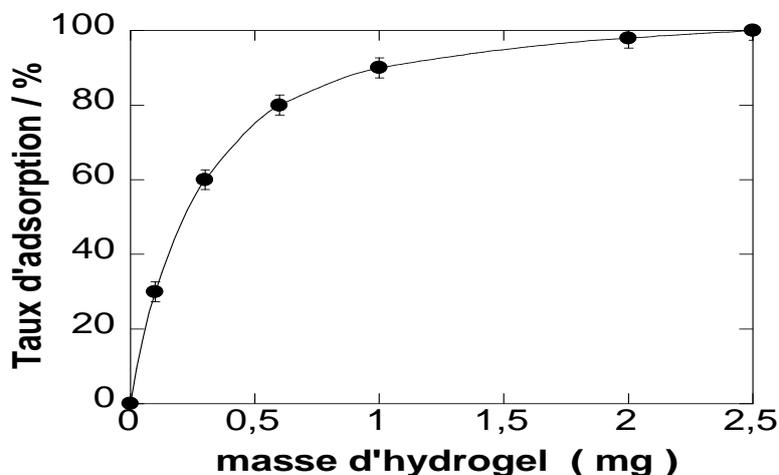


Figure IV-2 : Variation de taux d'adsorption de BM en fonction de la masse d'hydrogel
($c_0=11\text{mg.mL}^{-1}$.pH 7.t=12h).

La figure IV-2, montre que lorsque la masse de l'hydrogel est supérieure à 2,0 mg, la solution de BM d'une concentration de 11mg.L^{-1} se décolore complètement à une température ambiante. Dans les mêmes conditions une masse de 0,3 mg permet une élimination de plus de 50% du BM. Pour une élimination totale, les faibles masses de l'hydrogel ne présentent pas suffisamment des sites d'adsorption.

✓ Effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption

Afin d'étudier l'effet de la concentration du BM sur l'adsorption, des solutions de différentes concentrations allant de 1 à 30mg.L^{-1} ont été mises en contact pendant 12heures avec une masse de 2 mg de l'hydrogel à pH =7. D'après la figure IV-3, on constate que pour des solutions très diluées, il y a une difficulté d'adsorption ; le taux d'adsorption n'est que de 50% pour une concentration initiale de 1mg.L^{-1} .

D'autre part lorsqu'on augmente la concentration du BM, le taux l'adsorption augmente jusqu' à atteindre un taux de 100% pour une concentration de 11mg.L^{-1} .Au-delà de cette concentration on remarque une diminution progressive de taux d'adsorption.

Il est toute fois important de noter que le taux d'adsorption reste appréciable même pour des concentrations assez élevé (80% pour une concentration initiale de $C=28\text{mg.L}^{-1}$).

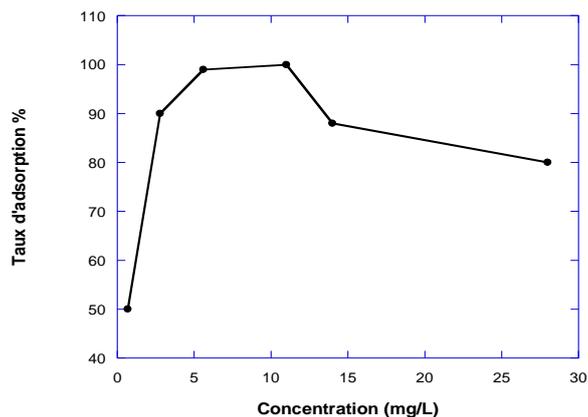


Figure IV-3 : Taux d'adsorption en fonction de la concentration du BM.

✓ Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut modifier à la fois la surface de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH allant de 2 à 10, l'ajustement de pH de la solution initiale se fait à l'aide des solutions de NaOH et HCL (0.1M),

Les expériences ont été réalisées à température ambiante (25°C), sur des solutions de BM de 11 mg.L⁻¹, la masse de l'adsorbant est de 2mg.

Comme le montre la figue IV-4, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH de la solution initiale.

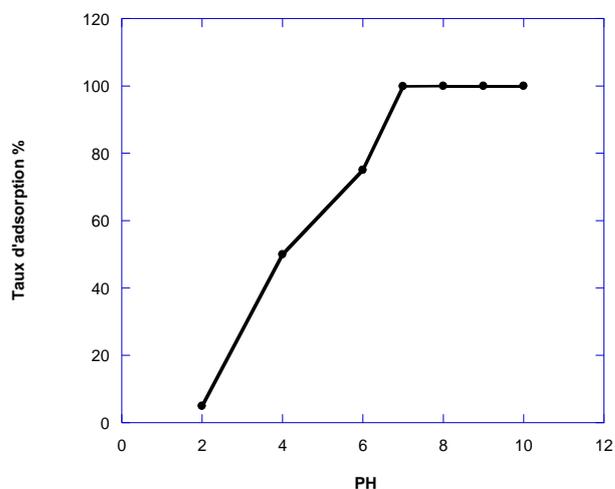


Figure VI- 4 : Variation du Taux adsorption du BM en fonction de pH

La connaissance de la charge de surface en fonction (pH) permet de maîtriser les procédés d'extraction/séparation dans le traitement des eaux usées. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, en particulier quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption. Pour expliquer les résultats obtenus, nous avons mesuré le potentiel zêta des surfaces de PM@cellulose et rGO en fonction de pH (figure IV-5).

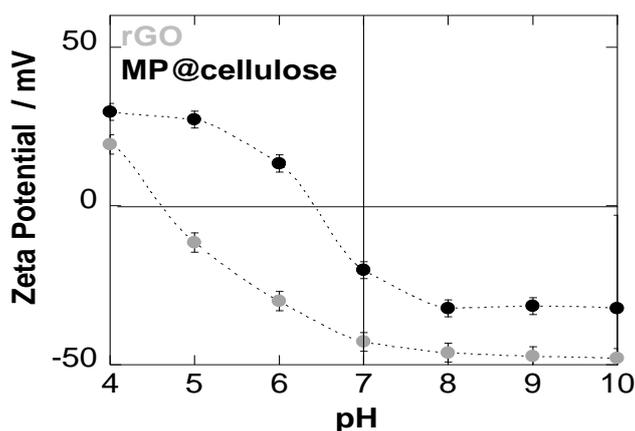


Figure IV-5 : Potentiel zêta des rGO et MP@cellulose en fonction du pH.

Le taux d'adsorption à faible pH peut être expliqué par l'excès des protons H^+ en solution qui réagissent avec les molécules du BM, cela enjoint aussi une répulsion électrostatique entre les sites protonés de l'hydrogel et les molécules du BM protoné.

L'augmentation du pH entraîne une augmentation des sites chargés négativement, qui induit une augmentation de la capacité d'adsorption.

Plusieurs auteurs ont constaté des effets similaires du pH sur l'adsorption d'autres colorants cationiques sur les types d'adsorbant à base de cellulose et de rGO ¹⁻⁴.

Les résultats obtenus montrent que le milieu basique est plus favorable pour l'adsorption du BM sur l'hydrogel que le milieu acide.

Il est important de souligner que le pH de l'eau (pH de la solution du BM) donne un résultat très satisfaisant en termes de taux d'adsorption, ce qui représente un grand avantage comparé aux adsorbants qui nécessitent des milieux agressifs (basiques).

✓ Calcul des capacités d'adsorption

La capacité maximale d'adsorption est généralement considérée comme l'un des paramètres les plus importants pour juger l'efficacité d'un adsorbant. A l'équilibre, la capacité peut être calculée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

q_e : représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}).

c_e : la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}) en solution.

c_0 : la concentration initiale de l'adsorbat en solution (mg.L^{-1}).

V : le volume de la solution de l'adsorbat utilisés (L).

m : la masse de l'adsorbant (g).

Les isothermes d'adsorptions à pH (2, 4 et 7,4) sont représentées où les capacités maximales d'adsorption de l'hydrogel sont respectivement de $5 \pm$ et $50,3$, $119,4 \text{ mg.g}^{-1}$.

Ces résultats confirment l'effet du pH sur la performance de l'adsorption.

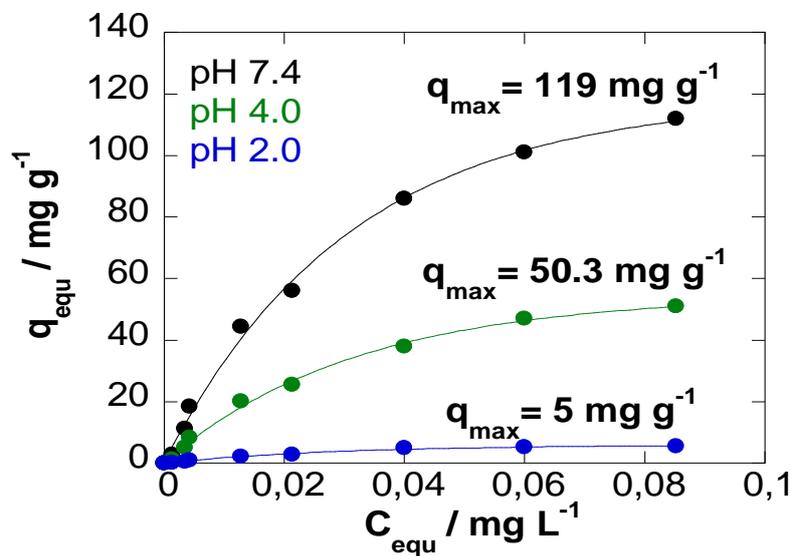


Figure IV- 6: Isothermes d'adsorption de BM en fonction pH sur d'hydrogel magnétique - rGO.

A pH de 7.4 ce nouveau matériau (l'hydrogel ; PM@Cellulose-rGO- PEGDMA) présente une capacité d'adsorption maximale de 119 mg.g^{-1}

Pour ce même pH les expériences d'adsorption ont été réalisées sur les précurseurs (PEGDMA, rGO et MP@cellulose) de l'hydrogel, dans le but de déterminer leurs capacités d'adsorption séparément, leurs valeurs de capacités maximales sont représentées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Capacités maximales d'adsorption des différents matériaux synthétisés

Adsorbants	capacité d'adsorption / mg g ⁻¹
PEGDMA	6±2
rGO-PEGDMA	60±5
PM-cellulose	20±0.5
L'hydrogel	119±4

Comme prévu, l'hydrogel(PEGDMA) a une capacité d'adsorption négligeable, l'introduction du rGo dans cette dernière matrice (PEGDMA) conduit a un hybride avec une capacité d'adsorption de 60mg.g⁻¹.

Les PM@Cellulose quant à elles, ne présentent qu'une capacité d'adsorption modérée.

Les résultats montrent clairement l'intérêt de notre hybride. En effet la structure 3D, obtenue en combinant les différents précurseurs (PEGDMA, rGO et MP@cellulose) sélectionnées conduit à un adsorbant avec une capacité élevée vis-à-vis du bleu de méthylène Cette capacité d'adsorption est supérieure à celle reportées dans la littérature, pour d'autre nanocomposites à base de graphène et de nanoparticule d'oxyde de fer (tableau IV-2).

Tableau IV- 2: Capacités d'adsorption maximales pour l'adsorption de BM.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)
Magnétique GO-carboxymethylchitosane ⁵	95.16
(GO-SiO ₂) ⁶	111.1
(MWCNTS- Fe ₃ O ₄) ⁷	65.79
3D rGO-hydrogel ⁸	7.85
graphene-carbone nanotube hybrid ⁹	81.97

II.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Selon les classification des isotherme d'adsorption des corps dissout de Giles et al ¹⁰, l'isotherme d'adsorption du BM sur l'hydrogel est de type L(figure IV-7).

Les isothermes de type L peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich, c'est pour quoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorption.

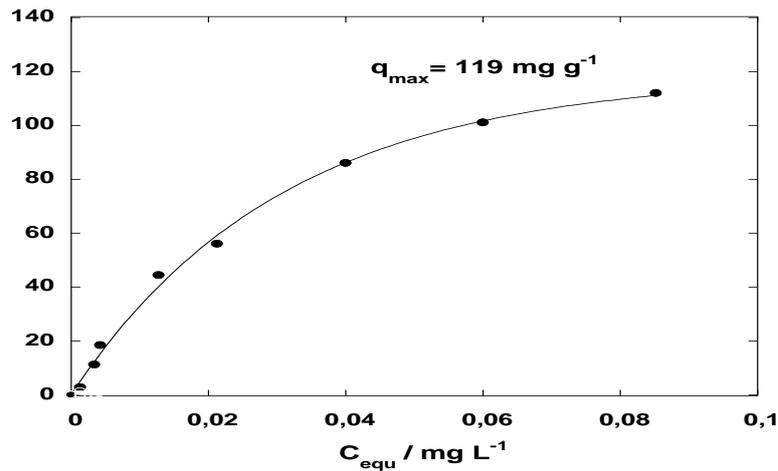


Figure IV-7 : Isotherme d'adsorption du BM ($c_i=11\text{mg.l}^{-1}$, pH 7.4) sur l'hydrogel magnétique-rGo.

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich et Langmuir.

- Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, applicable lorsque le processus d'adsorption est supposé avoir lieu sur une surface hétérogène avec différents sites d'adsorption, est représentée par l'équation

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F et n les constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne l'équation suivante.

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e$$

Les valeurs du paramètre d'intensité $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité.

La modélisation des résultats expérimentaux (figure IV-7) montre une concordance avec le modèle de Freundlich. En effet le coefficient de corrélation trouvé ($R=0.962$) est proche de 1.

K correspondant à la quantité de colorant adsorbée sur l'hydrogel magnétique chargé de rGO. Une valeur de $1/n$ inférieure 1 ($1/n=0,85$), indique lorsque la concentration de BM augmente, l'adsorption relative diminue. Il est cohérent avec la saturation des sites d'adsorption disponible dans l'hydrogel.

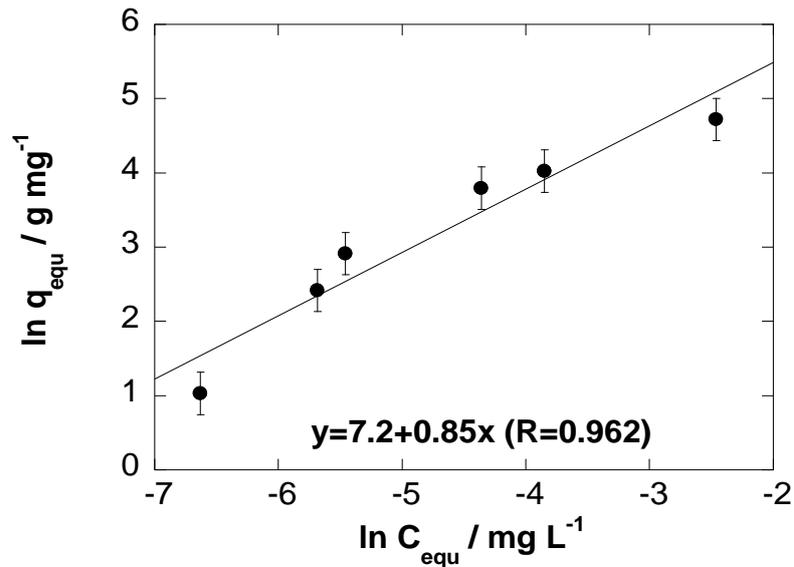


Figure IV-8 : linéarisation de l'équation de Freundlich

- Modèle de Langmuir

Les résultats de la figure IV-7 sont aussi modélisés par le modèle de Langmuir, ce dernier est applicable lorsque l'adsorption sur une surface monocouche et homogène et l'équation de Langmuir est présentée ci-dessous.

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

b : Constante d'équilibre Langmuir.

q_m : capacité maximale d'adsorption.

q_e : quantité du soluté adsorbé à l'équilibre.

c_e : concentration du soluté à l'équilibre.

Les paramètres q_m (mg.g^{-1}) et b (mg^{-1}) représentent respectivement la capacité d'adsorption maximale et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{c_e} \frac{1}{q_m b}$$

Les paramètres (b et q_{\max}) de l'équation de Langmuir sont déterminés en traçant $1/q_e = f(1/c_e)$

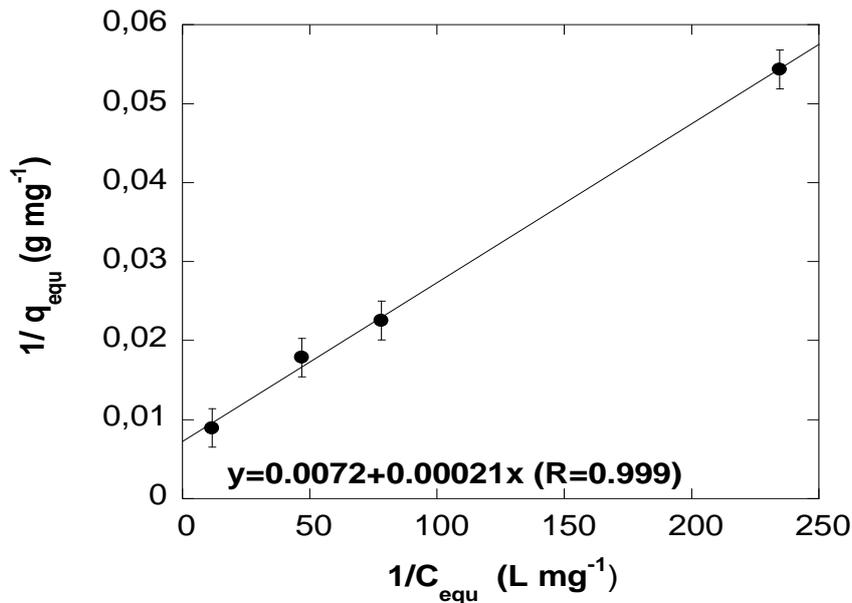


Figure IV-9 : Linéarisation de l'équation de Langmuir

L'application de l'équation de Langmuir (figure IV-9) nous permet d'obtenir les résultats suivant :

$$q_m = 138 \text{ mg.g}^{-1}$$

$$b = 3.428 \text{ mg}^{-1}$$

$$R^2 = 0.999.$$

Nous trouvons le coefficient de corrélations avec le modèle de Langmuir plus proche de 1 ($R \approx 1$), donc il apparaît à travers ces résultats, que le modèle de Langmuir est favorable.

La capacité d'adsorption maximale de $q_{\text{max}} = 138 \text{ mg.g}^{-1}$ est obtenue, sont comparables aux données expérimentales obtenues ($q_{\text{max}} = 119.4 \text{ mg.g}^{-1}$).

II.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- ✓ le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- ✓ la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- ✓ la réaction d'adsorption elle-même.

- **Modèle pseudo-ordre 1**

Le modèle pseudo-ordre 1, considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

q_t : la quantité de soluté adsorbé au temps t .

q_{eq} : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre.

k_1 : la constante cinétique.

La forme linéaire de ce modèle s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne la droite représenté ci après

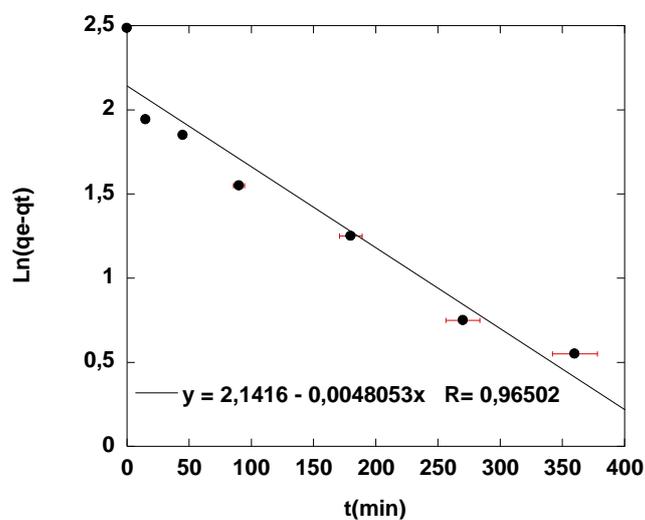


Figure IV-10 : Cinétique de Pseudo-premier ordre.

L'ordonnée à l'origine de la droite nous permet d'obtenir les paramètres suivants :

$$K_1 = 48,05 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$R^2 = 0,96502$$

- **Modèle pseudo-ordre 2**

Développé pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

La forme linéaire de ce modèle s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du second ordre (g/mg.min) déterminée en traçant $t/q_t=f(t)$

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : le temps de contact en (min). La conformité entre les données expérimentales et le modèle se base sur la valeur de coefficients de corrélation (R^2).

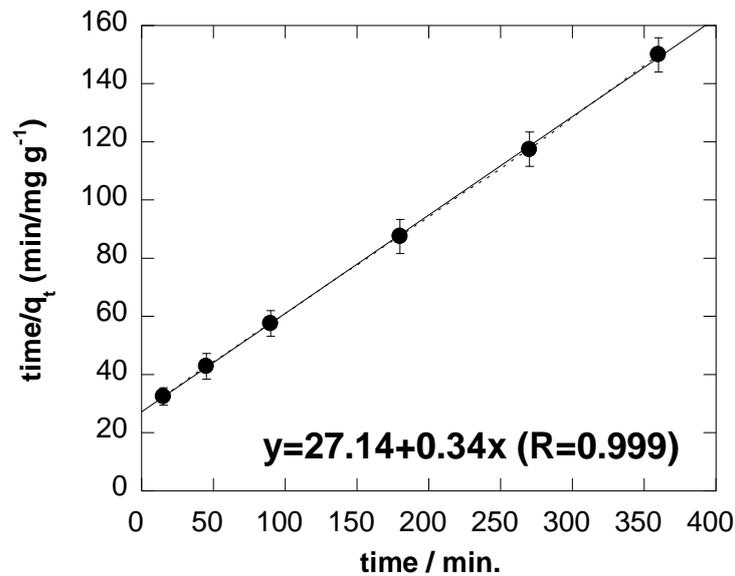


Figure IV-11 : Cinétique de Pseudo-seconde ordre.

L'application de l'équation linéaire de pseudo second ordre sur les résultats de la figure IV- 1 et 7 nous permet d'obtenir les paramètres suivant :

$$k_2 = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^{-1} \text{ g min}^{-1}.$$

$$V_o = 2, 94 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

$$R^2=0,99$$

Comme illustré par la Figure IV-11, la valeur de coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) est proche de 1 indique que le modèle cinétique de pseudo second ordre décrit bien la cinétique d'adsorption du BM sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA).

II.5. Régénération et réutilisation d'hydrogel

Le recyclage des adsorbants est un paramètre crucial dans les applications pratiques, en raison de strictes exigences économiques pour le développement durable.

Un adsorbant ne doit pas posséder seulement une capacité d'adsorption élevée, mais aussi il doit être facilement régénéré.

La régénération de l'hydrogel PM@Cellulose-rGO-PEGDMA a été réalisée par immersion de la pastille chargée en BM dans de l'éthanol pur. Après 24 heures d'agitation sous ultrason, la totalité du colorant adsorbé a été récupérée.

L'hydrogel a été ensuite lavé à l'eau puis séché avant d'être réutilisé. La figure IV-12 représente les taux d'adsorption obtenus après plusieurs cycles de régénération/réutilisation.

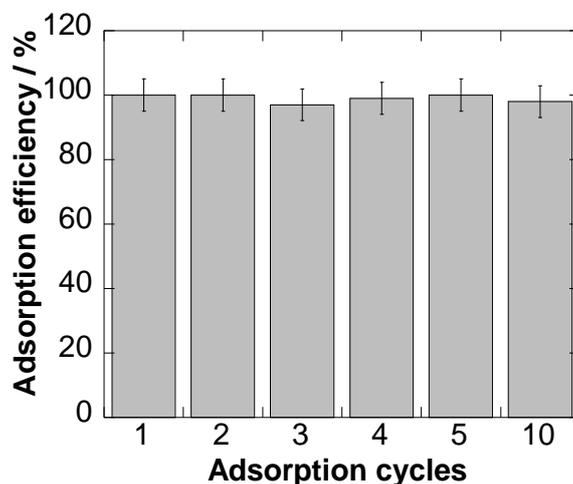


Figure IV-12 : Capacité de recyclage d'hydrogel magnétique - rGO.(pH=7,T=25°C)

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de l'hydrogel ne diminue pas même après dix cycles. Ceci fait de notre hydrogel, un adsorbant ayant un potentiel élevé et son utilisation pour les applications industrielles peut être envisagée.

Après avoir démontré l'efficacité de l'hydrogel dans l'adsorption du BM, nous l'avons testé dans l'adsorption des ions chromate.

III. Adsorption du chrome sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA)

Compte tenu des graves problèmes de contamination de l'eau dans le monde entier sont causées par la pollution des ions métalliques lourds, parmi ces métaux toxiques figure le chrome. Ce dernier se présente dans la nature sous plusieurs formes anioniques en solution aqueuse ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-})¹¹⁻¹² en fonction de son degré d'oxydation qui dépend du pH de la solution.

La figure IV-13 présente l'état d'oxydation du chrome dans différents milieu.

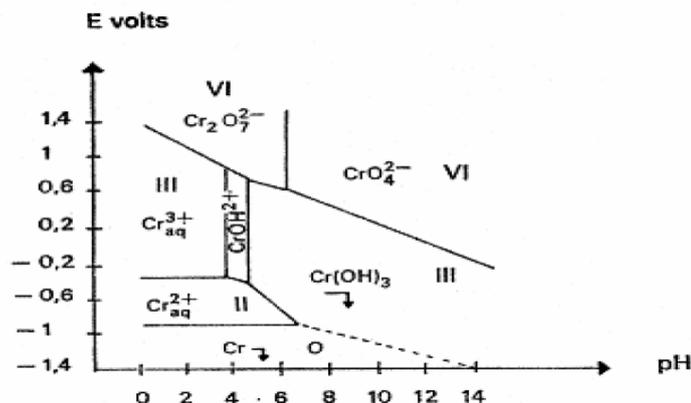


Figure IV-13: Diagramme potentiel pH du chrome¹³.

Parmi les deux formes les plus stables (Cr trivalent et Cr hexavalent), le Cr (VI) représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et son potentiel cancérigène¹⁴. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III)¹⁵. Les répercussions nocives sur l'écosystème et sur l'homme, liées au chrome, sont d'autant plus graves si l'on sait que ce métal est le composant majeur de plusieurs filières industrielles, notamment les tanneries et les industries des colorants synthétiques et du cuir.

Face au préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer le Cr (VI), tels que la filtration, l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange d'ions, les méthodes de séparation membranaire¹⁶.

Cependant, la plupart de ces méthodes peuvent être inefficaces en raison de leur impact secondaire sur les effluents¹⁷. Par conséquent, les techniques simples, efficaces, à faible coût et respectueuses de l'environnement sont nécessaires pour le traitement des eaux usées¹⁸⁻¹⁹. L'adsorption présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes, notamment la récupération de la valeur du métal, la sélectivité, la rentabilité et le respect des spécifications strictes de décharge.

Différents types d'adsorbants peuvent être utilisés tels que, l'alumine active²⁰, le charbon actif²¹, la lignine activée²², les polymères naturels tels que le chitosane²³, la biomasse méditerranéenne²⁴, les nanomatériaux ; l'oxyde d'aluminium anodique nano-poreux²⁵ et les nanoparticules d'oxyde de zinc²⁶. Cependant leur réutilisation reste un problème à résoudre, d'où la nécessité de la recherche de nouveaux adsorbants régénérables.

III.1. Adsorption des ions chromate sur l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA)

Les expériences d'adsorption des ions chromate à partir de solutions aqueuses de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) ont été réalisées en introduisant différentes masses du matériau hybride (L'hydrogel ; PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) dans une solution du chrome, à la température ambiante.

Le processus d'adsorption des ions chromate sur l'hydrogel peut être facilement suivi par spectrophotométrie UV-visible en mesurant l'absorbance de la solution à la longueur d'onde de 357nm.

Les premières expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

$C_0 = 60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, m (l'hydrogel) = 1mg, pH= 4 et pH=7

Nous avons suivi la variation de la concentration du chrome en fonction du temps de contact. Comme le montre la figure IV-14, la cinétique d'adsorption du chrome sur l'hydrogel est très lente ; la concentration des ions chromate est quasi constante après un temps de contact de quatre heures.

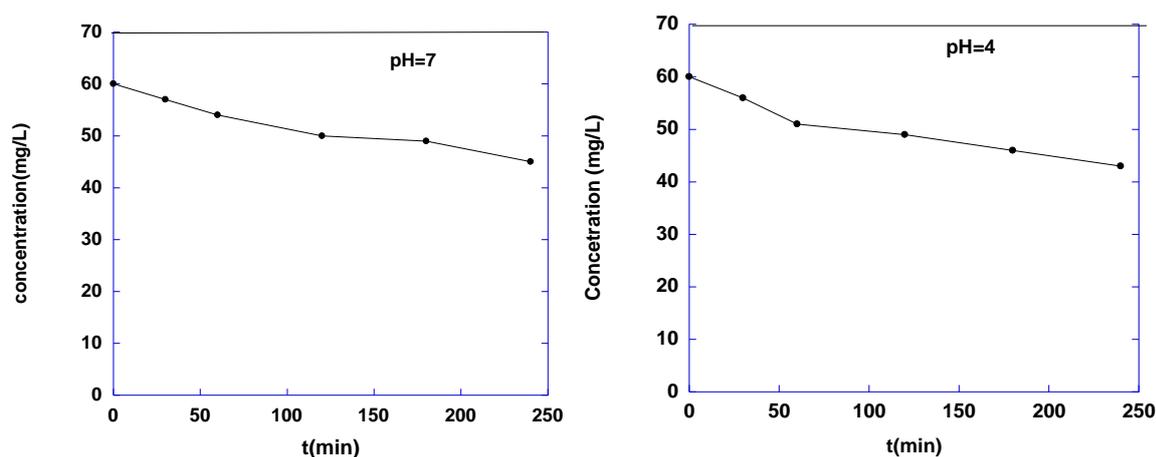


Figure IV-14 : Variation de la concentration des ions chromate à pH 4 et pH 7 en fonction du temps (masse de l'hydrogel = 1 mg, $T=25^{\circ}\text{C}$).

Au vu de ces résultats, l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) ne montre aucune affinité vis-à-vis des ions chromates. En effet, ceci peut être expliqué par les charges de

surface adsorbant/ adsorbat qui sont de même nature comme cela à été révélé par la mesure du potentiel Zêta en fonction du pH. Afin d'avoir une affinité de l'hydrogel vis à vis des ions chromate, l'utilisation d'un polymère riche en groupements imine est nécessaire pour permettre de retirer les ions chromate en milieu acide.

III.2. Adsorption des ions chromate sur l'hydrogel ; PM@Cellulose-rGO-PEGDMA-PEI

D'après les résultats d'adsorption des ions de chromate sur l'hydrogel ; PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) l'efficacité d'élimination des ions de chromate est faible. Pour contourner ce problème, l'hydrogel étaient encore chargé avec le polyéthylèneimine (PEI) ; un adsorbent connu pour son interaction favorable avec les ions chromate ²⁷⁻²⁹. La présence d'une grande quantité de groupements imine protonés sur l'hydrogel permet de retirer efficacement des espèces anioniques chromate à pH 4.

Le pH est un paramètre important dans l'adsorption des ions chromate. Pour cela nous avons suivi la variation de la concentration du chrome ($C_i = 60 \text{ mg.L}^{-1}$) en fonction du pH avec une masse de 1mg de l'hydrogel pour un temps de contact de 4h.

Comme montre la figure IV-15, la capacité d'adsorption des ions chromate diminue, lorsque le pH de solution des ions chromate augmente, la concurrence des OH augmente, résultant de l'interaction faible de Cr^{6+} et d'hydrogel - PEI. En effet, du point de vue de l'interaction électrostatique les valeurs faibles du pH sont favorables à l'adsorption des ions chromate.

Ils ont montré récemment que les conditions acides sont favorable pour l'adsorption de chrome sur les matrices de rGO^{27, 30}. Pour les applications de l'hydrogel dans le traitement des eaux, l'ajustement du pH de l'eau à une valeur autour de 4-5 est nécessaire pour une élimination efficace des ions chromate.

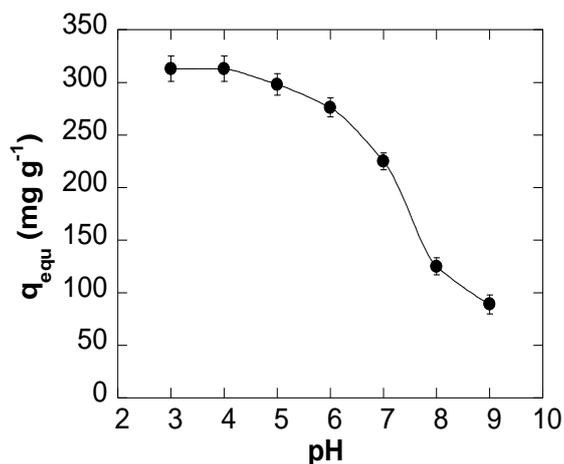


Figure IV-15 : Capacité d'adsorption en fonction de pH (la concentration des ions chromate de 60mg.L^{-1}).

D'après les résultats le milieu acide est favorable pour l'adsorption des ions chromate.

Pour estimer le temps d'équilibre de notre système, nous avons suivi la variation de la concentration du chrome ($C_i = 60\text{mg.L}^{-1}$) en fonction du temps de contact avec une masse de 1mg de l'hydrogel à pH 4.

D'après la Figure IV-16, l'équilibre d'adsorption est atteint en moins de 4h avec une capacité de retrait de 99.9 % pour une solution de 60mg.L^{-1} .

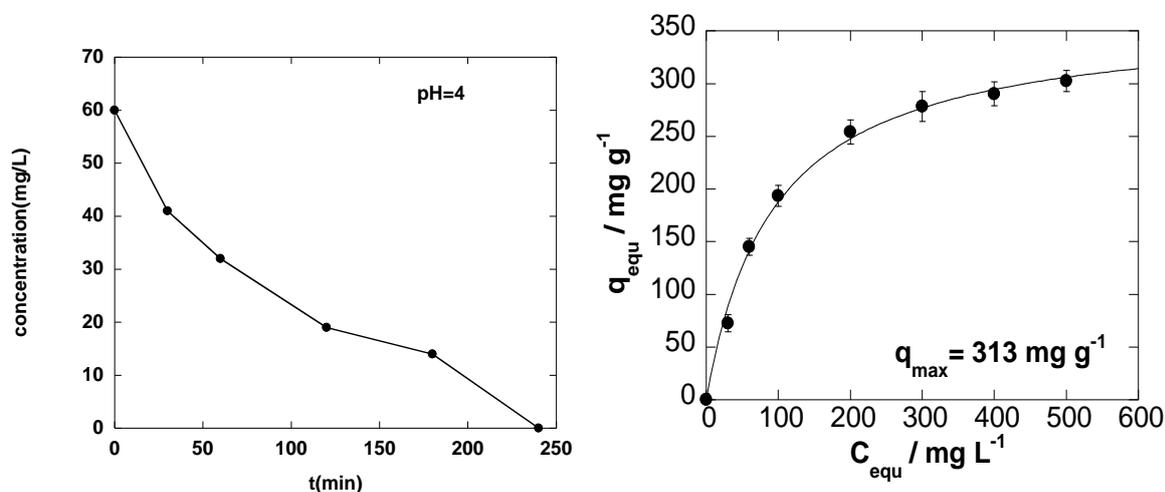


Figure IV-16 : Variation de la concentration des ions chromate en fonction du temps contact à gauche. Isotherme d'adsorption à droite, ($C_i = 60\text{mg.L}^{-1}$, adsorbant hydrogel - PEI : 1mg.mL^{-1} , température : 25°C)

A partir de l'isotherme d'adsorption représentée sur la figure IV-17 à droite, la capacité d'adsorption de l'hydrogel- PEI peut atteindre une valeur de $313 \pm 12\text{mg g}^{-1}$.

Afin de mettre en évidence l'effet de PEI sur l'adsorption du chrome et l'intérêt de cette combinaison, nous avons déterminé la capacité d'adsorption de différents matériaux synthétisés ; PM@cellulose, l'hydrogel et l'hydrogel –PEI sont présentés sur le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Récapitulatif des capacités d'adsorption.

Adsorbants	Capacité d'adsorption mg.g-1
PM@cellulose	5.6
L'hydrogel(PM@Cellulose-rGO- PEGDMA)	15±5
L'hydrogel- PEI	313±12

Pour comparer la capacité du nouveau matériau (l'hydrogel+PEI) avec celles qui sont trouvées par quelques travaux réalisés, les capacités d'autre nanostructure sont présentées sur le tableau IV-4. Cette capacité est supérieure au charbon actif³¹ ou de particules magnétiques seul³², l'hydrogel -PEI est également favorable à adsorber le Cr^{6+} , en comparant aux autres matrices à base de graphène et qui est inférieur à PEI-GO³³.

Tableau IV- 4 : Capacités d'adsorption maximales pour l'adsorption de Cr^{6+} sur diverses nanostructures.

Adsorbants	Capacité d'adsorption mg.g-1
Graphenebased hydrogel ³⁴	139.2
Active carbon ³¹	69
Fe_2O_3 ³²	15
Fe_3O_4 ³⁵	34.47
rGO- Co_3O_4 ³⁰	208.8
2,6-diamino pyridine-rGO ³⁶	393.7
Polypyrrole-rGO ³⁷	497.1
PEI-GO ³⁸	539.53

• Régénération de l'hydrogel-PEI

Dans la première étape, le chrome est adsorbé par l'hydrogel à pH 4. Puis la désorption s'effectue en milieu basique par addition de la soude³⁹, afin de déprotoner les groupes amine du PEI, les groupements hydroxyle des nanoparticules et de la matrice.

La régénération de l'hydrogel +PEI a été obtenue par immersion hydrogel chargé de Cr^{6+} dans une solution de NaOH de 0,1 M, sous agitation pendant 4h. Nous avons réalisé 5 cycles

adsorption/désorption successifs. L'hydrogel régénéré ne montre pas la diminution de sa capacité d'adsorption pour une solution de chromate de concentration de 60 mg.L^{-1} (Figure IV-17).

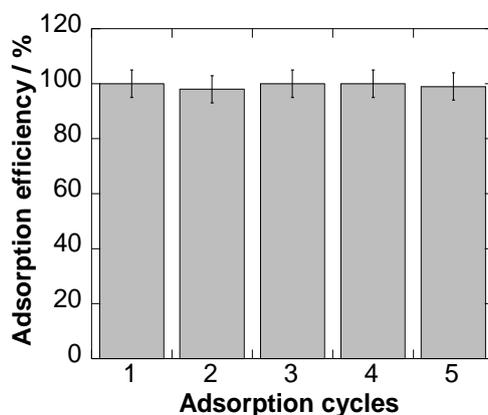


Figure IV-17 : Capacité de recyclage de l'hydrogel($PM@Cellulose$ rGO)- PEI ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4, T=25^{\circ}C$).

- **Sélectivité de l'hydrogel- PEI aux ions de chromate**

Lors de ce travail, nous avons examiné l'effet de quelques ions sur l'adsorption du chrome, pour cela nous avons introduit différents ions (chrome(Cr^{3+}), cuivre(Cu^{2+}), sodium (Na^{+}), chlore(Cl^{-}), potassium (K^{+}) et de nitrate (NO_3^{-}) de concentration de 120 mg.L^{-1} et les ions de chromate de Cr^{6+} de 60 mg.L^{-1} .

Les résultats sur la figure IV-18 montrent que malgré la présence des différents ions (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Na^{+} , K^{+} , Cl^{-} , NO_3^{-}) en solution, le taux d'adsorption des ions de chromate sur l'hydrogel –PEI est total.

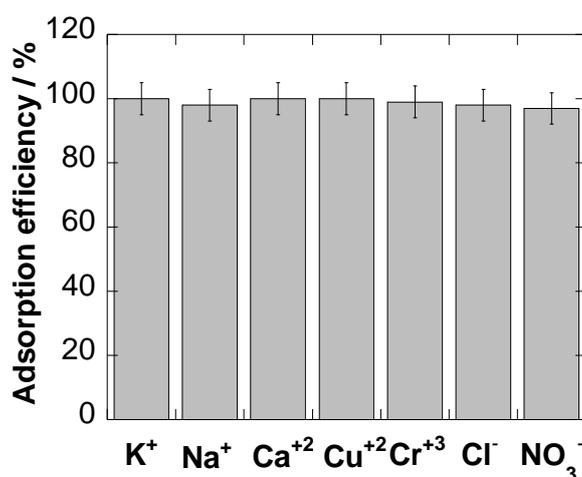


Figure IV-18 : Effet des ions coexistantes ($c = 120 \text{ mg. L}^{-1}$) sur le taux d'adsorption du Cr^{6+} ($c = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4, T=25^{\circ}C$).

IV. Conclusion

Au terme de cette partie nous pouvons dire que le nouveau matériau (l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA) que nous avons synthétisé dans ce travail était efficace pour l'élimination du bleu de méthylène.

Les expériences ont montré que les pH neutre et basiques sont favorables à l'adsorption du colorant (BM). Dans les meilleures conditions testées la capacité d'adsorption est de 119 ± 4 mg g⁻¹.

La comparaison des capacités d'adsorption de l'hydrogel avec celles des précurseurs a mis en évidence l'effet synergie des différents constituants.

La cinétique d'adsorption de BM suit le modèle pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et Freundlich.

L'application de (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA) dans l'adsorption du chrome a été sans succès. En revanche l'introduction du PEI a conduit à une nouvelle structure dont la capacité d'adsorption a atteint $313 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à pH=4.

De plus, cette nouvelle matrice est hautement sélective vis-à-vis des ions Cr⁶⁺. Les expériences réalisées en présence de divers ions ; Cr³⁺ ou Cu²⁺ ou d'autres ions en solution ont montré que l'hydrogel PM@Cellulose-rGO- PEGDMA-PEI reste performant ; sa capacité d'adsorption ne diminue pas, même dans des milieux très chargés.

Les expériences de recyclage ont permis la récupération totale des polluants et la régénération de l'hydrogel. Plusieurs cycles d'adsorption/désorption ont été effectués, les résultats ont montré que ces matrices peuvent être réutilisées sans perte significative de la capacité d'adsorption des deux polluants (BM ou Cr⁶⁺). Ces résultats sont très encourageants pour envisager des applications à grande échelle.

V. References

1. N. Wibowo; L. S. D., Wibowo; J., Setiawan; S. Ismadji,, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. . *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 146 (2007) 237-242.
2. A.K. Kushwaha; N., Gupta;et al., Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. . *Journal of Saudi Chemical Society* **2011**.
3. P.K. Boruah;D. J., Borah; J., Handique; P., Sharma; P., Sengupta; M.R., Das,, Facile synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanopowder and Fe₃O₄/reducedgraphene oxide nanocomposite for methyl blue adsorption: a comparativestudy, . *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3 (2015) 1974–1985.
4. H .Zhang ; Q., Luan; H., Tang ; F., Huang ;M.,Zheng ; Q., Deng ; X. X., C.;Yang ; J., Shi ;C., Zheng ; Q.,Zhou., Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption on cellulose hydrogel assisted with Fe₂O₃ nanoparticles *Cellulose* **2017**, 24: , 903–914.
5. M. Gholam Reza et al., Synthesis of magnetic carboxymethyl chitosan-g-poly(acrylamide)/laponite RD nanocomposites with enhanced dye adsorption capacity. *Polymer Bulletin* **2015**, 72 (9), 2241-2262.
6. W.Guangshun; M., Lichun; L., Li; C.,Lei; H., Yudong,, Preparation of SiO₂–GO hybrid nanoparticles and the thermal properties of methylphenylsilicone resins/SiO₂–GO nanocomposites. *Thermochimica Acta* **2015**, 613 (Supplement C), 77-86.
7. S. Hamidreza; S.,ghoshekandi; et al ,, *Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles*. 2014; Vol. 4, p 29-135.
8. N.Tiwari; J., M.Kandula; N.H.,Le, K.C.T.R.; Kemp, R.N.; Tiwari, K., Kim,, Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions. *Carbon* **2013**, 56 (Supplement C), 173-182.
9. L.Ai, et al., Removal of methylene blue from aqueous solution with sel-assembled cylindrical graphen-carbon nanotube hybrid,*Chem. Eng. J.* **2012**, 192, . , 156–163.
10. B.Benguella; A.; Yacouta-Nour,, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie* **2009**, 12 (6), 762-771.
11. N.Mohamed Chaker; M.,Borhane; et al ,, *Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : Posidonia oceanica (L.) delile*. **2008**; Vol. 21, p 441.

12. R. Dubey; J. B., A.K. Bajpai, , Green synthesis of graphene sand composite (GSC) as novel adsorbent for efficient removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. . *J. Water Process Eng.*, **2015**, 5 (2015) 83-94.
13. G.Cook;W., P., Olive; R., Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. *Corrosion Science* **2012**, 58 (Supplement C), 291-298.
14. A. K.Shanker; C., Cervantes; H.,Loza-Tavera; S., Avudainayagam,, Chromium toxicity in plants. *Environment international* **2005**, 31 (5), 739-53.
15. F.Depault;M., Cojocar; F.,Fortin, S., Chakrabarti; N., Lemieux,, Genotoxic effects of chromium(VI) and cadmium(II) in human blood lymphocytes using the electron microscopy in situ end-labeling (EM-ISEL) assay. *Toxicology in Vitro* **2006**, 20 (4), 513-518.
16. M.C. Ncibi,, étude de la biosorption du chrome (vi) par une biomasse méditerranéenne :*posidonia oceanica* (L.) delile. *Revue des Sciences de l'Eau* **2008**, 21(4) (2008) 441-449.
17. S.Zamani, E. S., and I. Mobasherpour, , Removal of Nickel from Aqueous Solution by Nano Hy-droxyapatite Originated from Persian Gulf Corals”, . *Canadian Chemical Transactions*, **2013**, vol 1(3), pp 173-190, .
18. K.Rani, et al., Removal of am-monia from polluted waters using new bio-sorbents”, . *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **2014**, vol 5, pp. 889-900.
19. J.Hu, et al ,, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mecha-nisms. *Journal of Environmental Engineering*, **2006**, vol 7, pp. 709-715, 2006.
20. I. Marzouk , et al ,, Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. *Thèse Université Paris-Est* **2012**.
21. D. B.Siragi; I., Maazou ; H., Halidou; M.,Mousbahou;, M.,Alma; Z., Adamou; et I.,Natatou,, Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **2017**, 11(6): 3050-3065.
22. N.Tazerouti; M., Amrani,, Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Revue des sciences de l'eau* **2010**, 23 (3), 233-245.
23. M.Yeal; L., Kyung; J., Hong;Y., Shin;Ya Toshio; Kajiuchi,, Adsorption of hexavalent chromium by chitosan-based polymeric surfactants. *Inc. J Appl Polym Sci* **2005**, 96: 44-50.
24. M.Borhane; F., I., N.,Mohamed Chaker,, *Élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses par adsorption sur feuilles brutes de Posidonia oceanica (L.) : cinétiques, équilibres et modélisation.* 2015.

25. M. Agheli; A., Habibolahzadeh,, Study of hexavalent chromium ion adsorption on nano-porous anodic aluminum oxide. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2016**, November 2016, Volume 52, Issue 6, pp 972-974
26. N. Moustafa , et al ,, Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nano particles for the removal of Cr (VI). *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **2015**, Volume 6, Issue 7.
27. P. Ya; Z., G.; Tang; L.; Zhang; Y.; Liu;Y.; Lei; X.; Li; Z.; Zhang; J.; Liu; Z.; Xiong,, *Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr (VI)*. 2011; Vol. 175, p 222-227.
28. N. Sui; L. W., X. Wu; X., Li;J., Sui; H., Xiao; M., Liu; J., Wan; W.W., Yu,, Polyethylenimine modified magnetic graphene oxide nanocomposites for Cu²⁺ removal. . *RSC Adv.*, **2015**, 5, (2015) 746-752 .
29. X. Sun ; L., Yang; H., Xing; J.,Zhao; X., Li; Y.,Huang;et al,, Synthesis of polyethylenimine-functionalized poly(glycidyl methacrylate) magnetic microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 234 338–345.
30. A. Al Nafiey; A., Addad; B., Sieber: G., Chastanet; A., Barras; S., Szunerits; R., Boukherroub,, Reduced graphene oxide decorated with Co₃O₄ nanoparticles (rGO-Co₃O₄) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr(VI) and dye removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 322 (2017) (375–384.).
31. B. Babu;, S., Gupta,, Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: kinetic studies Adsorption,. **2008**, 14 (2008) 85-92.
32. P. Wang; et al Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water *Water Res.*, . **2009**, 43 (2009) 3727-3734.
33. J. H. Chen; H. T., Xing; H. X. Guo; W. Weng; S. R. Hu;S. X. Li;Y. H. Huang; X. Sun;Z. B., Su,, Investigation on the adsorption properties of Cr(VI) ions on a novel graphene oxide (GO) based composite adsorbent. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2 (2014) . 12561-12570.
34. C-P.Cong; X.-C.; Ren; P., Wang;, S.-H.; Yu,, Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. *ACS Nano* **2012**, 6, 2693-2703.
35. S.Rajput; C. U., Pittman; D., mohan, Iron oxide nanoparticles stabilized by lignocellulosic waste as green adsorbent for Cr(VI) removal from wastewater. *J. Coll. Inter. Sci.* **2016**, 468, 334.

36. D. Dinda; A., Gupta; S. K., Saha, Removal of toxic Cr(VI) by UV-active functionalized graphene oxide for water purification. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11221-11228.
37. S. Li; X., Lu; Y., Xue; J., Lei; T., Zheng; C., Wang, Fabrication of polypyrrole/graphene oxide composite nanosheets and their applications for Cr(VI) removal in aqueous solution. *PloS One* **2012**, *7*, 43328.
38. J. H. Chen; H. T., Xing; H. X., Guo; W., Weng; S. R., Hu; S. X., Li; Y. H., Huang; X., Sun; Z. B., Su, Investigation on the adsorption properties of Cr(VI) ions on a novel graphene oxide (GO) based composite adsorbent. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12561-12570.
39. Y.Panga; G., Zenga; L. T., Yi Zhanga; Y., Liua; X.,Lei ; Z., Li;J.,Zhanga, Z., Liua; Y.,Xionga,, Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal* **2011**, *175* (2011) 222– 227.

Chapitre V :

Synthèses et caractérisations des
nanohybrides (rGO-PMCS et rGO- PMND)

Introduction :

En dépit des efforts consacrés à la conception de nouvelles structures qui pourraient révolutionner différents secteurs, la voie est encore ouverte pour la recherche de stratégies d'accès aux nanohybrides à base de graphène pour des applications spécifiques.

En raison de leurs divers mécanismes bactéricides, les matériaux dérivés de l'oxyde de graphène émergent rapidement comme une classe d'antimicrobiens extrêmement prometteuse¹.

De nombreux travaux décrivant l'utilisation de diverses combinaisons d'oxyde de graphène et d'autres matériaux organiques ou inorganiques ont été proposés pour de tels traitements. Cependant, en raison de leur petite taille, ils sont difficiles à séparer de l'eau, ce qui entraîne non seulement des difficultés de recyclage, mais aussi la réutilisation des matériaux. L'utilisation des nanoparticules magnétiques, qui peuvent être facilement séparées de tout moyen avec l'utilisation d'un aimant externe, est une solution prometteuse à ce problème. Récemment, des nanocomposites de graphène magnétique ont été proposés pour l'élimination d'agents pathogènes présents dans l'eau²⁻³.

Une importante question à laquelle les chercheurs tentent de répondre est de savoir si les nanomatériaux de graphène peuvent cibler sélectivement les micro-organismes pathogènes, sans affecter les cellules mammifères normales ou non-pathogènes des bactéries. Seules quelques études associées à la destruction sélective de pathogènes des micro-organismes par rapport aux non-pathogènes ont été réalisées. L'un des approches utilisées est l'ablation des micro-organismes préalablement adsorbés d'une façon sélective sur les nanostructures de base de graphène. Cette technique est basée sur les propriétés photothermiques dont est doté le graphène. A titre d'exemple, on cite les travaux de Huang et al, utilisant des nanofils d'or modifiés par le sucre et revêtus de graphène pour l'accumulation sélective d'E. Coli UTI89. Le traitement photothermique de ces structures, par un rayonnement de faible intensité, permet l'ablation des micro-organismes pathogènes^{1,4}.

Par cette partie de notre travail, nous proposons une petite contribution à la recherche de nouvelles structures, en combinant les propriétés du rGO et des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4), dans le but d'obtenir un adsorbant sélectif vis-à-vis de bactéries à caractère pathogène.

Dans un premier temps, notre méthodologie reste la synthèse et la fonctionnalisation des PM qui seront ensuite incorporées dans la matrice rGO. Certaines structures sélectionnées, après les tests de leur pouvoir bactéricide, seront modifiées pour des applications spécifiques (cf. chapitre VI).

I. Synthèse des nanohybrides (rGO-MPND, rGO-PMCS)

Ces matériaux hybrides sont obtenus, en mettant en contact, les nanoparticules magnétiques fonctionnalisés ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ND}$) ou ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CS}$) avec une quantité équivalente d'oxyde de graphène réduit.

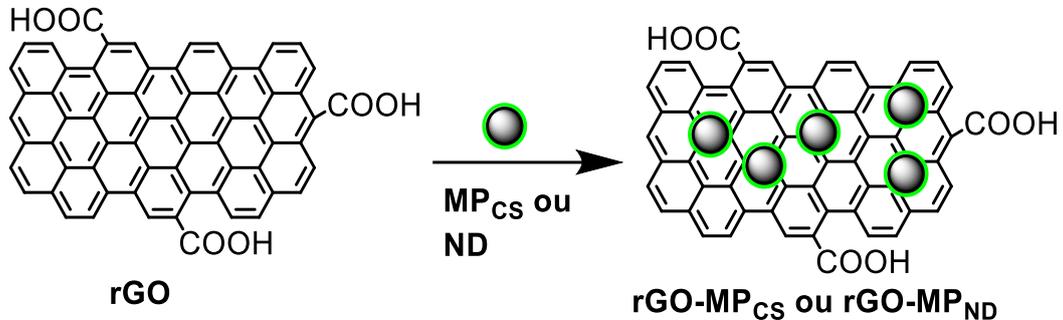


Figure V-1 : Schéma de synthèse des nanohybrides rGO-PMND et rGO-PMCS

Cette synthèse nécessite, dans un premier temps, la réalisation des étapes suivantes :

- La préparation des nanoparticules d'oxyde de fer.
- La fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par le chitosane ou le 2-nitrodopamine.
- La synthèse de l'oxyde de graphène réduit.

Les nanoparticules Fe_3O_4 et l'oxyde de graphène réduit ont été préparés selon les protocoles décrits dans le chapitre II. Deux différents ligands, chitosane (CS) et 2-nitrodopamine (ND), ont été utilisés pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 (PM).

Le 2-nitrodopamine a été choisi, car il possède des fonctions amine qui nous donne une bonne stabilité des nanostructures qui en résultent.^{5-7 8-9} Ces propriétés sont cruciales lors de l'utilisation de telles particules pour une fonctionnalisation ultérieure et aussi pour leurs applications dans le domaine biomédical¹⁰.

Le chitosane est un biopolymère avec une toxicité négligeable¹¹. La présence de plusieurs groupement amines en fait du chitosane un polyélectrolyte cationique à faible pH¹². Cette charge positive transportée par les groupes amine protonés, dans les conditions acides, constitue la force motrice du caractère antimicrobien du chitosane¹³.

Elles peuvent causer des agglutination des pathogène conduisant ainsi à la rupture de la membrane microbienne et d'autres constituants intracellulaires¹⁴.

I.1. Fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer par le 2-nitrodopamine ou le chitosane

Le même protocole expérimental a été appliqué pour la préparation de PM@cellulose est adopté pour la synthèse des PMCS et PMND.

Pour rappel, l'accès aux PMND ou bien PMCS se fait en mélangeant une quantité du 2-nitrodopamine ou du chitosane avec les particules magnétiques en solution aqueuse, durant une heure, sous ultrason^{12, 15}.

Les particules magnétiques, obtenues sous forme de poudre fine noire, ont été caractérisées par les différentes techniques d'analyse avant leur intégration dans la matrice rGO.

I.1.1. Analyse infrarouge (IR)

Le suivi de la fonctionnalisation des PM par les deux ligands a été effectué par spectroscopie infrarouge. Plusieurs échantillons ont été préparés en utilisant des rapports massiques PM/ligand allant de 0.7 à 2.

Les spectres issus des différents essais sont représentés sur la figure V-2. Les résultats montrent qu'un rapport massique de 2 est nécessaire pour une meilleure couverture des nanoparticules d'oxyde de fer.

- Analyse par FTIR des particules magnétiques 2-nitrodopamine (PMND)

Le spectre infra rouge des particules magnétiques modifiées par le 2-nitrodopamine (avec un rapport massique ND/PM = 2) est représenté sur la figure V-3.

On note principalement :

- des bandes à 1291 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements C-O et C = C du cycle aromatique.
- des bandes à 1233 cm^{-1} et 1548 cm^{-1} due aux vibrations symétriques et asymétriques du groupement NO_2 .
- des bandes à 3367 cm^{-1} à 1619 cm^{-1} ¹⁶⁻¹⁷ correspondant aux vibrations de d'élongation des liaisons N-H de l'amines primaire.

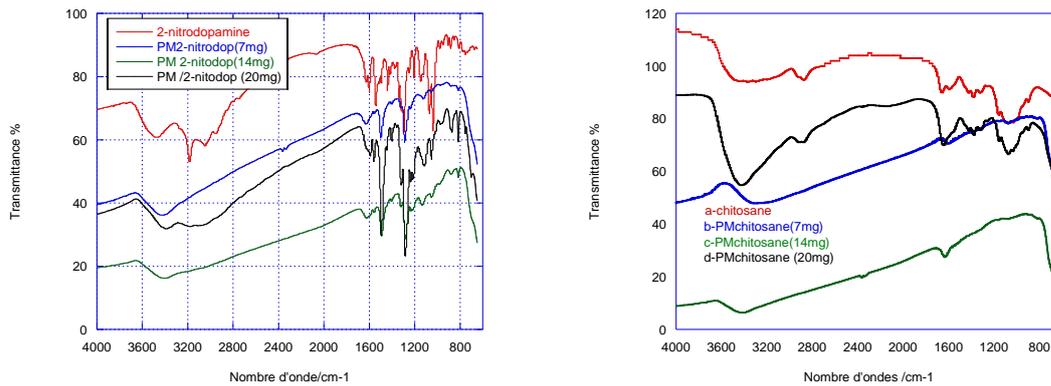


Figure V-2: Spectres infrarouges des particules PMND et PMCS avec différents rapports massiques

- Analyse FTIR des particules magnétiques chitosane (PMCS)

Le spectre des particules PMCS montre une large bande centrée $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$, due à la vibration d'élongation des liaisons O-H et N-H du chitosane. La bande correspondant à l'élongation des liaisons C-H du chitosane est observée à 2882 cm^{-1} . Les bandes à 1656 cm^{-1} et 1598 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de déformations des groupements NH_2 des unités glucosiques. Les bandes à 1323 cm^{-1} et 1094 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons C-N et C-O.

Les résultats de cette analyse sont en accord avec celles présentées dans la littérature pour des particules modifiées par le chitosane ¹⁸⁻²².

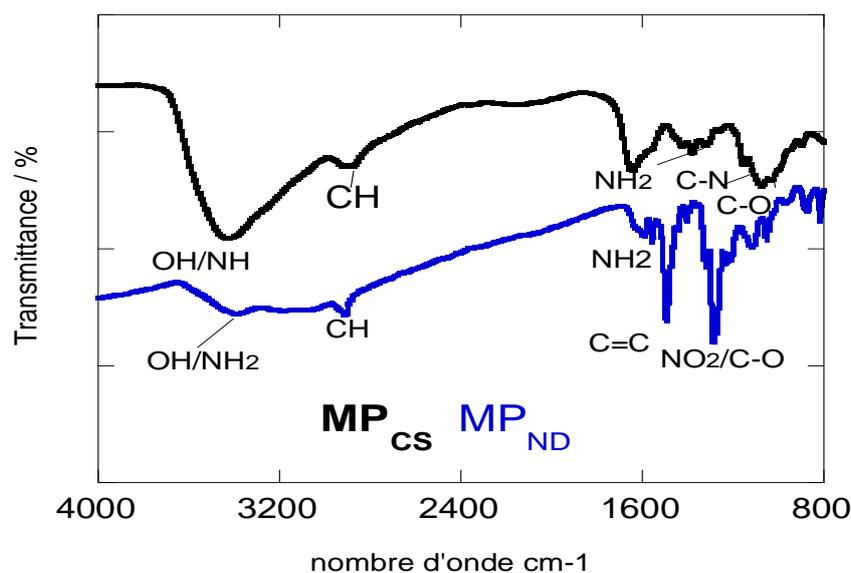


Figure V-3: Spectres infrarouge de PMCS et PMND pour un rapport de masse de 2

I.1.2. Analyse spectroscopie photoélectron X (XPS)

Des analyses XPS ont été effectuées sur des échantillons obtenus en utilisant un rapport massique PM/ligand de 2.

Le spectre global des particules magnétiques (PMCS, PMND), présenté ci-dessous, montre la présence des différents éléments (C, N, O et Fe) constituant l'échantillon hybride (organique/inorganique).

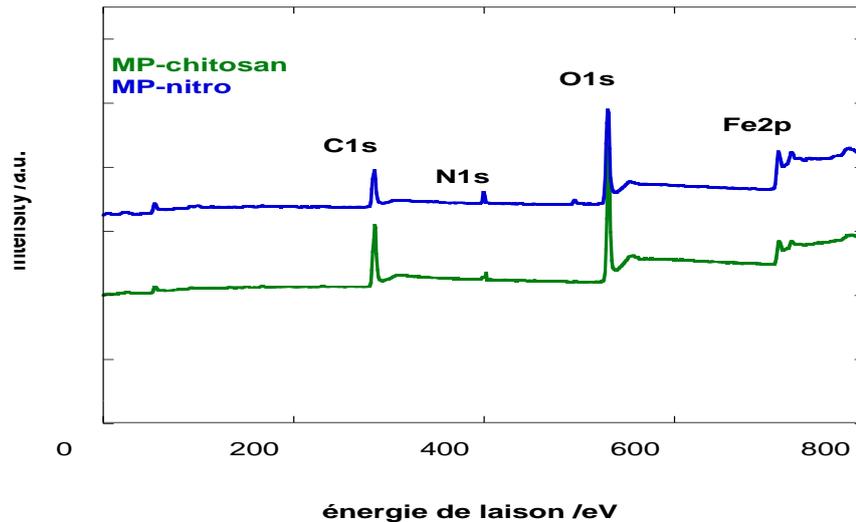


Figure V- 4 : Spectre XPS globale de différentes particules magnétiques (PMND et PMCS).

On note la présence du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) et l'azote (N1s) avec les bandes relatives, situées respectivement à 285 eV, 533 et 400 eV.

La présence du carbone confirme le revêtement des nanoparticules d'oxyde de fer par la matière organique (chitosane, 2-nitrodopamine).

La présence de l'oxyde de fer est indiquée par la bande à 709,1 eV correspondant au Fe 2p.

Cette bande peut être déconvoluée en deux bandes à 709.01 et 711.02 eV, ce qui indique la présence du fer (II) et fer (III) (Figure V-5)

Le pic satellite à ≈ 717 eV montre la présence de Fe^{3+} suggérant que, dans ce cas aussi, les particules Fe_3O_4 sont partiellement oxydées $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²³⁻²⁴.

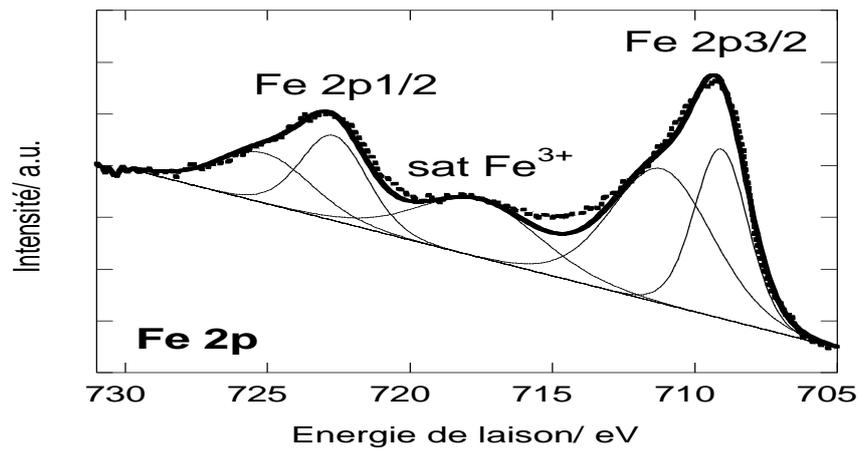


Figure V-5 : Spectre XPS de niveau Fe 2p de deux particules PMND et PMCS.

I.1.3. Analyse microscopie électronique à transmission (MET)

La figure V-6 montre l'image MET du PMCS et du PMND, que les nanoparticules Fe_3O_4 sont bien dispersées sur la surface du chitosane ou 2-nitrodopamine. En outre, l'analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) a été effectuée pour obtenir plus d'informations sur l'échantillon.

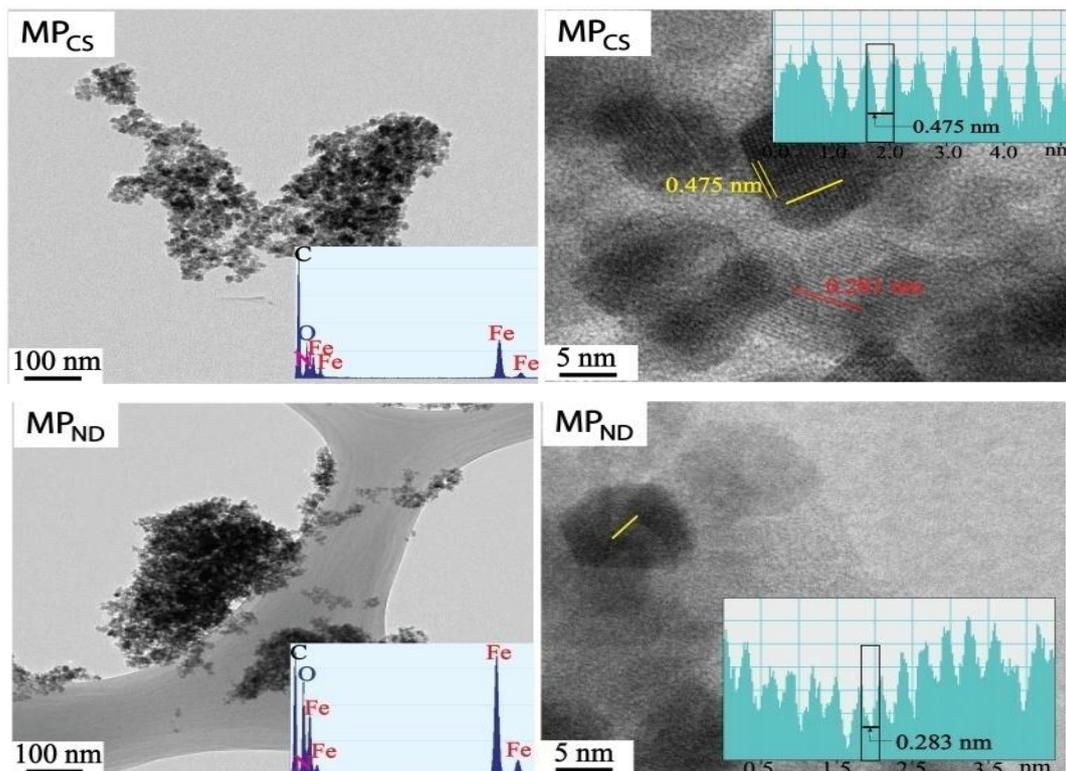


Figure V-6 : Images MET, analyse HRTEM et analyse EDS de des différents éléments présents dans l'échantillon).

I.1.4. L'analyse HRTEM

Des images d'interférence entre toutes les ondes diffusées par les atomes de l'échantillon (PMCS) et de (PMND) sont obtenues par cette méthode. On note deux franges avec une largeur calculée de 0,283 nm correspondant aux nanoparticules d'oxyde de fer et 0.475 nm qui pourrait correspondre au chitosane. La taille des nanoparticules estimée par cette technique est comprise entre 8 et 10 nm.

Afin obtenir plus d'informations sur la composition élémentaires des nanostructures (PMCS, PMND), l'analyse EDS a été réalisée. Les résultats sur la figure V-6 montrent que les spectres obtenus pour les poudres de particules magnétiques, mettent en évidence l'existence de l'élément fer qui provient des nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées. L'analyse globale des matrices révèle la présence des atomes C, O, N constituant du chitosane ou du 2-nitrodopamine

I.1.5. L'analyse DLS

Les mesures effectuées par la diffusion dynamique de la lumière donnent le diamètre hydrodynamique des particules. Les valeurs de ce dernier sont comprises entre 50 et 140 nm. On constate que les particules sont relativement de grosses tailles, ceci est due à leur agglomération en milieu aqueux²⁵.

I.2. Formation de rGO-PMCS, rGO-PMND

L'adhésion des PMCS à la matrice rGO est probablement basée sur des interactions électrostatiques entre les groupements acides du rGO et les groupes amine du chitosane, formant ainsi des liaisons hydrogène, tandis que les structures aromatiques des particules MPND peuvent être liées au graphène par de fortes interactions π - π .

Après caractérisation, les nanostructures (PMCS et PMND) sont incorporées dans l'oxyde de graphène réduit (rGO). Pour ce faire, nous avons mis en contact, une masse de 1mg de rGO avec une quantité de PMCS ou de PMND dans 1mL d'eau. La solution est ensuite laissée sous ultrasons pendant 90min.

Afin d'optimiser le rapport massique rGO-PMCS, rGO-PMCS nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier la masse de PMCS ou PMND en maintenant constante la masse de rGO.

I.2.1. Analyse infrarouge (IR)

Le suivi de l'intégration des PM dans le rGO a été effectué par spectroscopie infrarouge. Plusieurs échantillons ont été préparés en utilisant des rapports massiques PM/rGO allant de 0.5 à 2. Les spectres issus des différents essais sont représentés sur la figure V-7. Les résultats montrent qu'un rapport 0.5 ne permet pas de visualiser les pics correspondant aux ligands chitosane ou 2-nitrodopamine sur les échantillons (a) et (b). En augmentant la quantité des nanoparticules, on note la présence de toutes les bandes correspondant au groupement chitosane ou de 2-nitrodopamine. En plus des bandes caractéristiques du l'oxyde de graphène réduit (Une bande à 1570 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation $\text{C} = \text{C}$ des cycles aromatiques de rGO²⁶⁻²⁷).

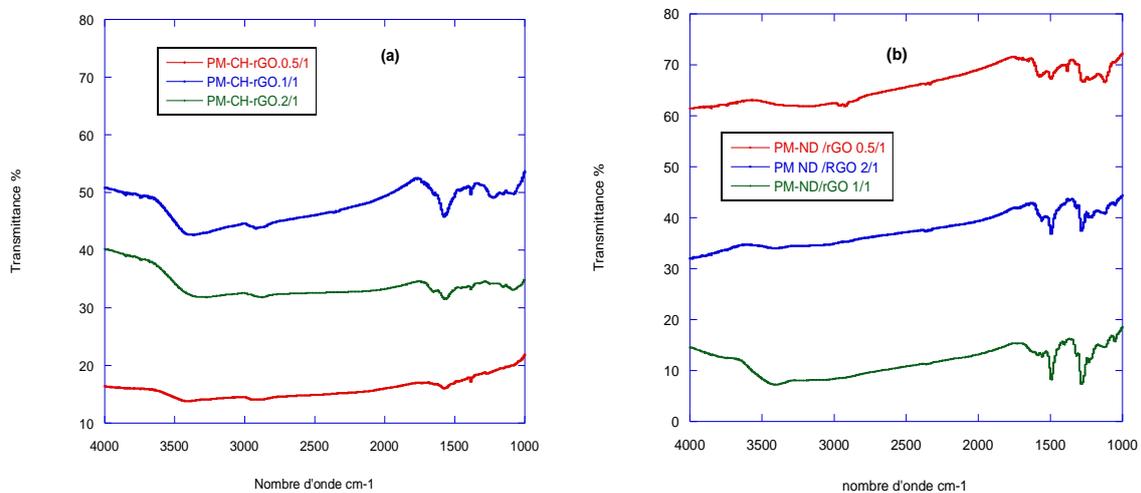


Figure V- 7 : Spectres infrarouges pour différentes masses PMCS ou PMND introduites dans rGO.

I.2.2. Analyse UV

Pour confirmer l'intégration des particules magnétiques dans la matrice rGO, les échantillons ont été analysés sur une large gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 1000 nm. Les spectres d'absorption ont été enregistrés après dispersion des différents échantillons dans l'eau. Voir la photo de quelques suspensions des particules (figure V-8).

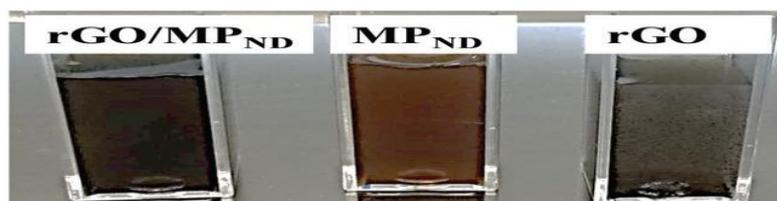


Figure V-8 : photographies de différentes particules (PMND, rGO-PMND, rGO) dispersés dans l'eau.

Les spectres UV-vis (a et b) révélés par la bande caractéristiques de rGO à 273nm. Celle ci étant absente dans les PMCS et PMND (figure V-9).

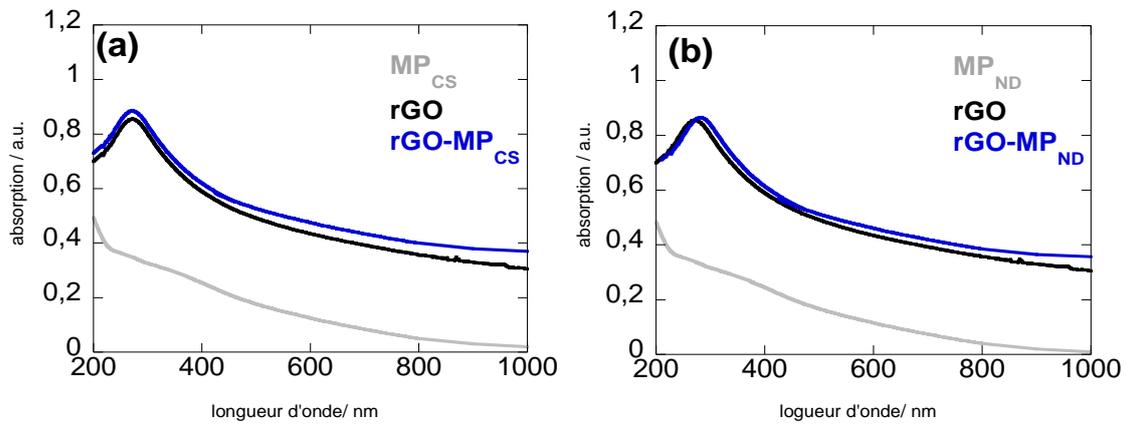


Figure V- 9 : Spectres UV/ vis des nanohybrides (PMCS –PMND, rGO –PMCS,rGO,rGO-PMND)

I.2.3. Analyse MET

La figure V-10 montre l'intégration des nanostructures (PMND et PMCS) sur les nanofeuillets de rGO.

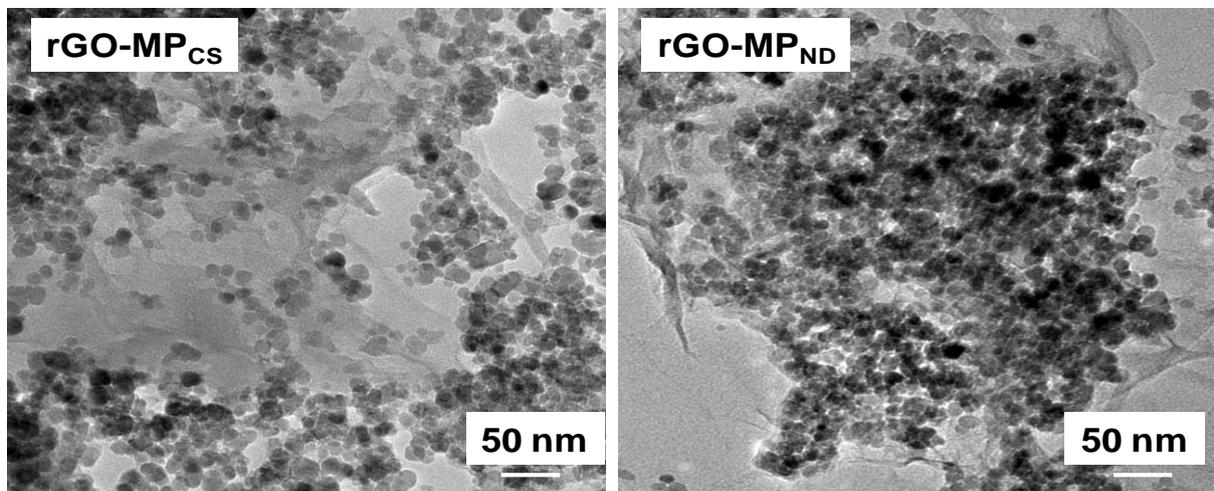


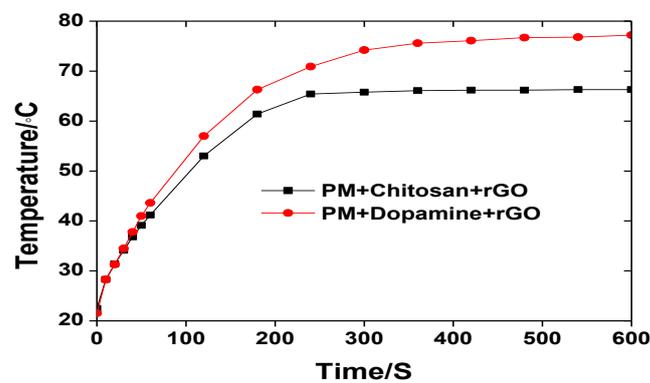
Figure V-10 : Images MET des nanohybrides rGO-PMCS et rGO-PMND.

I.2.4. Propriétés photo thermiques des nanohybrides rGO-PMCS et rGO-PMND

Afin de vérifier que les nanocomposites ont conservé la propriété photothermique que possède l'oxyde de graphène réduit nécessaire pour l'utilisation ultérieure des nanohybrides (traitement des bactéries par l'irradiation laser), nous avons examiné l'effet d'un rayonnement laser sur ces derniers.

Pour ce faire des échantillons de concentration de $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de rGO-PMCS ou rGO-PMND ont été chauffés à l'aide laser de puissance de 2.5W à une hauteur de 3cm (la distance entre l'échantillon et la source laser).

L'évolution de la température est mesurée en fonction du temps, le résultat sur la figure V-11, montre qu'une augmentation de la température de l'eau distillée sans dépasser 75°C , les températures maximal atteints pour rGO-PMCS et rGO-PMND sont de 65 et 75 $^\circ\text{C}$ respectivement ; ces températures sont suffisante pour détruire les bactéries et préserver les nanostructures (propriétés photothermiques du rGO) dans le but de les réutiliser.



Heating curves of magnetic particles(1mg/mL) at 2.5W, 3cm

Figure V-11 : Courbes photothermiques des nanohybrides rGO-PMCS et rGO-PMND en fonction du temps.

I.2.5. Caractérisations magnétiques des nanostructures

Les courbes d'aimantation à la saturation (MS) des nanostructures ont été déterminées pour vérifier les propriétés magnétiques des particules après chaque étape de synthèse (Figure V-12). Les valeurs de magnétisation à saturation pour les particules PMCS et PMND sont 34 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ et 49 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement à la température de 200 K.

Ces valeurs sont plus faibles que celle des PM (60 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) non fonctionnalisées, leur revêtement par la matière organique fait diminuer l'aimantation²⁸⁻³⁰.

L'incorporation de ces nanostructures sur rGO entraîne une diminution supplémentaire de l'aimantation.

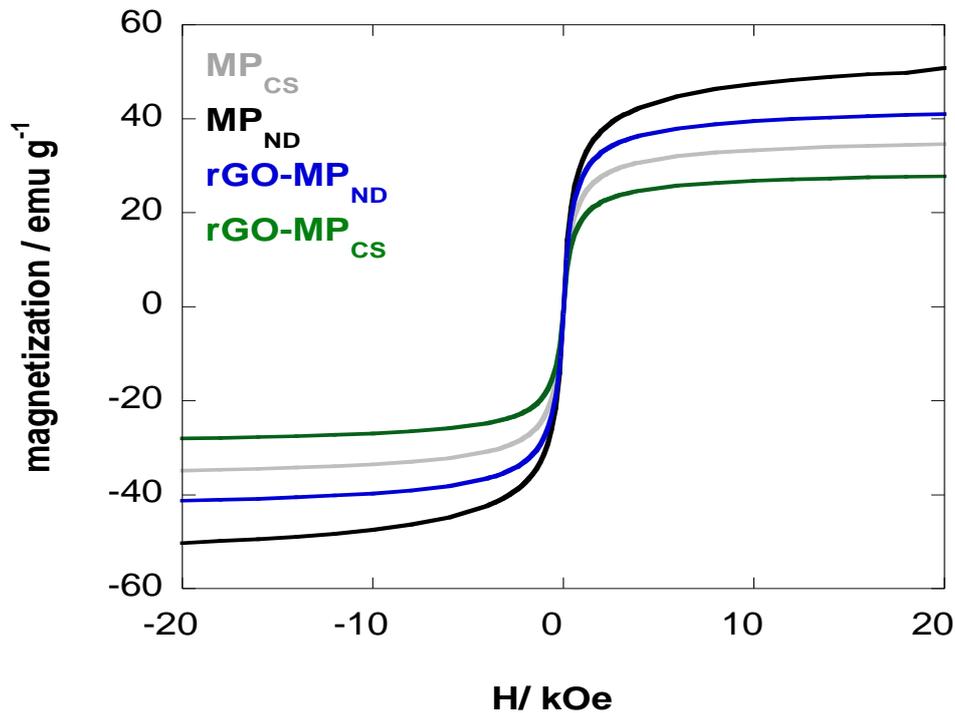


Figure V-12 : Courbes d'aimantation à la saturation (MS) des PMCS, PMND, rGO –PMCS et rGO- PMND.

I.2.6. La surface spécifique BET

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en fonction de sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale.

Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

La surface de l'hybride rGO - MPND a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ (voir l'annexe).

La courbe d'adsorption de N₂ de MPND peut être classée comme type II sans boucle d'hystérésis³¹.

Dans le cas de rGO-MPND, la courbe est proche du type IV avec une faible boucle d'hystérésis dans la gamme de pression relative entre 0,4-1,0 avec une surface spécifique augmentée de 81,71 m² g⁻¹ voir l'annexe. Cette surface active accrue sera favorable à l'élimination efficace des pathogènes. Cette propriété reste à confirmer dans les expériences de chapitre 6.

II. Conclusion

Les PMND et PMCS préparées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse (FTIR, XPS, EDS, MET et HRTEM). Ces analyses ont montré que les nanoparticules d'oxyde de fer ont été parfaitement enrobées par ces ligands. La mesure de l'aimantation à saturation a confirmé la conservation des propriétés magnétique. Ces particules de taille nanométriques ont été combinées avec le rGO, par une simple sonification, pour donner accès à un nouveau matériau hybride magnétique.

Les caractérisations par (FTIR, UV, et MEB) ont confirmé l'obtention d'une nouvelle structure où les nanoparticules sont réparties d'une façon homogène dans la matrice rGO.

L'ensemble de ces hybrides ont été élaborés dans le but de tester leur pouvoir bactéricide. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

III. Références

1. S.Szunerits; R., Boukherroub., Antibacterial activity of graphene-based materials. . *Journal of materials chemistry B, Royal Society of Chemistry* **2016**, , 4 (43), pp.6892 - 6912.<10.1039/C6TB01647B>. <hal-01693273>.
2. S. Chella; P., Kollu, Eswara Vara P,R., Komarala; S.,Doshi, A., Nirmala Grace,, Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄-graphene composite—Investigation of its adsorption and antimicrobial properties *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 327 Pages 27-36, ii.
3. S. Zhan; D., Zhu; S., Ma; W., Yu; Y., Jia; Y., Li; H., Yu and Z., Shen,, Highly Efficient Removal of Pathogenic Bacteria with Magnetic Graphene Composite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, ,7, , 4290-429.
4. S. Li ,Nienhaus;G., Ulrich,, Gold nanoclusters as novel optical probes for in vitro and in vivo fluorescence imaging. *Biophysical Reviews* **2012**, 4 (4), 313-322.
5. E.Amstad; A. U., Gehring; H.,Fisher: V.V.,Nagaiyanallur;G., Hähner; M.,Textor: E.,Reimhult, , Ultrastable Iron Oxide Nanoparticle Colloidal Suspensions Using Dispersants with Catechol-Derived Anchor Groups *J. Phys. Chem. C* **2011**, 2011,115, 683.
6. E.Amstad; T., Gillich; I.,Bilecka;T.M.E., Reimhult,, Ultrastable Iron Oxide Nanoparticle Colloidal Suspensions Using Dispersants with Catechol-Derived Anchor Groups. *Nano Letters* **2009**, 9 (12), 4042-4048.
7. A.Esther; T. Marcus, E.; Reimhult, Stabilization and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanoscale* **2011**, 2011,3, 2819.
8. M.Singh, N. S., N. Timur, A. Savchenko,I. Shetinin ,A.Majouga, Synthesis and Characterization of Stable Iron Oxide Nanoparticle with Amino Covalent Binding on the Surface... *J Clust Sci* **2016**, DOI 10.1007/s10876-016-1007-x.
9. G. Jinhao; G. Hongwei; X. Bing, Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications. . *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42 (8), 1097-1107.
10. D. Shultz; M., Reveles; J., N .,Khanna;S.; Carpenter,, *Reactive Nature of Dopamine as a Surface Functionalization Agent in Iron Oxide Nanoparticles*. 2007; Vol. 129, p 2482-7.
11. I.Lisbeth,Chitosan and Its Use as a Pharmaceutical Excipient. *Pharmaceutical Research* **1998**, 15 (9), 1326-1331.
12. D. Y. Patil,, Studies on functionalization of Fe₃O₄ MPNS with chitosan *Center for Interdisciplinary Research, D. Y. Patil University, Kolhapur* **2014**.

13. A.Martins, S.; Facchi, H.; Follmann, A.; Pereira, A.; Rubira, E.; Muniz, Entimicrobial Activity of Chitosan Derivatives Containing N-Quaternized Moieties in Its Backbone: A Review. *International Journal of Molecular Sciences* **2014**, *15* (11), 20800.
14. R.Hernández; et al., Antimicrobial Hydrogels. In *Polymers against Microorganisms: On the Race to Efficient Antimicrobial Materials*, Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 179-204.
15. T.Kostiantyn; K., Manakamana; A., Motorina; S., Palaniappan;A., Barras; Z., Vladimir; K.,Victor; L.,Aurel; Martoriati, K. C., J-F.; Bodart; R., Boukherroub; S. Szunerits, *Insulin loaded iron magnetic nanoparticle-graphene oxide composites: Synthesis, characterization and application for in vivo delivery of insulin*. 2014; Vol. 4, p 865-875.
16. W.Fang; C. H., H., Zhang; W. Wei; R. Liu; Y.Shen,, Preparation of amino-functionalized magnetic nanoparticles for enhancement of bacterial capture efficiency. . *RSC Adv.* **2016**, *6*, , 67875-67882.
17. J.Sherwooda; Y. X., Kira Lovasa; Y. Qinb; Y.,Baoa,, Surface functionalization of dopamine coated iron oxide nanoparticles for various surface functionalities. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.039>.
18. S.Sudhanshu; L., P., E.M., Herojit Singh , Guimar , John Mantilla ; A.C., Oliveira , Virender; K.,Sharma ; Vijayendra ;K., Garg ,, Magnetic chitosan-functionalized Fe₃O₄@Au nanoparticles: Synthesis and characterization *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *684* (2016), 68-74.
19. N. D. Thorat; V. M., Khot; A. B., Salunkhe; R. S.,Ningthoujam; S. H., Pawar,, Highly water-dispersible surface-functionalized LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application *Colloids Surf. B: Biointer.* **2013**, *104* ;40.
20. S. Hong; Y., Chang; I., Rhee; J.,Korean ,,Chitosan-coated ferrite (Fe₃O₄) nanoparticles as a T2 contrastagent for magnetic resonance imaging. *Phys. Soc.* **2010**, *56* . 868.
21. D.T.Vo; C. G., Whitekley; C.K. Lee,, Hydrophobically modified chitosan-grafted magnetic nanoparticles for bacterial removal. . *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, , 9270-9277.
22. T. Nanasaheb; O.,Sachin; P.,Rakesh; B., Raghvendra; Y.Hemraj; K.Valmiki; C.,Akhilesh; N.,Raghumani,, *Synthesis, Characterization and Biocompatibility of Chitosan functionalized superparamagnetic nanoparticles for heat activated curing of cancer cells*. 2014; Vol. 43, p 17343–17351.

23. S.Liu; L., Zhang; J., Zhou; R., Wu., Structure and Properties of Cellulose/Fe₂O₃ Nanocomposite Fibers Spun via an Effective Pathway. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4538-4544.
24. Y.Pang; G.,Zeng; L., Tang; Y., Zhang; Y., Liu; X., Lei; Z., Li;J.; Zhang;Z.; Liu; Y.,Xiong, Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI). *Chem. Eng. J.* **2011**, *175*, 222-227.
25. M.Teresa;., J., unguia., Agglomération de particules par voie humide en lit fluidisé. *Thèse* **2007**, (Sciences de l'ingénieur [physics]. ENSIA (AgroParisTech), 2007. Français).
26. B.Yang; Z., Liu; Z., Guo; W., Zhang; M., Wan; X., Qin; H.,Zhong, , In Situ Green Synthesis of Silver-Graphene Oxide Nanocomposites by Using Tryptophan as a Reducing and Stabilizing Agent and Their Application in SERS. . *Applied Surface Science*, **2014**, *316*, 22-27.
27. N.N.Nyangiwe; M., Khenfouch; F.T., Thema; K., Nukwa; L., Kotsedi; and M.,Maaza, , Free-Green Synthesis and Dynamics of Reduced Graphene Sheets via Sun Light Irradiation. . *Graphene*,. *2015*, **2015**, *4*, *54-61*.
<http://dx.doi.org/10.4236/graphene.2015.43006>.
28. S.Sudhanshu ;S., P., L., Herojit Singh ; E.M., Guimar., John Mantilla ; J.A.H., Coaquira ; A.C., Oliveira; Virender; K., Sharma Vijayendra;Garg., Magnetic chitosan-functionalized Fe₃O₄@Au nanoparticles: Synthesis and characterization. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *684* (2016) 68-74.
29. R. V.Ferreira; I. L. S., Pereira; L. C. D., Cavalcante; L. F.,Gamarra; S. M.,Carneiro, E., Amaro;J. D., Fabris; R. Z.,Domingues; A. L., Andrade, Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009; pp 265-274.
30. G.Roca; F., Alejandro; M., Jose ; M., María , Puerto,; Serna; J., Carlos ,, Effect of Nature and Particle Size on Properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18577.
31. H. M. Cheng; G. M., Zhou; D. W., Wang; F., Li;L.l., Zhang; N., Li; Z. S., Wu; L., Wen and G. Q., Lu, , Graphene-Wrapped Fe₃O₄ Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 5306–5313.

Chapitre VI :

Application des nanostructures dans l'élimination des bactéries

Introduction :

Les différentes nanostructures (PMCS, PMND, rGO-PMCS et rGO -PMND) que nous avons synthétisées et caractérisées ont été testées dans l'élimination des bactéries.

En effet, plusieurs travaux récents ont rapporté que ce types de matériaux présente des propriétés antibactériennes ; l'ablation des agents pathogènes se fait essentiellement grâce aux interactions électrostatiques entre les parois cellulaires des bactéries et la surface de ces nanostructures.¹ Ainsi, des bactéries peuvent être retirées de différents milieux par des nanoparticules magnétiques qui sont facilement séparées à l'aide d'un aimant.²⁻⁴

Dans le cadre de ce travail, différentes expériences ont été réalisées pour étudier la possibilité d'élimination de divers types de bactéries par des nanohybrides à base de nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées. Pour notre étude, nous avons utilisé trois types de bactéries dont deux à Gram négatif de type E.Coli UTI89 avec fimbriae (filaments) (E.Coli UTI89 WT) ou sans fimbriae (UTI89 Dfim)) et une autre à Gram positif de type staphylocoque aureus.

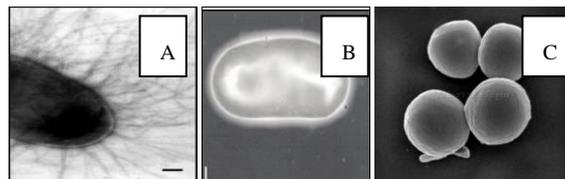


Figure VI-1 : Images MEB des trois types de bactéries utilisé dans ce travail ; A : *E. coli* UTI89(WT), B : *E. coli* UTI89 Dfim; et C: *staphylocoque aureus*⁵⁻⁶.

I. Étude de l'élimination des bactéries par les différentes nanostructures (PMCS, PMND, rGO-PMCS et rGO -PMND)

Pour étudier l'efficacité des nanostructures dans l'élimination des bactéries, différentes suspensions bactériennes (5 mL) sont mises en contact avec des solutions aqueuses (5mL) contenant les particules magnétiques. Le mélange est mis sous agitation (200 tr / min, 37 °C). Après un temps de contact donné, les nanostructures sont séparées à l'aide d'un aimant. La concentration des cellules bactériennes en solution est déterminée par spectrophotométrie UV / Vis. Le taux d'élimination (E) a été calculé comme suit :

$$E(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

Où A_0 est l'absorbance maximale (600 nm) de la solution bactérienne initiale, A_t est l'absorbance après un temps de contact (t).

I.1. Étude de l'élimination des bactéries à Gram négatif (*E. coli*).

Dans un premier temps les expériences ont été réalisées sur un type de bactérie, notre choix est porté sur l'*Escherichia coli* qui est l'un des modèles bactériens privilégiés par des laboratoires. Ceci est dû au fait que l'*E. coli* se distingue par sa rapidité de culture (temps de génération de 20-30 min) et aussi par l'effet néfaste de ses souches pathogènes sur l'homme et l'environnement.

I.1.1. Isolation des bactéries

Une suspension de souche bactérienne de type *E. coli* de concentration $1.10^9 \text{ cfu.mL}^{-1}$ est mise en contact avec des solutions des différentes nanoparticules de concentration ($500 \mu\text{g/mL}$).

La figure VI-2 représente le taux d'élimination d'*E. coli* par chaque type de particule, pour un temps de contact de 30 minutes. Les résultats montrent que dans le cas des nanostructures PMND et PMCS, uniquement une partie des bactéries est adsorbée. Toutefois, on constate une meilleure affinité des bactéries pour les nanoparticules enrobées par le 2- nitrodopamine (PMND) avec un taux de 50%. Dans les mêmes conditions, le taux d'élimination par les particules fonctionnalisées par le chitosane ne dépasse pas 30%. Ceci peut se justifier, en partie, par la charge de surface des nanoparticules qui est positive ($\approx +20\text{mV}$) à pH physiologique pour les PMND et de même signe de charge que les bactéries pour les PMCS ($\approx -30\text{mV}$) (annexe figure 5).

Une fois les nanoparticules combinées avec l'oxyde de graphène réduit, l'élimination est totale pour les deux types de nanostructures. Dans ce cas, l'effet du potentiel de surface des nanocomposites est masqué par la forte interaction d'*Escherichia coli* avec les nanofeuillets de rGO. Ces résultats confirment le fort pouvoir antibactérien des matrices à base de graphène rapporté dans la littérature ⁷.

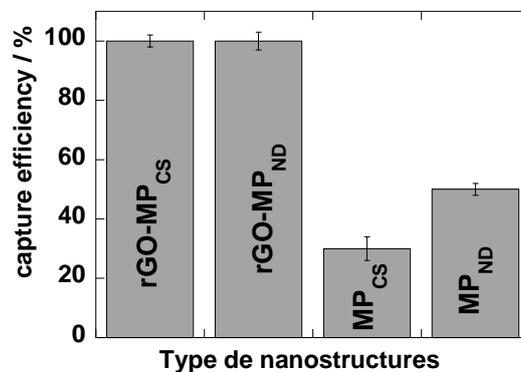


Figure VI-2 : Taux d'élimination des bactéries *E. coli* UTI89 ($1.10^9 \text{ cfu.mL}^{-1}$) par les nanostructures PMCS, PMND, rGO-MPCS et de rGO-MPND.

I.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

Dans le but de vérifier l'état des cellules capturées, les surfaces des nanostructures chargées en bactéries sont observées par microscopie électronique à balayage.

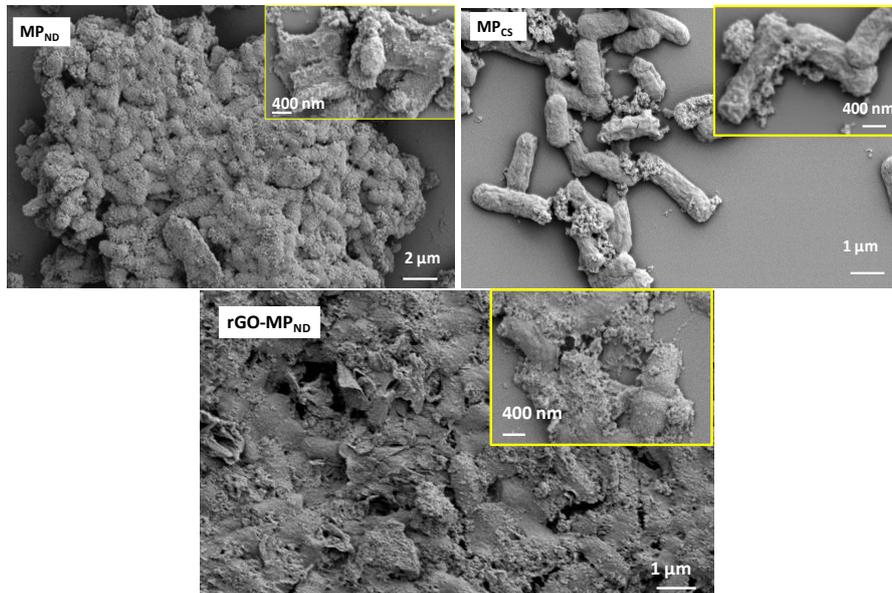


Figure VI-3: Images MEB d'*E. coli* UTI89 (1.10^9 cfu.mL⁻¹ après 30 min de contact avec MPND, MPCs, rGO-PMND).

Les images MEB (figure VI-3) montrent que les parois des bactéries adsorbées sur les MPCs ne sont que très peu affectées. En revanche, nous constatons que la destruction est plus importante mais reste partielle dans le cas des cellules récupérées par des PMND.

La dégradation des parois des membranes est presque totale dans le cas des nanostructures rGO-PMND). Comme les structures contenant le 2-nitrodopamine semblent avoir un caractère bactéricide important nous les avons sélectionnées pour la suite de ce travail.

I.1.3. Test de viabilité des cellules bactériennes par la fluorescence

Le marquage par la fluorescence des compartiments spécifiques des cellules est une méthode largement répandue en biologie. Cette technique permet de visualiser les cellules, qui en raison d'un manque de résolution, ne peuvent être distinguées par une simple image microscopique (MEB). De plus le contact des bactéries avec les nanostructures peut engendrer une agrégation, ce qui conduirait à une survie non apparente des bactéries. En effet les observations de ces cellules par microscopie optique montrent des agrégats de tailles très hétérogènes ce qui ne correspond pas à l'aspect réel des cellules.

Certains réactifs, utilisés comme sondes fluorescentes, sont capables d'établir une liaison chimique d'une façon spécifique et sélective avec le compartiment cellulaire désiré⁸.

Nous avons fait appel au test de viabilité en utilisant le kit de coloration de viabilité bactérienne Live / Dead BacLight (Invitrogen) (PI et SYTO9). Le principe et le protocole sont décrits dans la partie expérimentale.

Pour rappel, le SYTO9 est le colorant qui pénètre par la membrane de bactéries vivantes (Couleur vert fluorescent) et le PI indique les bactéries mortes (détérioration des parois des membranes cellulaires) (Couleur rouge fluorescent).

L'image observée par microscope à fluorescence (figure VI-4) montre une quantité équivalente de bactéries mortes (cellules teintées en rouge) et vivantes (cellules teintées en vert). Cette destruction partielle des parois des membranes cellulaires des bactéries traitées par la nanostructure PMND, est dans ce cas en accord avec les résultats des analyses MEB (figure VI-3).

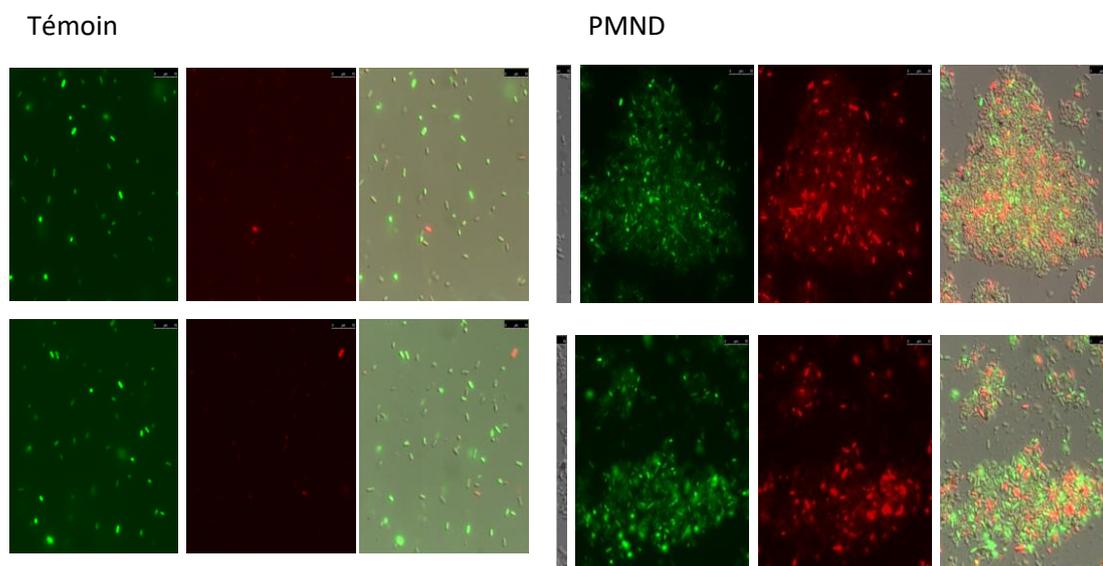


Figure VI-4 : Images de la fluorescence des bactéries control à gauche et à droite traitées par PMND après coloration avec PI et SYTO9.

En revanche, dans le cas des bactéries éliminées par les nanostructures rGO-PMND, à l'inverse des images MEB qui montrent la destruction totale des cellules bactériennes en surface, la fluorescence montre la présence d'un nombre important de cellules vivantes.

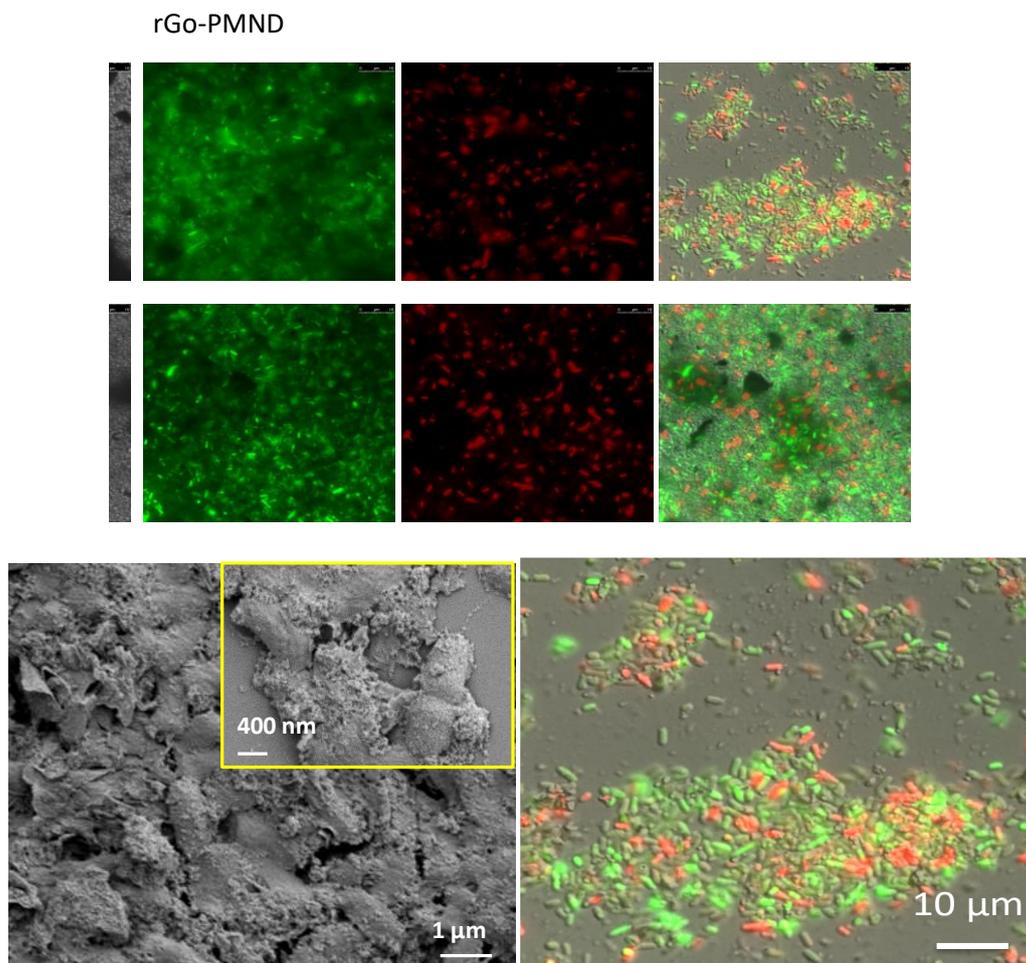


Figure VI -5 : Images MEB et fluorescence des bactéries traitées par rGO-PMND et leur coloration avec PI et SYTO9.

D'après les résultats de la fluorescence, les cellules bactériennes ne sont pas totalement détruites par les nanostructures, d'où la nécessité d'un traitement complémentaire.

L'irradiation par un rayonnement laser est l'une des méthodes utilisée pour la destruction des parois bactériennes sans dégradation des nanostructures. Ainsi l'irradiation des nanostructures (rGO-MPND) chargées en *E. Coli*, avec un laser continu à 980 nm pendant plusieurs minutes (à une puissance de laser de 1 W cm^{-2}) a pour conséquence une augmentation de la température de l'eau distillée sans dépasser 75°C (Figure VI-6) ; température suffisante pour détruire les bactéries et préserver les nanostructures dans le but de les réutiliser (propriétés photothermiques du rGO).

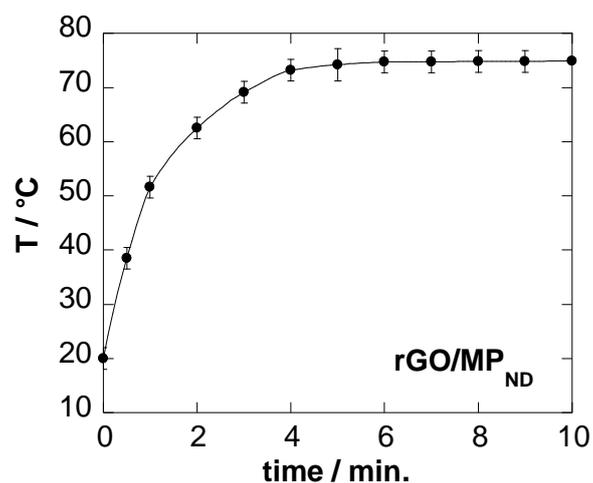


Figure VI-6 : Courbe de chauffage photothermique de rGO- MPND ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$) sous irradiation laser à $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'eau distillée (1 mL).

Après l'irradiation de l'échantillon de bactéries traité par la structure rGO -PMND, l'analyse par un microscope à la fluorescence à été effectuée.

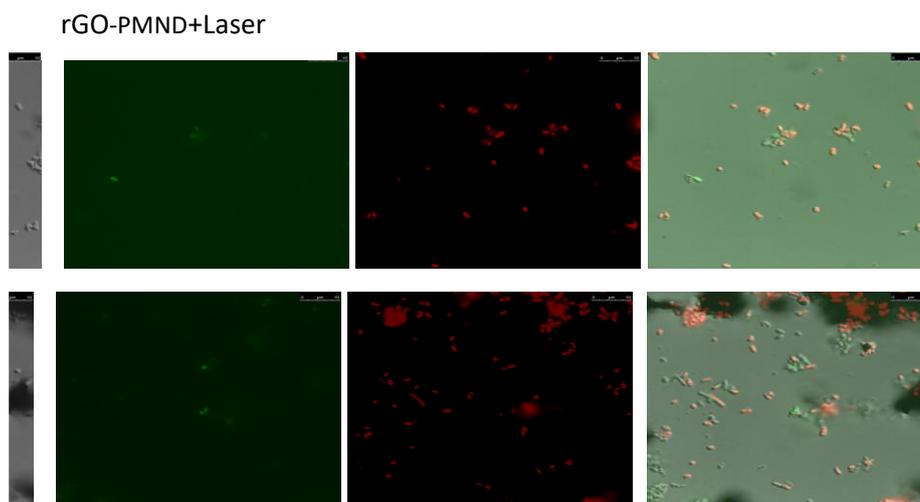


Figure VI -7 : Images de fluorescence des bactéries après irradiation sous laser.

La figure VI-7 montre que la majorité des cellules sont colorées en rouge ce qui indique la destruction totale des pathogènes capturés. La combinaison des nanoparticules PMND avec les nanofeuillets de rGO constitue un matériau efficace pour la dégradation photothermique des pathogènes, à l'instar des structures nanométriques connues pour leur profonde pénétration dans les membranes des bactéries ^{7, 9-13}.

II. Élimination des bactéries à Gram positif (*S.aureus*)

Dans le but de vérifier l'efficacité des nanostructures PMND et PMND-rGO dans l'élimination d'un autre type de bactéries, nous avons réalisé une étude comparative et simultanée en utilisant les deux bactéries de Gram différents ; (Gram positif ; *S.aureus*) (Gram négatif ; *E.coli*).

Pour ce faire, des solutions de concentration ($500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) de PMND ou rGO- MPND ont été mises en contact avec des suspensions bactériennes ($1 \times 10^9 \text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$) pendant 30 minutes.

Le taux d'élimination a été déterminé par analyse (UV/Visible) des solutions obtenues après séparation des particules sur un aimant.

Comme le montre la figure VI -8, les particules MPND montrent une capacité d'élimination de $\approx 62\%$ pour *E. coli* et de $\approx 32\%$ pour *S. aureus*, cette différence est aux différents états de charge de Gram positif et Gram négatif des pathogènes et des particules. Au pH physiologique, les particules PMND présentent une charge positive de $\approx +20 \text{ mV}$, ce qui est favorable pour la séparation de bactéries ayant une charge négative à pH 7(*E. coli*) (figure VI-9).

Cependant, une fois les nanoparticules attachées à rGO, l'importance de la charge de surface des nanocomposites est, comme précédemment, masquée par la forte interaction des bactéries avec les nanofeuillets du rGO ; une élimination totale a lieu pour les deux types de bactéries indépendamment de leurs charges.

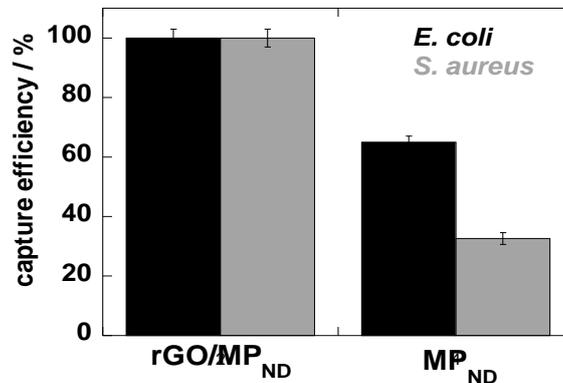


Figure VI-8 : Taux d'élimination d'*E. Coli* et *S aureus* ($1 \cdot 10^9 \text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$) par les nanostructures MPND et rGO-MPND ($500 \mu\text{g} \text{mL}^{-1}$)

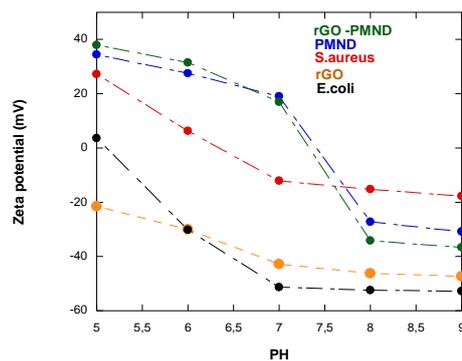


Figure VI- 9 : Potentiel zêta des rGO, MPND et rGO-MPND, d'E. Coli et S. aureus (1×10^9 cfu.mL⁻¹) en fonction du pH de la solution.

III. Études de quelques paramètres influençant sur l'élimination des bactéries par rGO- PMND

Au vue des résultats précédemment obtenus, notamment avec la nanostructure rGO -PMND, il nous a paru intéressant de poursuivre notre étude en examinant l'effet de quelques paramètres (le temps de contact, la masse des nanostructures, la concentration des bactéries...) et d'optimiser les conditions d'élimination des bactéries.

III.1.1. Effet du temps de contact

Pour estimer le temps d'équilibre de notre système, nous avons suivi le taux d'élimination des bactéries à partir des solutions de concentration initiale de 1×10^9 cfu.mL⁻¹, par des nanostructures (rGO- PMND) ($500 \mu\text{g.mL}^{-1}$) à différents temps de contact. La détermination de la concentration résiduelle est faite par mesure de la densité optique à 600nm à des intervalles de temps de 5min.

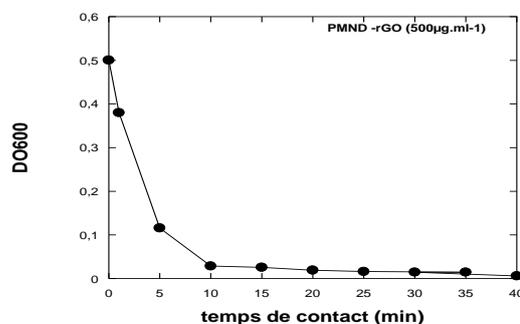


Figure VI-10: Variation de la DO₆₀₀ de la solution d'E. Coli UTI89 (1×10^9 cfu mL⁻¹) en fonction du temps.

Les résultats montrent (figure IV-10) que la cinétique d'élimination des bactéries est relativement rapide, on constate que 80% des bactéries sont éliminées au bout de cinq minutes. Cependant, l'élimination totale nécessite un temps de contact plus élevé. Il est à noter qu'au bout de 10 minutes la concentration des bactéries est très faible.

Un temps de 30 minutes est donc largement suffisant pour atteindre le maximum d'élimination.

III.1.2. Effet de la concentration de rGO-MPND

Afin de déterminer la concentration idéale de nanostructure pour l'élimination totale des bactéries, des cultures d'E. Coli ont été mises en contact, pendant des durées variables, avec une gamme de suspensions de nanoparticules de concentration croissante.

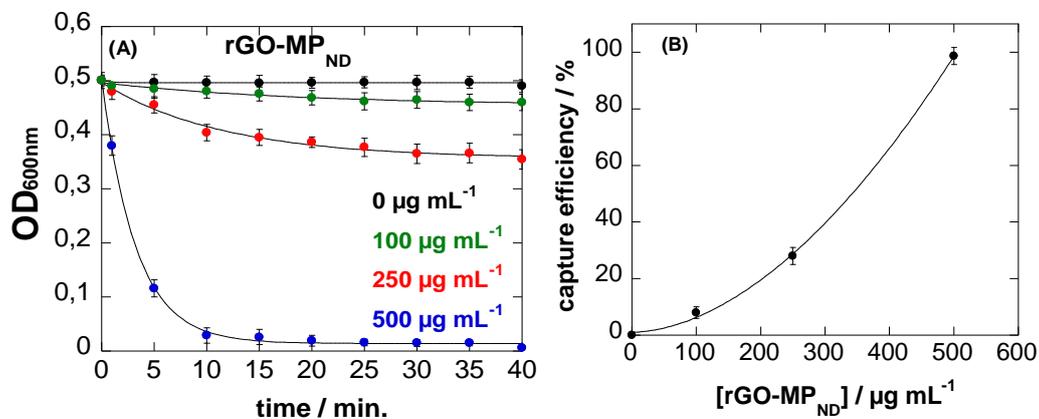


Figure VI-11 : (A) ; Variation de la DO_{600nm} en fonction du temps et de la concentration du rGO-MPND lors de l'incubation *E. coli* UTI89 (1×10^9 cfu mL⁻¹). (B) ; Taux d'élimination *E. coli* UTI89 en fonction de la concentration de rGO-MPND ($t = 30$ min).

Comme le montre la figure VI-11, pour les concentrations de 100 et 250 μg.mL⁻¹, le taux d'élimination est très faible. Pour une meilleure efficacité, il est nécessaire d'augmenter la concentration des nanostructures afin d'accroître la surface de contact bactérie/nanostructures. Dans les conditions testées, une concentration de 500 μg.mL⁻¹ en nanostructures est suffisante pour une élimination totale des bactéries.

III.1.3. Effet de la concentration en bactéries.

À côté de l'évaluation de l'efficacité d'isolation à partir des solutions pathogènes hautement concentrées, l'analyse des capacités de capture des bactéries par ces nanostructure à partir des solutions très diluées est d'autant plus importante car les doses infectieuses de pathogènes hautement virulents sont souvent $< 1 \times 10^4$ cfu.mL⁻¹.

Afin d'évaluer l'efficacité d'élimination des bactéries à faibles concentrations, les expériences ont été conduites en faisant varier la concentration des bactéries de 1×10^1 à 1×10^4 cfu.mL⁻¹. Deux séries d'expériences ont été réalisées, l'une avec une concentration en nanostructure rGO -PMND- de 250 µg.mL⁻¹ et l'autre de 500 µg.mL⁻¹. Dans ce cas la méthode classique de dénombrement est la plus adéquate pour la quantification des bactéries. Les résultats sont montrés ci après.

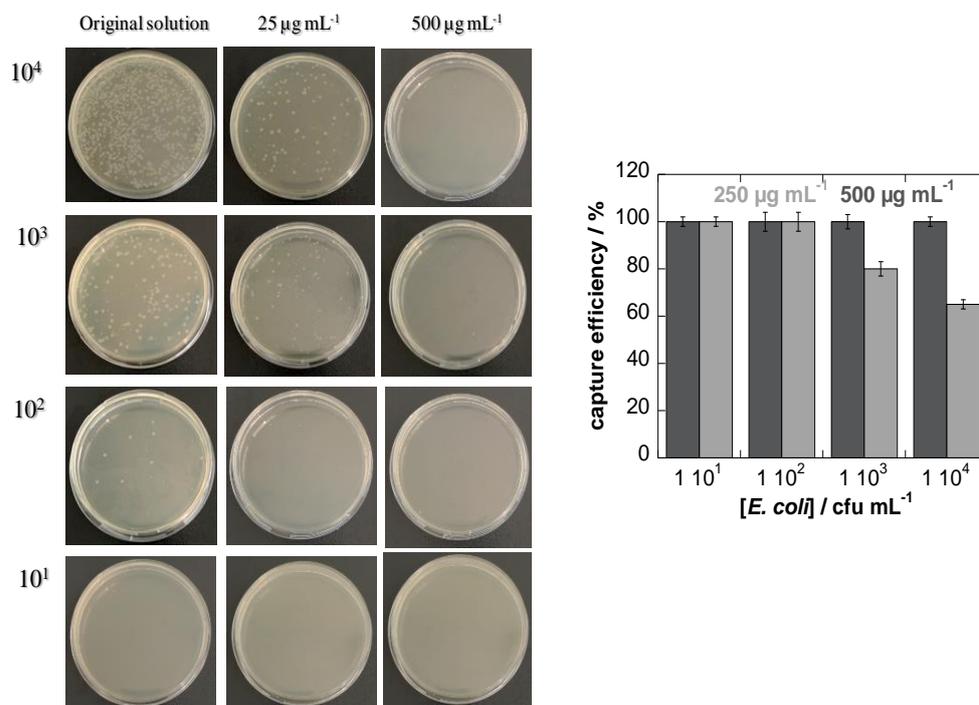


Figure VI-12 : Photographies de la plaque de comptage des bactéries ; Taux d'élimination des bactéries *E. Coli* UTI89 à différentes concentration 1×10^1 cfu mL⁻¹ à 1×10^4 cfu mL⁻¹ en fonction de la concentration des nanostructures.

La figure VI-12, montre le nombre de colonie initial et les nombres des cellules bactériennes séparés par la nanostructure rGO-MPND sur les plaques de comptage. On observe des différents taux d'élimination avec les deux concentrations (250 µg.mL⁻¹) et (500 µg.mL⁻¹) de rGO-MPND.

L'efficacité de l'élimination est déterminée en comparant le nombre de colonies après traitement à celle de la solution témoin (solution origine) pour une quantité de 500 µg.mL⁻¹ la totalité des bactéries est adsorbée (aucune trace de bactéries n'est observée sur les plaques et ce quelque soit la concentration de la solution en bactéries).

De plus pour les faibles concentrations en bactéries ($\leq 10^2$ cfu.mL⁻¹), la quantité de nanostructures peut être diminuée (250 μ g.mL⁻¹).

Les mêmes résultats ont été obtenus avec un l'autre type de bactéries (*S. aureus*). Ceci confirme l'efficacité de nanostructures dans l'élimination des agents pathogènes même à l'état de traces.

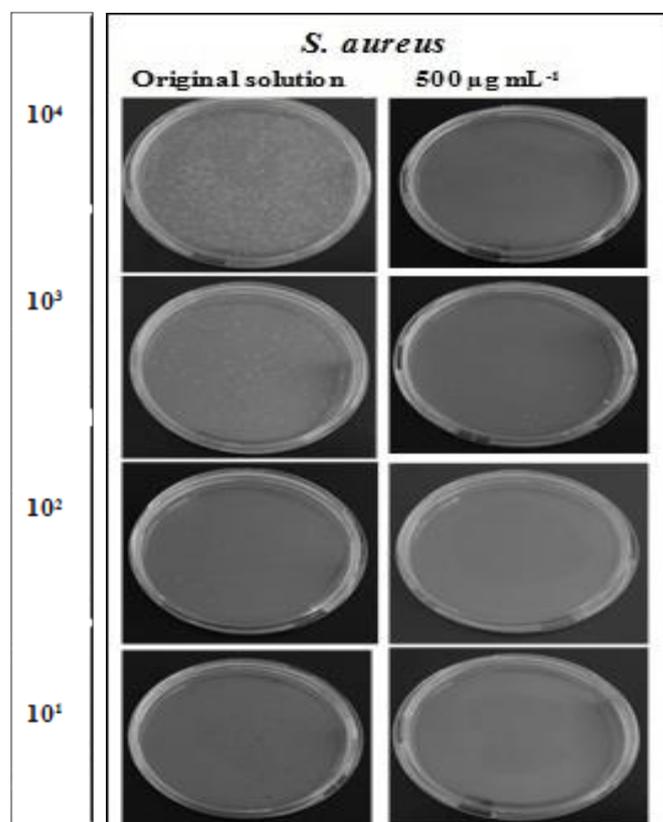


Figure VI-13 : Photographies de la plaque de comptage des bactéries (*S.aureus*) à différentes concentrations 1×10^1 cfu mL⁻¹ à 1×10^4 cfu mL⁻¹ avant et après traitement avec rGO-PMND (500 μ g.mL⁻¹)

IV. Élimination spécifique du pathogène de type *E. coli* UTI89

Après avoir montré l'efficacité de la structure rGO-PMND dans l'élimination de différents types de bactéries, même à l'état de trace, il nous a semblé important d'étudier la sélectivité de ces nanostructures et de cibler l'élimination spécifique des agents pathogène.

En effet lorsqu'il s'agit de maladies infectieuses, l'élimination sélective d'espèces pathogènes dans des milieux complexes tels que les sérums humains est nécessaire.

Depuis quelque années, l'équipe de NanoBioInterfaces s'intéresse au développement d'inhibiteurs¹⁴⁻¹⁵ et de traitements¹⁶ des souches virulentes de *E. coli* associées à une infection des voies urinaires (UTI). Parmi les souches de *E. coli* ciblées, figurent les fimbriae de type 1, qui présentent des facteurs de virulence majeurs¹⁷. Les fimbriae de type 1 sont des organites protéinés filamenteux répartis sur toute la surface de la bactérie¹⁸.

L'une des stratégies adoptée pour l'élimination spécifique de ces souches virulentes par adsorption, consiste à greffer des sites de ciblage spécifiques aux pathogènes sur la surface du matériau adsorbant.

Afin de cibler les fimbriae de type 1, les anticorps dirigés contre la protéine piline majeure FimA des fimbriae *E. coli* UTI89 de type 1 sont utilisés. Nous avons donc fonctionnalisé les nanostructures rGO-PMND par cet anticorps dans le but d'examiner la possibilité de l'élimination sélective de cette bactérie.

Avant de greffer l'anticorps, il est nécessaire de modifier la surface des rGO-PMND par un support capable de:

- Former des liaisons covalentes avec l'anticorps
- Rendre la structure anti adhésive pour éviter toute les interactions non spécifiques avec les bactéries

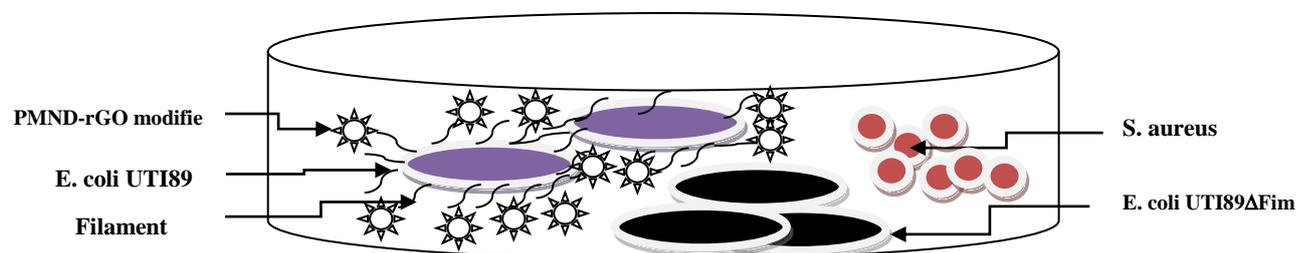


Figure VI-14 : Schéma de séparation sélective de bactérie de type *E. coli* UTI89 par les nanostructures (rGO-PMN)- anti-FimA).

IV.1. Intégration d'anticorps (anti-FimA) sur rGO PMND

Une fois les particules mises en suspension, elles doivent être fonctionnalisées afin de greffer l'anticorps à leur surface pour cibler spécifiquement l'antigène présent sur la membrane des cellules, pour éliminer de façon sélective des bactéries. Nous avons utilisé pyrène-PEG –N₃ afin de rendre non adhésive la surface du graphène ; l'une des spécificités des chaînes PEGs est de limiter l'adsorption des protéines. Les anticorps de la piline FimA des fibrilles type 1 UTI89 E. coli .les anticorps peuvent être greffés par liaison covalente au rGO-MPND à l'aide des groupements NH₂ des particules magnétiques 2-nitrodopamine. Cette liaison amide est créée avec les groupements carboxyliques de l'anticorps après leur activation.

- Fonctionnalisation de rGO-PMND par pyrène-PEG

Les nanostructures rGO- MPND (500 µg .mL⁻¹) ont été mélangées avec une solution de pyrène-PEG, les suspensions ont été agitées pendant 1 h à température ambiante. Tous les échantillons ont été isolés, à l'aide d'un aimant, et lavés plusieurs fois avec de l'eau.

La quantité optimale du pyrène-PEG a été déterminée après avoir testé les nanostructures contenant différents pourcentages de pyrène-PEG dans l'élimination des bactéries de type E.Coli. Le suivi de la concentration des bactéries se fait par la mesure de la densité optique à 600nm après un temps de contact de 30 minutes, les résultats sont présentés dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Les nanostructures rGO-PMND- pyrène-PEG avec différente pourcentage et DO₆₀₀ de la solution des bactéries.

Solution de bactéries +nanostructures	DO ₆₀₀
Bactéries seules	0.335
MP ND rGO +0% P-P-N3	0.006
MP ND rGO +20 % P-P-N3	0.320
MP ND rGO +50 % P-P-N3	0.333

Le tableau montre que le pourcentage de 50% pyrène PEG qui correspondant à une concentration de 5mM est suffisant pour rendre la structure non adhésive aux bactéries ; toutes les bactéries restent en solution.

Par la suite, l'intégration de l'anticorps a été réalisée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale et selon le schéma ci-dessous :

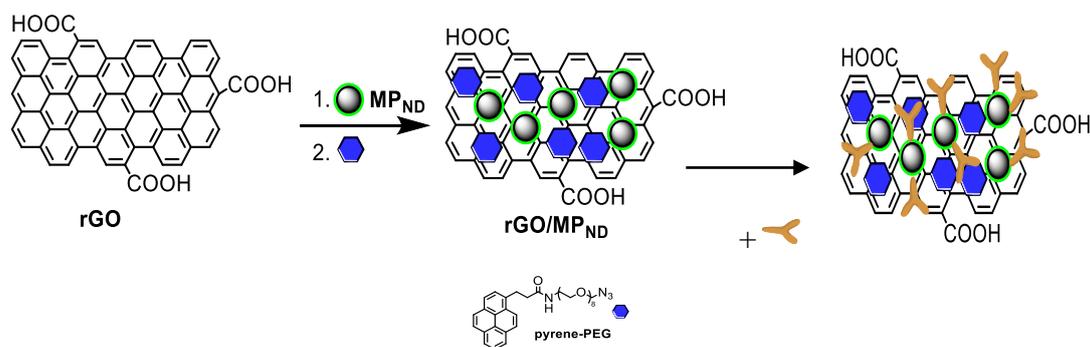


Figure VI-15: Schéma d'intégration de l'anti corps (anti FimA) sur rGO-PMND

Le greffage covalent de l'anticorps est confirmé par le spectre l'XPS (spectre présenté en l'annexe). La bande à 401,9 eV est attribué à l'azote de la fonction amide formé (-NH - C = O) par couplage de l' anti-FimA avec les NH₂ des PMND. La présence du signal à 405.2 eV, dans la zone N1s sur le spectre XPS, indique clairement la présence du groupement azido (N₃)¹⁹ confirmant la modification de la structure par le PEG-N₃.

La bande à 399 eV est due à la présence de groupes de NH₂ primaires n'ayant pas réagis sur les particules MPND et de l'anti-FimA.

IV.2. Application de nanostructures (rGO-MPND- anti-FimA) dans l'élimination sélective E. coli UTI89.

Pour étudier l'efficacité du nouveau matériau dans l'élimination sélective des bactéries, des solutions de concentration (500 µg .mL⁻¹) en rGO-MPND- anti-FimA ont été mises en contact avec des suspensions bactériennes (1×10⁹cfu.mL⁻¹) pendant 30 minutes.

La quantification des bactéries est réalisé par la méthode comptage sur des plaques de pétries est plus adéquate.

Comme on le voit à partir des photos de comptage des plaques de la figure VI-16 une élimination complète de E. coli UTI89 par rGO-MPND- anti-FimA, tandis qu'aucun élimination de l'E. ColiΔFimA et S. aureus.

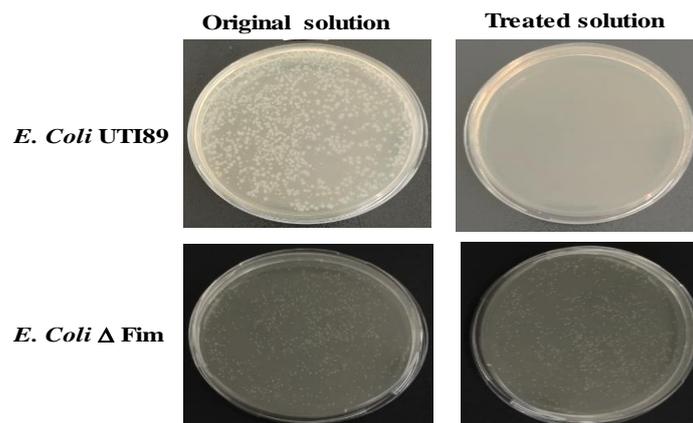


Figure VI-16 : Photographies des plaques de cultures de la solution d'E. Coli UTI89 et E. coli Δ FimA à 1×10^9 cfu.mL $^{-1}$ avant et après le traitement avec rGO-MPND- anti-FimA ($500 \mu\text{g.mL}^{-1}$) pendant 30 min.

Les excellents résultats nous ont incités à étudier l'élimination sélective des bactéries des échantillons de sérum contaminée par E. Coli infection urinaire, E. Coli Δ Fim et S. aureus de concentration de 1×10^9 cfu.mL $^{-1}$. Les résultats confirment l'efficacité de ces nanostructures dans l'élimination spécifique de ce type de bactérie même dans des liquides organiques.

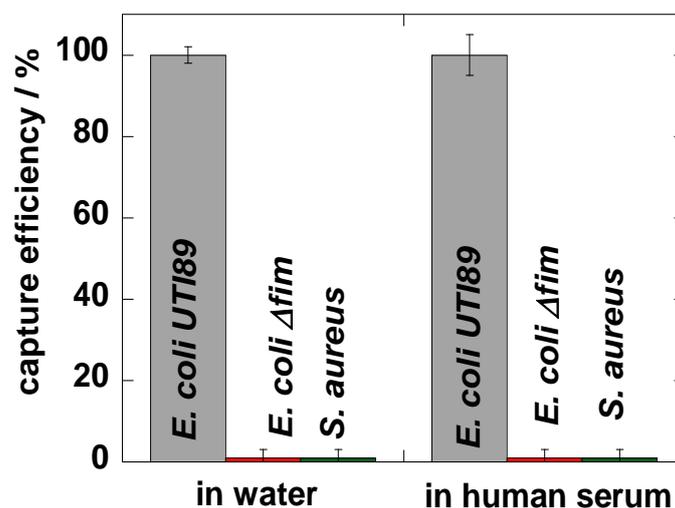


Figure VI-17 : Taux d'élimination d'E. Coli infection urinaire d'E. Coli Δ Fim et S. aureus à de concentration (1×10^9 cfu.mL $^{-1}$) dans de l'eau et dans le sérum humain.

IV.3. Isolation spécifique d'E. Coli UTI89 à des faibles concentrations ($\leq 1 \times 10^4$ cfu.mL⁻¹) dans de l'eau et dans le sérum humain.

Pour prouver encore une fois l'efficacité des nanostructures dans l'élimination des bactéries à l'état de trace. Nous avons réalisé les expériences en utilisant des solutions bactériennes (aqueuses ou sérum) de faibles concentrations. Comme le montre les photos illustrant le dosage par comptage (figure VI-18), une élimination complète des bactéries de type (E. coli UTI89) a lieu, alors que les bactéries de souche E. coli UTI89 dépourvue de fimbriae (UTI89 Δ fim) restent présentes dans les solutions.

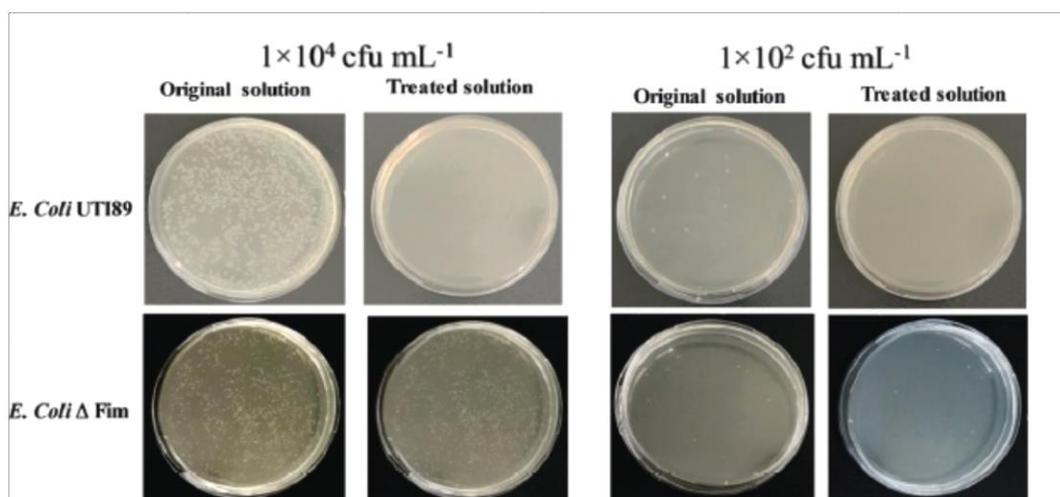


Figure VI-18 : Photographies des cultures de la plaque de la solution originale d'E. Coli infection urinaire et E. coli Δ FimA avant et après le traitement avec ($500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) pendant 30 min.

V. Conclusion

Dans un premier temps, les quatre nanostructures (PMND, PMCS, rGO-PMND, rGO-PMCS) ont été testés dans l'élimination des bactéries de type E.Coli à partir des solutions aqueuses. Les résultats ont montré que dans le cas des nanoparticules ne contenant pas de rGO, l'élimination des bactéries a été partielle et que celles fonctionnalisées par le ligand 2-nitrodopamine sont plus efficaces. En revanche, les deux structures rGO-PMND et rGO-PMCS ont conduit à une élimination totale des bactéries présentes en solution, même à des concentrations très élevées. L'examen des structures chargées en bactéries par le MEB a révélé que les parois des bactéries adsorbées sur les rGO-MPCS ne sont que très peu affectées alors que la dégradation des parois des membranes est presque totale dans le cas des nanostructures rGO-PMND).

Dans le but d'observer l'état réel des bactéries capturées, des tests de viabilité cellulaires ont été effectués. Les images obtenues par la fluorescence ont révélé la présence de bactéries vivantes ; la destruction n'est que partielle. Pour l'ablation totale de ces agents pathogènes, nous avons mis à profit les propriétés photothermiques du graphène. Ainsi, l'irradiation des structures chargées de bactéries avec un rayonnement Laser, a conduit à la destruction totale des bactéries.

Comme les structures contenant le 2-nitrodopamine semblent avoir un caractère bactéricide important, nous l'avons sélectionné pour tester son efficacité vis à vis d'un autre type de bactérie (S.aureus bactérie à gram positif). Les expériences réalisées sur différentes solutions bactériennes ont confirmé le pouvoir des structures à base de rGO dans l'adsorption des bactéries. Ces résultats sont intéressants, cependant dans certains cas une élimination sélective et spécifique d'un type de bactérie est nécessaire.

Dans ce cas, la stratégie adoptée consiste à rendre la structure non adhésive et de la modifier par la suite avec des molécules organiques capables de se lier sélectivement à l'agent pathogène ciblé.

Par cette méthode, nous avons procédé à l'intégration des anticorps spécifiques anti-FimA UTI89 d'E. Coli dans la structure sélectionnée (rGO-PMND) préalablement modifiée par le pyrène-PEG-N₃ pour cibler les bactéries du type E.Coli UTI89, souche responsable des infections urinaires. Plusieurs expériences ont été réalisées sur différents types de solutions (solutions aqueuses ou sérum de rat) et différentes concentrations, les résultats obtenus sont très encourageants ; l'élimination spécifique des bactéries ciblées a eu lieu.

VI. Références

1. M.Zhu, W., Liu, H., Liu, Y., Liao, J., Wei, X., Zhou, D., Xing, ., Construction of Fe₃O₄/Vancomycin/PEG Magnetic Nanocarrier for Highly Efficient Pathogen Enrichment and Gene Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12873.
2. R. Irma; S. Eva; M. Leticia; C.C. Ariadna; G.P. Bertha; et al ., Characterization of Escherichia coli Isolates from an Urban Lake Receiving Water from a Wastewater Treatment Plant in Mexico City: Fecal Pollution and Antibiotic Resistance. *Current Microbiology* **2015**, *71* (4), 490-495.
3. X. Jia, I., Ahmad, R., Yang, C., Wang, Verstaile graphene-based photothermal nanocomposite for efficiently capturing and killing bacteria, and for destroying bacterial biofilms. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 2459-2467.
4. M.A.N. Behra, S., Schmidt, D.V., Volodkin, S. Mosca, M. Chanana, P-H.; Seeberg, L., Hartmann, , Magnetic Porous Sugar(-Functioniazs PEG microgels for efficient isolation and removal of bacteria from solution. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 1927-1935.
5. J. Sheryl; R. Lauer, S.; J. Hultgren, et al ., *Maturation of Intracellular Escherichia coli Communities Requires SurA*. **2006**; Vol. 74, p 4793-800.
6. E. Miller; G., T.; Hultgren, S.; Oberhauser, F., Andres ., The Mechanical Properties of E. coli Type 1 Pili Measured by Atomic Force Microscopy Techniques. *Biophysical Journal* **2006**, *91* (10), 3848-3856.
7. S. Szunerits, R., Boukherroub, , Antibacterial activity of graphene-based materials. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 6892-6912 .
8. L. Alleron, Etude de l'état viable non cultivable (vbnc) chez legionella pneumophila lens apres traitements monochloramine et thermique *Thèse Université de poitiers france* **2006**.
9. F.I. Hai, T.; Riley, S.; Shawkat, S. F.; Magram, K.; Yamamoto, Removal of Pathogens by Membrane Bioreactors: A Review of the Mechanisms, Influencing Factors and Reduction in Chemical Disinfectant Dosing. *Water* **2014**, *6*, 3603-3630.
10. X. Jia, I.; Ahmad, R.; Yang, C.; Wang, Verstaile graphene-based photothermal nanocomposite for efficiently capturing and killing bacteria, and for destroying bacterial biofilms. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 2459-2467.
11. L. Xiao; J., Sun; L., Liu; R., Hu; H., Lu; C.; Cheng; Y., Huang, S., Wang, J., Geng., Enhanced Photothermal Bactericidal Activity of the Reduced Graphene Oxide Modified by Cationic Water-Soluble Conjugated Polymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 5382-539.

12. B.Hu; N., Wang; L., Han; M.-L., Chen; J.-H., Wang,, Magnetic Nanohybrids Loaded With Bimetal Core-Shell-Shell Nanorods for Bacteria Capture, Separation, and Near-Infrared Photothermal Treatment. *Chemistry* **2015**, *21*, 6582-6589.
13. M-C.Wu; A. R., Deokar; J.-H., Liao; P.-Y., Shih; Y.-C., Ling,, Graphene-Based Photothermal Agent for Rapid and Effective Killing of Bacteria. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1281-1290.
14. M.Khanal; V. R., Fanny Larssonneu ; A., Barras; J-B. Baumann; F.,Ariel Martin; R., Boukherroub; J-M.,Ghigo; C.Ortiz ,Mellet, Zaitsev, Jose M., Garcia Fernandez; C., Beloin; A., Siriwardena and S., Szunerits Inhibition of type 1 fimbriae-mediated Escherichia coli adhesion and biofilm formation by trimeric cluster thiomannosides conjugated to diamond nanoparticles. . *Nanoscale* **2015**, 2325-2335
15. A.Barras; A., Martin; O., Bande; J.S., Baumann; J.M., Ghigo; R., Boukherroub; C., Beloin; A., Siriwardena; S., Szunerits, , Glycan-functionalized diamond nanoparticles as potent E. coli anti-adhesives. . *Nanoscale* **2013**.
16. K.Turcheniuk; C.-H., Hage; J., Spadavecchia; A., Yanguas Serrano; I., Larroulet; A., Pesquera; A., Zurutuza; M., Gonzalez Pisfil;L., Héliot; J., Boukaert; R., Boukherroub; S.; Szunerits, Plasmonic photothermal destruction of uropathogenic E. coli with reduced graphene oxide and core/shell nanocomposites of gold nanorods/reduced graphene oxide **2015**, *3*, 375-386.
17. M.Hartmann; T. K., Lindhorst,, The Bacterial Lectin FimH, a Target for Drug Discovery - Carbohydrate Inhibitors of Type 1 Fimbriae-Mediated Bacterial Adhesion. . *Eur. J. Org. Chem.* **2011**.
18. P.Klemm; M., Schembri,, Type 1 fimbriae, curli, and antigen 43: adhesion, colonization, and biofilm forma- tion. In EcoSal- Escherichia coli and Salmonella. *Cellular and Molecular Biology* **2004**.
19. A.C.Gouget-Laemmel; J. Y., M.A., Lodhi;A., Siriwardena;D.,Aureau,R., Boukherroub; J.N., Chazalviel; F.,Ozanam; S., Szunerits, , Functionalization of Azide-Terminated Silicon Surfaces with Glycans Using Click Chemistry: XPS and FTIR Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (1), 368-375.

Conclusion générale

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Notre contribution consiste en l'élaboration de nouveaux nanomatériaux hybrides dans le but de les utiliser en tant qu'adsorbants de différents types de polluants.

Ainsi la conception et la synthèse de deux types de nanocomposites, à base de nanoparticules magnétiques et d'oxyde de graphène, ont été réalisées dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement.

Dans un premier temps, des nanoparticules d'oxyde de fer (PM) ont été synthétisées puis fonctionnalisées par différents ligands (la cellulose, le chitosane et le 2-nitrodopamine) avant d'être intégrées, d'une façon contrôlée, dans la matrice rGO. Pour la fonctionnalisation des PM, le choix des ligands a été fait en se basant sur les travaux de la littérature et en adéquation avec les applications envisagées.

Les particules magnétiques (PM@cellulose, PM/chitosane(PMCS) et PM/2-nitrodopamine (PMND)) préparées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse (FTIR, XPS, EDS, MET et HRTEM). Ces analyses ont montré que les nanoparticules d'oxyde de fer ont été parfaitement enrobées par la matière organique (la cellulose, le chitosane et 2-nitrodopamine). La mesure de l'aimantation à saturation a confirmé la conservation des propriétés magnétiques.

Les nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par la cellulose ont été utilisées pour la préparation du premier type d'hybride obtenu sous forme d'hydrogel. La matrice de cet hydrogel(PM@Cellulose-rGO-PEGDMA) est le poly (éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDMA). La synthèse a été réalisée par la photo polymérisation de ce polymère en présence des nano particules PM@cellulose et de l'oxyde du graphène réduit (rGO).

Les résultats des analyses (RAMAN, UV, ATG et MEB) confirment que tous les éléments constituant cet hybride sont parfaitement intégrés et d'une façon homogène dans la matrice polymérique. Le matériau obtenu est doté des propriétés souhaitées (magnétique, homogène, poreux, rigide, hydrophile..). L'ensemble de ces atouts le présente comme candidat potentiel pour l'adsorption des colorants organiques et des métaux à partir de solutions aqueuses.

Le nouveau matériau (l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA) que nous avons synthétisé dans ce travail était efficace pour l'élimination du bleu de méthylène.

Les expériences ont montré que les pH neutre et basiques sont favorables à l'adsorption du colorant (BM). Dans les meilleures conditions testées la capacité d'adsorption est de 119 ± 4 mg g⁻¹.

La comparaison des capacités d'adsorption de l'hydrogel avec celles des précurseurs a mis en évidence l'effet synergie des différents constituants.

La cinétique d'adsorption de BM suit est le modèle pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont décrites de manière satisfaisantes par le modèle de Langmuir et Freundlich.

L'application de l'hydrogel (PM@Cellulose-rGO- PEGDMA) dans l'adsorption du chrome a été sans succès. En revanche l'introduction du PEI, en induisant la modification de la charge de surface de l'hydrogel, a conduit à une nouvelle structure dont la capacité d'adsorption a atteint 313 mg.g^{-1} à pH=4.

De plus, cette nouvelle matrice a montré une haute sélectivité vis-à-vis des ions Cr⁶⁺. Les expériences réalisées en présence de divers ions ; Cr³⁺, Cu²⁺, Cl⁻, k⁺ NO₃⁻ ou d'autres ions en solution ont montré que l'hydrogel PM@Cellulose-rGO- PEGDMA-PEI reste performant ; sa capacité d'adsorption ne diminue pas, même dans des milieux très chargés.

Les expériences de recyclage ont permis la récupération totale des polluants et la régénération de l'hydrogel. Plusieurs cycles d'adsorption/désorption ont été effectués, les résultats ont montré que ces matrices peuvent être réutilisées sans perte significative de la capacité d'adsorption des deux polluants (BM ou Cr⁶⁺). Ces résultats sont très encourageants pour envisager des applications à grande échelle.

Le deuxième type de nanohybride est obtenu, sous forme de poudre, à partir de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par le chitosane ou le 2-nitrodopamine combinées avec le rGO. Les caractérisations par (FTIR, UV, et MEB) ont confirmé l'obtention de nouvelles structures où les nanoparticules sont réparties d'une façon homogène dans la matrice rGO.

L'ensemble de ces hybrides ont été élaborés dans le but de tester leur pouvoir bactéricide.

Dans un premier temps, les quatre nanocomposites (PMND, PMCS, rGO-PMND, rGO-PMCS) ont été testés dans l'élimination des bactéries de type E.Coli à partir des solutions aqueuses. Les résultats ont montré que dans le cas des nanoparticules ne contenant pas de rGO, l'élimination des bactéries a été partielle et que celles fonctionnalisées par le ligand 2-nitrodopamine sont plus efficaces. En revanche, les deux structures rGO-PMND et rGO-PMCS ont conduit à une élimination totale des bactéries présentes en solution, même à des concentrations très élevées. L'examen des structures chargées en bactéries par le MEB a révélé que les parois des bactéries adsorbées sur les rGO-MPCS ne sont que très peu

affectées alors que la dégradation des parois des membranes est presque totale dans le cas des nanostructures rGO-PMND).

Dans le but d'observer l'état réel des bactéries capturées, des tests de viabilité cellulaires ont été effectués. Les images obtenues par la fluorescence ont révélé la présence de bactéries vivantes ; la destruction n'est que partielle. Pour l'ablation totale de ces agents pathogènes, nous avons mis à profit les propriétés photothermiques du graphène. Ainsi, l'irradiation des structures chargées de bactéries avec un rayonnement Laser, a conduit à la destruction totale des bactéries.

Comme les structures contenant le 2-nitrodopamine semblent avoir un caractère bactéricide important, nous l'avons sélectionné pour tester son efficacité vis à vis d'un autre type de bactérie (*S.aureus* bactérie à gram positif). Les expériences réalisées sur différentes solutions bactériennes ont confirmé le pouvoir des structures à base de rGO dans l'adsorption des bactéries. Ces résultats sont intéressants, cependant dans certains cas une élimination sélective et spécifique d'un type de bactérie est nécessaire.

Dans ce cas, la stratégie adoptée consiste à rendre la structure non adhésive et de la modifier par la suite avec des molécules organiques capables de se lier sélectivement à l'agent pathogène ciblé.

Par cette méthode, nous avons procédé à l'intégration des anticorps spécifiques anti-FimA UTI89 d'*E. Coli* dans la structure sélectionnée (rGO-PMND) préalablement modifiée par le pyrène-PEG-N₃ pour cibler les bactéries du type *E.Coli* UTI89, souche responsable des infections urinaires. Plusieurs expériences ont été réalisées sur différents types de solutions (solutions aqueuses ou sérum de rat) et différentes concentrations, les résultats obtenus sont très encourageants ; l'élimination spécifique des bactéries ciblées a eu lieu.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de nouveaux matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques. En effets les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont très satisfaisants, néanmoins beaucoup reste à faire avant d'envisager de faire le pont vers des applications à grande échelle. Dans l'immédiat, il serait intéressant de :

- Faire une étude paramétrique plus approfondie et tester nos matériaux dans l'élimination des polluants à partir des effluents réels.
- Se pencher un peu plus sur les mécanismes d'interaction des différentes structures avec les divers polluants.

- Appliquer notre stratégie de synthèse à l'élaboration de nouvelles structures et de cibler d'autres agents pathogènes.

Annexes

Annexes

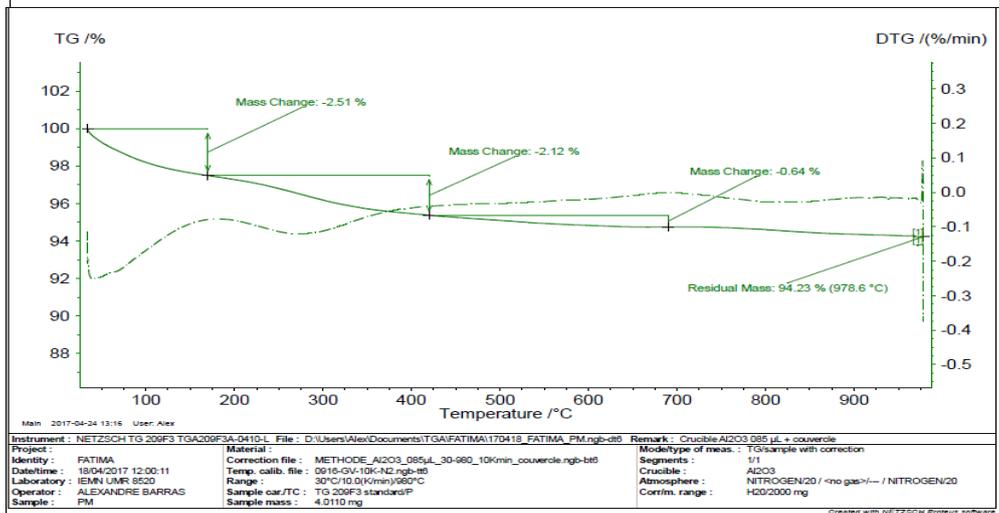
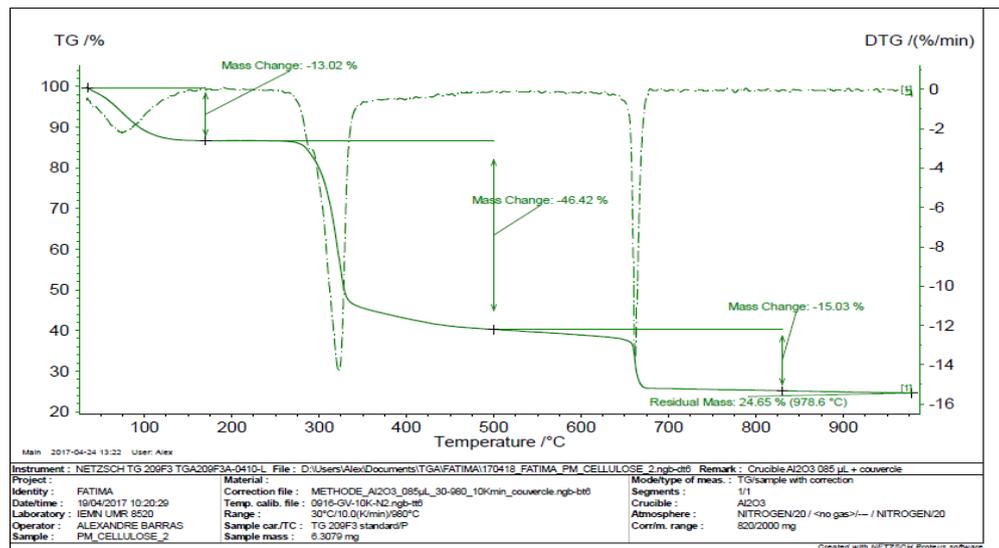
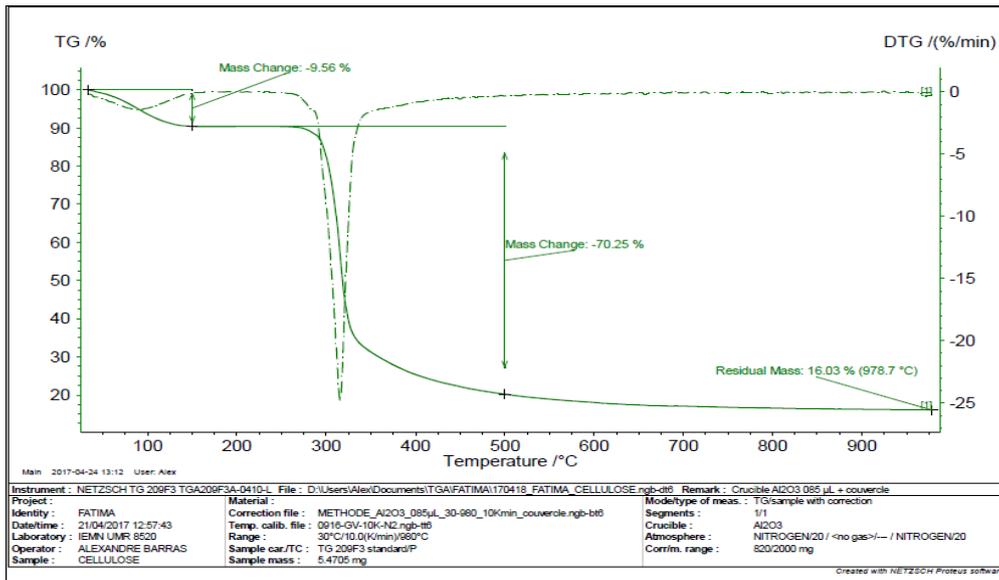
Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau 1) sont de qualité analytique.

Tableau 1 : les produits chimique

Réactifs	Nom	Masse molaire (g/mol)	Pureté %
FeCl ₃ .6H ₂ O	Chlorure de fer (III) hexahydraté.	270.03	99
FeCl ₂ .4H ₂ O	Chlorure de fer (II) tétrahydraté	198.81	98
NH ₄ OH	Hydroxyde d'ammonium	35.03	30-33
NaOH	Hydroxyde de sodium	40	98
HCl	Acide chlorhydrique	36.46	37
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	46.07	95
H(NHCH ₂ CH ₂) _n NH ₂	PEI, polyethylenediamine branched	~25,000	-
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	98	98
PEG	Poly(ethylene glycol)	3000	
DMF	Dimethylformamide	73.09	99.8
CH ₃ OONa	acétate de sodium	82.03	99
CH ₃ COOH	Acide acétique	60.05	99.85
TEA	triethylamine	154.16	94
NaNO ₂	Nitrite de sodium	69.00	99.99
DMPA	dimethoxy-2-phenylacetophenone	196.24	97
N ₂ H ₄	Hydrazine monohydrate	50.06	98
(HO) ₂ C ₆ H ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ ·HCl	Chlorhydrate de dopamine	189.64	97
(C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₉) _n	Chitosane	3500 Degré d'acétylation (Da)	

Annexes

Résultats de l'analyse thermogravimétrique



Annexes

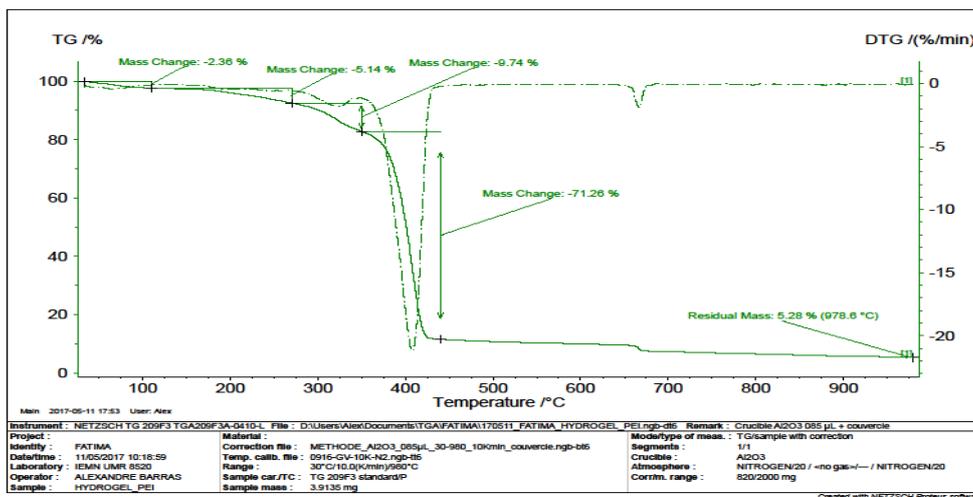
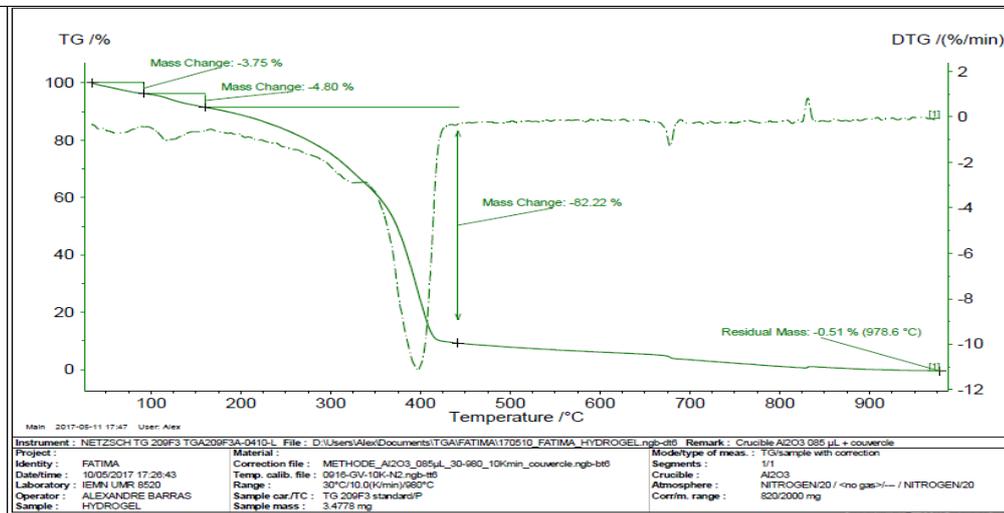
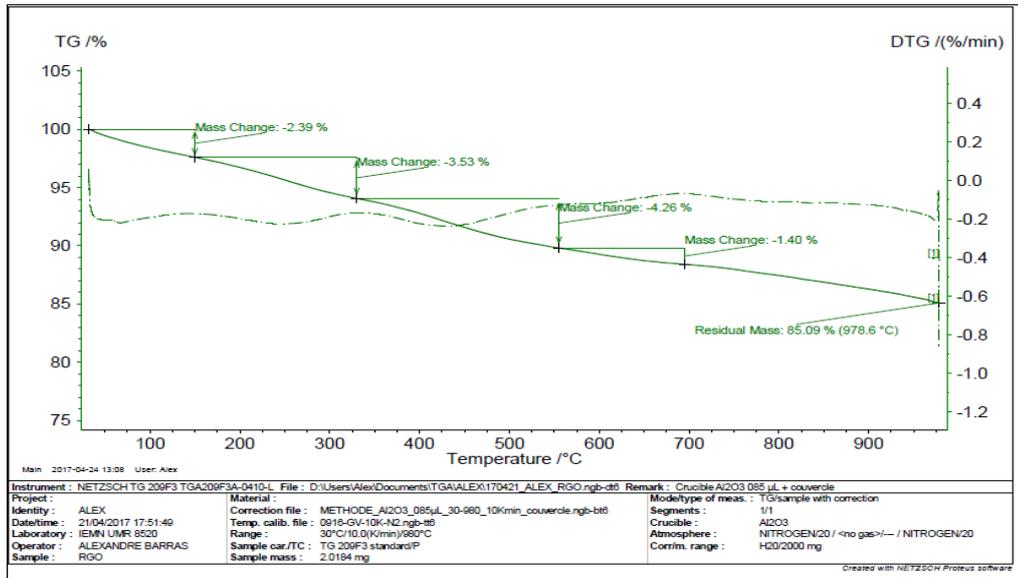


Figure 1 Résultats de l'analyse thermogravimétrie

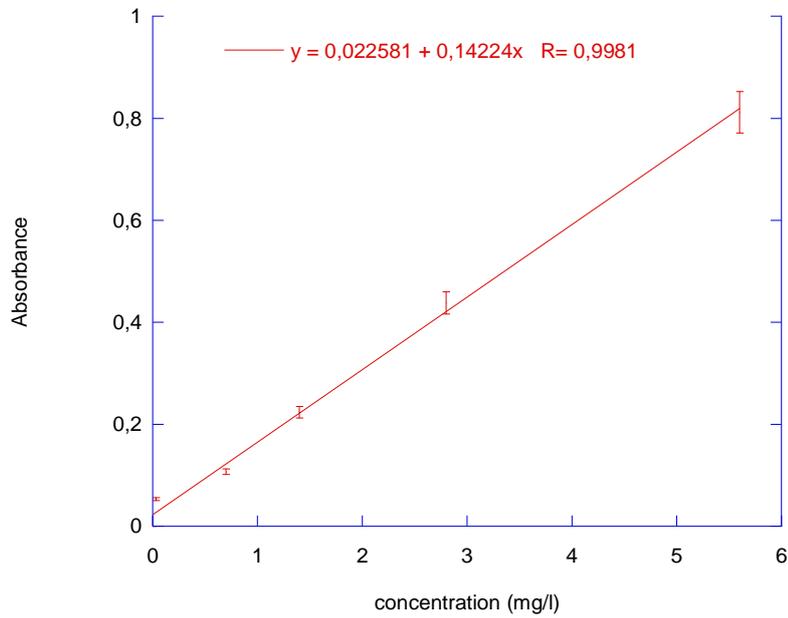


Figure 2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

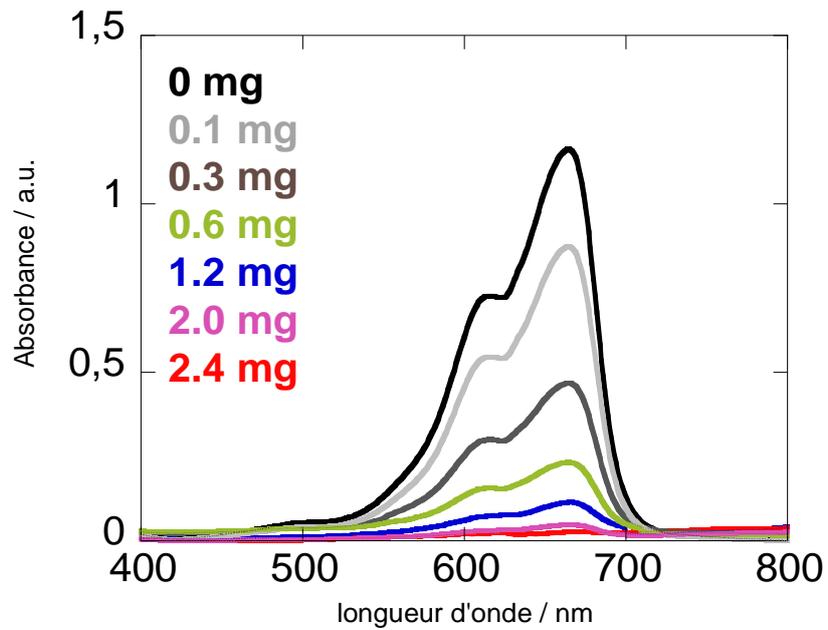


Figure 3 Spectres UV visible d'évolution l'adsorption du BM sur hydrogel magnétique - rGO à pH 7 en fonction du masse de l'adsorbant .

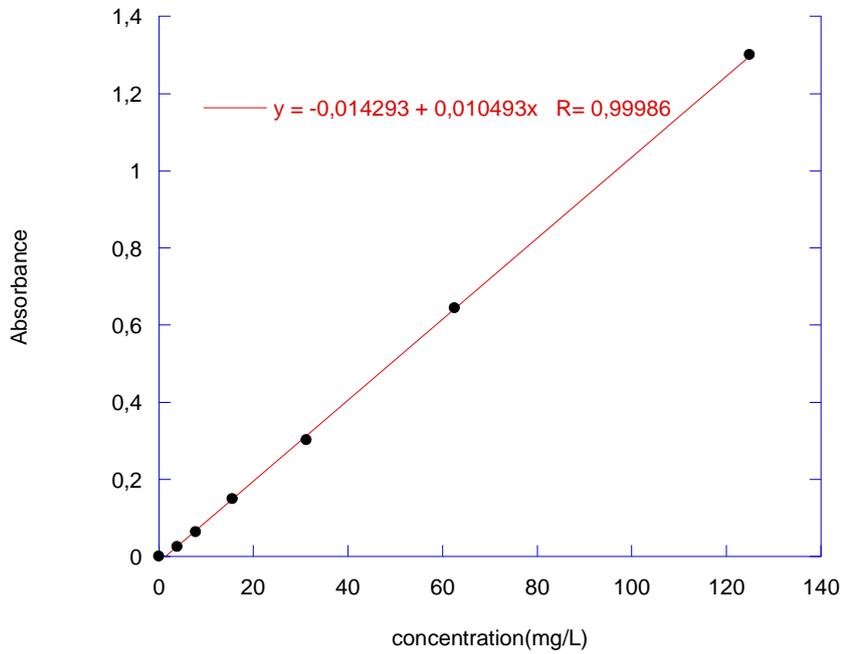


Figure 4 : Courbe d'étalonnage du chrome ($K_2Cr_2O_7$).

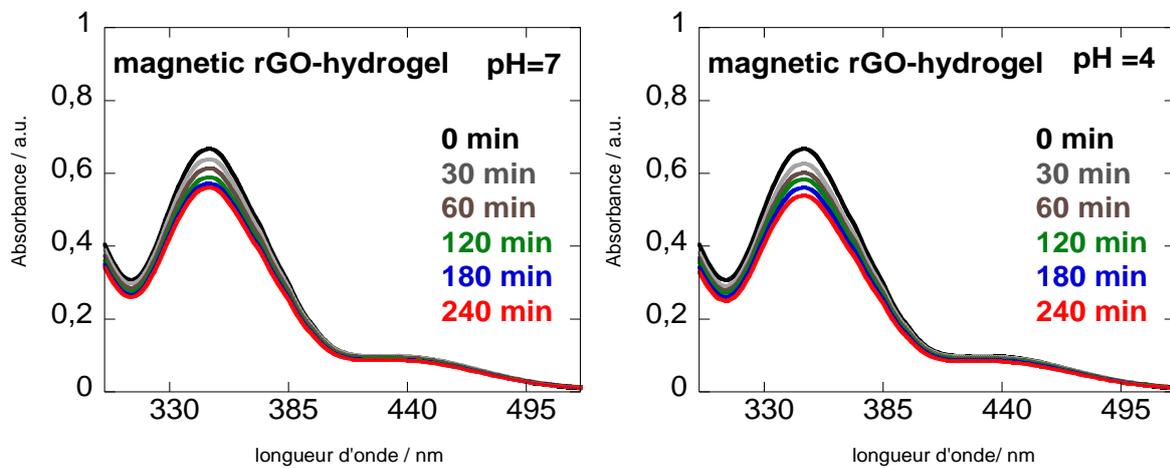


Figure IV-5 : Spectres UV visible d'évolution l'adsorption des ions chromate sur hydrogel magnétique - rGO à pH 4 et pH 7 en fonction de temps.

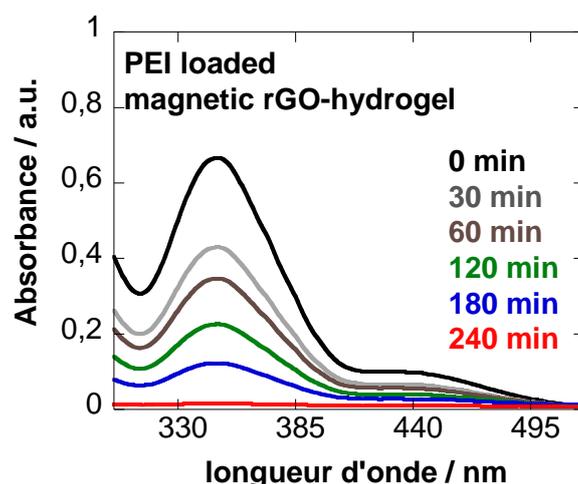


Figure IV-6 : Spectres d'absorption des solutions chrome à gauche. Isotherme d'adsorption à droite, ($C_i = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, adsorbant hydrogel - PEI : 1 mg.mL^{-1} , température : $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Synthèse du 2- nitrodopamine

Le 2-nitrodopamine a été synthétisé par la réaction de nitration de la dopamine¹. Ainsi le chlorhydrate de Dopamine (1,90 g, 10 mmol) et la nitrite de sodium (1,52 g, 22 mmol) ont été dissous dans l'eau (25 mL) et refroidie à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. une solution d'acide sulfurique (17,4 mmol dans 10 mL d'eau) a été ajouté lentement au mélange. Après agitation à température ambiante pendant une nuit, le précipité formé est filtré et recristallisation dans l'eau pour donner le produit sous forme de sel hemisulfate. Selon la réaction suivante.

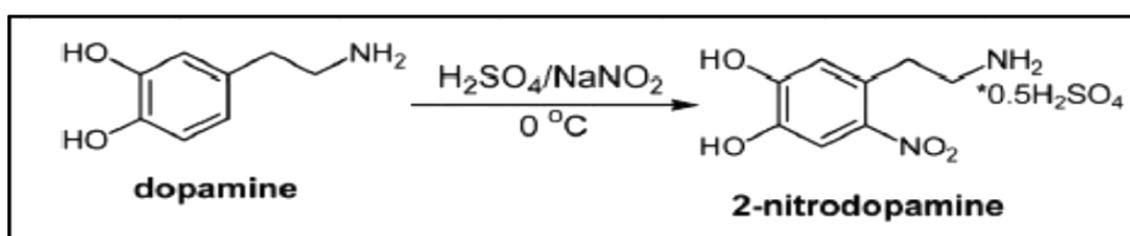


Figure 7: Schéma de synthèse de 2-nitrodopamine.

Le résultat de la synthèse est caractérisé par IR-TF et RMN pour déterminer la composition et la structure forme après une réaction de substitution nucléophiles en milieu acide (H_2SO_4) par groupement nucléophile (NO_2) et la source de ce dernier qui nitrite de sodium (NaNO_2) comme le montre le schéma.

Annexes

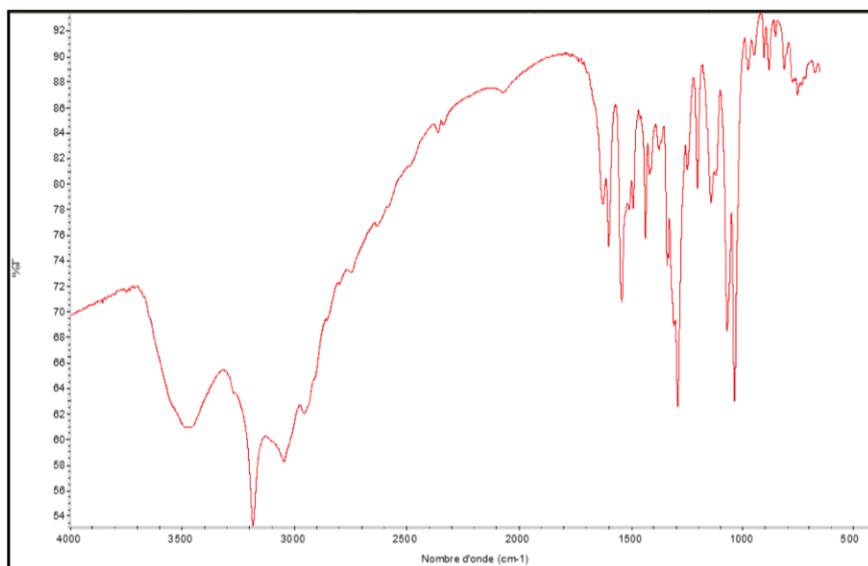


Figure 8 : Spectre IR-TF de 2-nitrodopamine

Les résultats de bandes caractéristique de compose est présente dans le tableau suivant.

Tableau 2: les bandes caractéristique de 2 -nitrodopamine

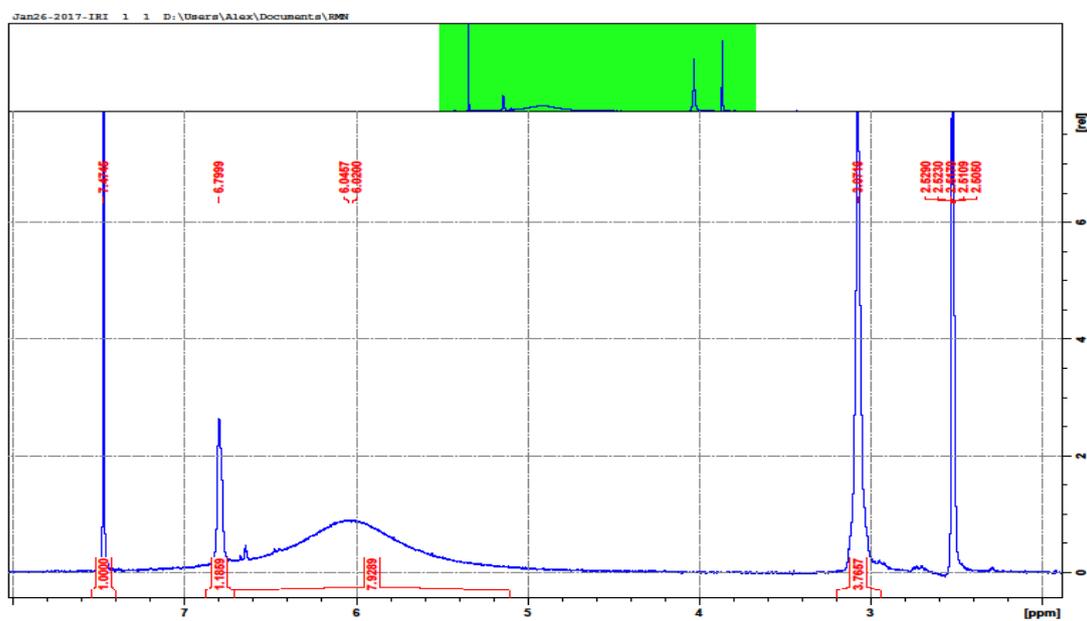


Figure 9 : Spectre RMN H¹ de proton 2-nitrodopamine.

Annexes

Rendement de 1,9 g (77 %). ¹H RMN (DMSO-d₆, 300MHz, en ppm): 3.10 (br s, 4H, CH₂CH₂), 6.85 (s, 1H), 7.47 (s, 1H).

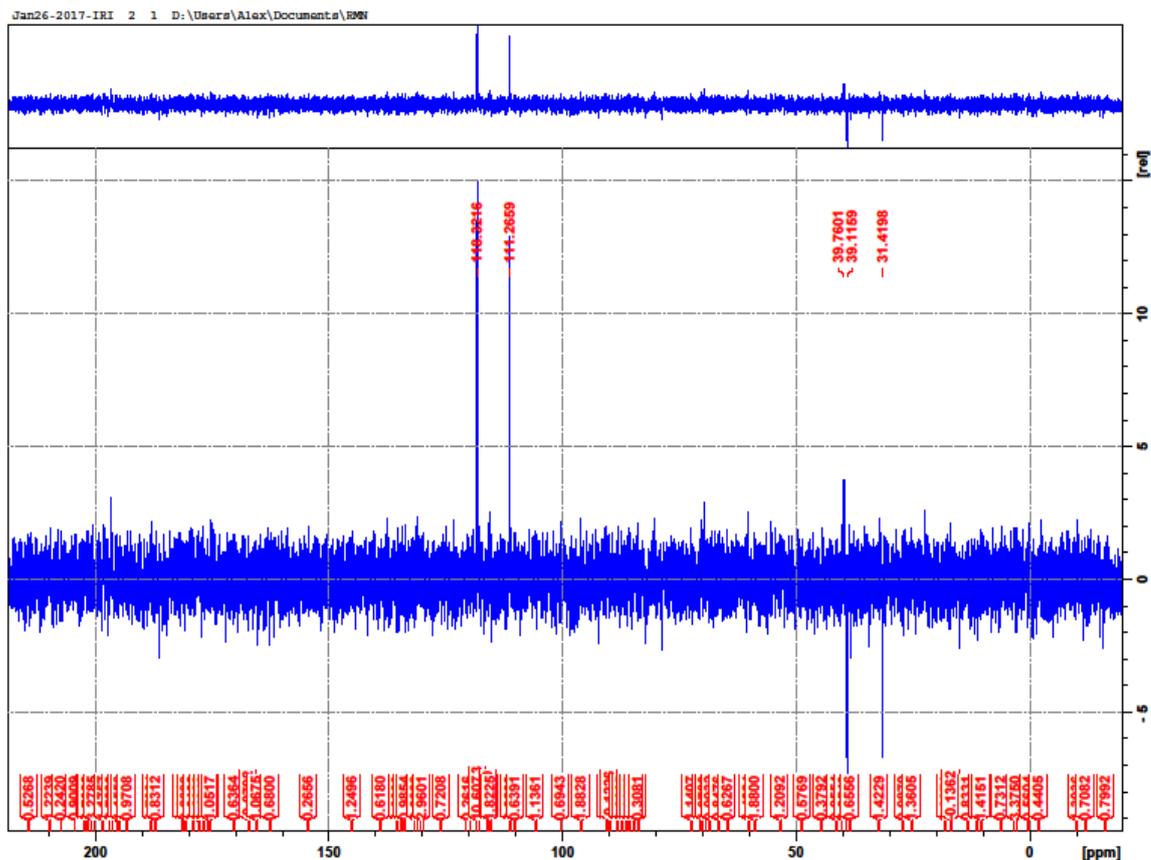


Figure 10 : RMN C¹³ 2-nitrodopamine

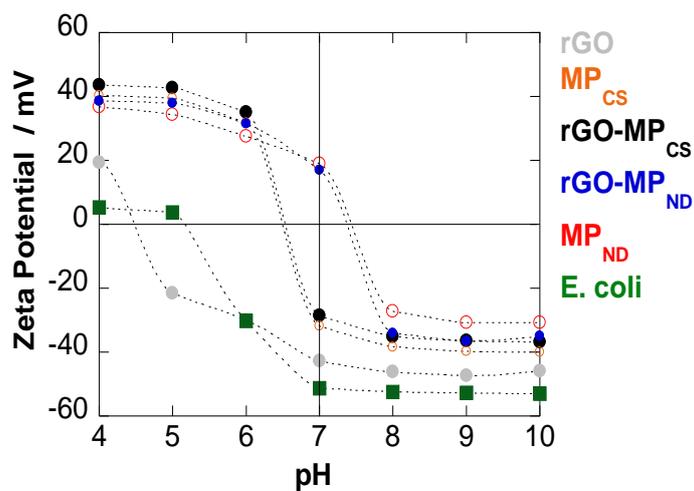


Figure 11 : Potentiel zêta en fonction du pH de la solution de rGO, MPCS, MPND, rGO-MPCS rGO-MPND et E. coli (10⁹ cfu mL⁻¹).

Quantification des groupes aminés par un test Kaiser modifié²

La densité du groupement amine a été déterminée en utilisant la méthode spectroscopique UV proposée par Kaiser et al.

Les groupes amine primaire ont été quantifiés en utilisant une photométrie modifiée. En résumé, les particules de MPND (500 mg mL⁻¹) ont été dissoutes dans 1 mL d'eau Milli-Q.

À cette suspension était ajouté 1 mL de la solution tampon (36 g d'acétate de sodium dissous dans 6,9 mL d'acide acétique et rempli d'eau Milli-Q jusqu'à un volume de 100 ml) puis soniqué pendant 15 min.

Après 1 mL de solution de KCN (2 mL de solution de 0,03 M de KCN dilué à un volume de 100 ml avec de la pyridine) et 1 ml de solution de phénol (80 g de phénol ont été dissous dans 20 ml de éthanol) ont été ajoutés et la suspension a été chauffée à 120 ° C pendant 10 min; 1 mL de solution de ninhydrine (5 g de ninhydrine dissous dans 100 ml d'éthanol) a été ajouté et chauffé pour encore 10 min.

Après que la solution a été refroidie à la température ambiante, 5 mL d'éthanol ont été ajouté (60%) et l'absorbance a été enregistré à 570 nm.

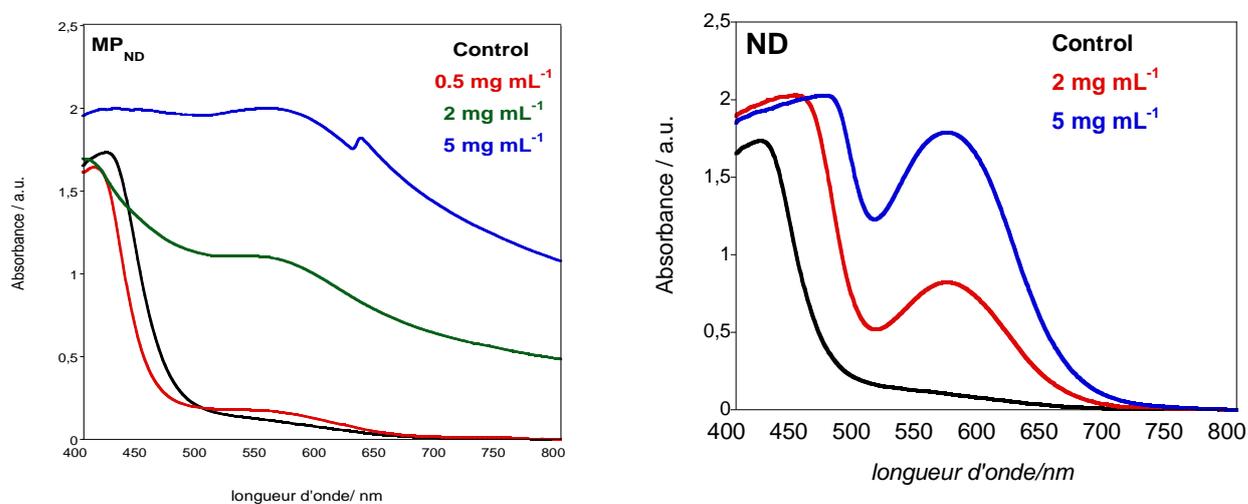


Figure 12 : Spectre d'absorption UV-visible des ND et PMND après le test du Kaiser

Le résultat montre ; la quantité de groupements amine primaires sur les particules MPND est trouvée à 45.11 nM g⁻¹.

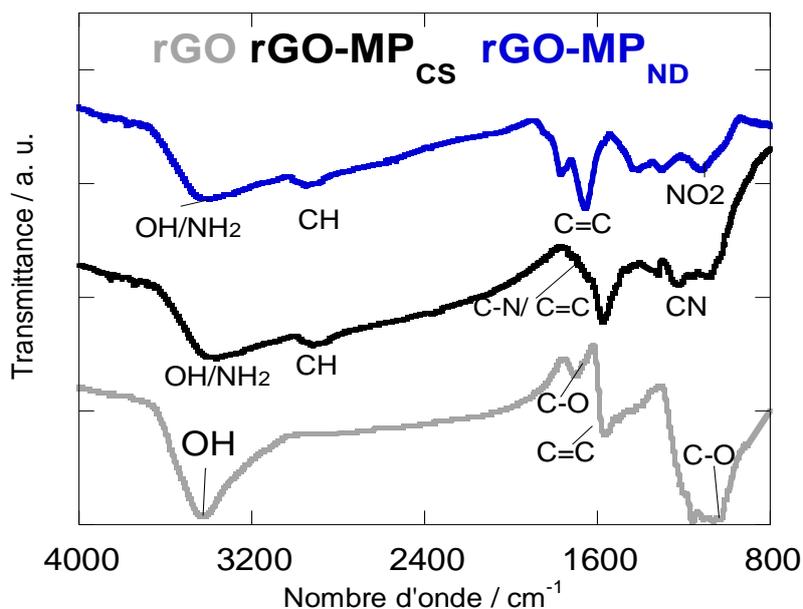


Figure V-13 : Spectres infrarouge des PMCS ou PMND introduire dans rGO avec un rapport massique de 1

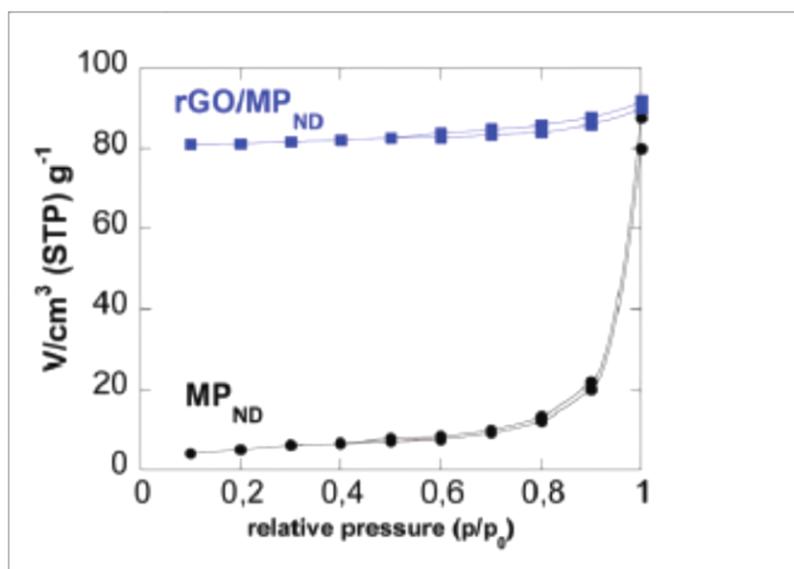


Figure V-14 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ de PMND et de l'hybride rGO-MPND.

Synthèse du N- (26-azido-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxahexacosyl) pyrène-1-carboxamide (Pyr-PEG-N3)

O- (2-aminoéthyl) -O'- (2-azidoéthyl) heptaéthylène glycol (≥ 90%, NH₂-PEG8-N3), dichlorométhane (≥99,8%, CH₂Cl₂), carbonate de N, N'-disuccinimidyle (≥ 95,0% DSC), de

l'acide 1-pyrèncarboxylique (97%, Pyr-COOH) et de la triéthylamine ($\geq 99,5\%$, TEA) ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich. De l'eau Milli-Q (18 MQ) a été utilisée pour toutes les expériences. Tous les réactifs et solvants ont été utilisés sans autre purification.

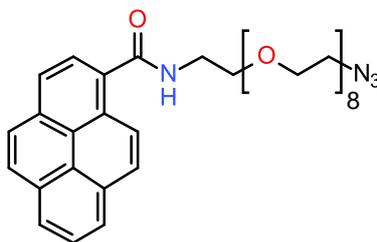


Figure 15 : Structure chimique de pyrène PEG-N3

Le Pyrène PEG-N3 a été synthétisé comme rapporté précédemment par le groupe nanobiointerface. Brièvement, de l'acide 1-pyrèncarboxylique (100 mg, 0,41 mmol) et du DSC (125 mg, 0,49 mmol) ont été dissous dans du CH_2Cl_2 anhydre (15 ml). A cette solution, du TEA (68 pi, 0,49 mmol) et du $\text{NH}_2\text{-PEG8-N}_3$ (214 mg, 0,49 mmol) dissous dans du CH_2Cl_2 (2 ml) ont été lentement ajoutés sous agitation. Le mélange résultant a été maintenu sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Ensuite, le solvant a été évaporé sous vide. Le brut a été dissous dans CH_2Cl_2 (6 ml), lavé avec une solution aqueuse à 5% de HCl (5 ml, deux fois) et H_2O (5 ml, deux fois) et séché sur MgSO_4 . Le résidu a été purifié par Chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant CH_2Cl_2 et le produit a été isolé.

Caractérisations

Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Advance 300 MHz en utilisant le chloroforme deutéré comme et le TMS comme étalon.

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été effectuées

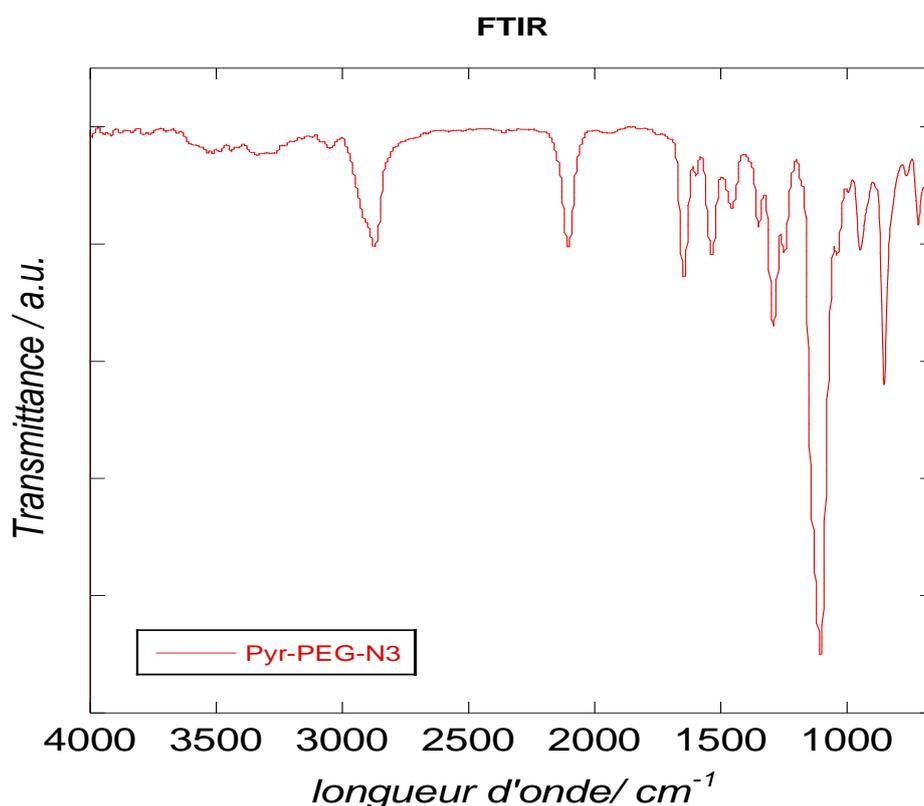


Figure 16 : Spectre FTIR of Pyr-PEG-N₃

FT-IR: 717, 763, 820, 852, 948, 1039, 1104, 1181, 1248, 1289, 1328, 1348, 1455, 1532, 1602, 1648, 2104, 2867 cm⁻¹.

La Chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée en utilisant des plaques de CCM de silice à revêtement d'aluminium pré-revêtues (Alugram® SIL G / UV254, Macherey-Nagel) qui ont été visualisées en utilisant la lumière ultraviolette. La Chromatographie sur colonne a été réalisée sur du gel de silice Sigma-Aldrich® 60 (taille des pores 60 Å, granulométrie 230-400 mesh) sans pression appliquée.

La colonne a été chauffée à 40 ° C. La phase mobile était un mélange d'éluant A (acide trifluoroacétique 0,05% dans H₂O) et d'éluant B (acide trifluoroacétique 0,05% dans CH₃CN) à un débit de 1 ml / min. Le gradient linéaire était de 0 à 80% d'éluant B en 30 minutes et la détection a été effectuée à 215 et 254 nm après l'injection de 40 µl dans la colonne.

Annexes

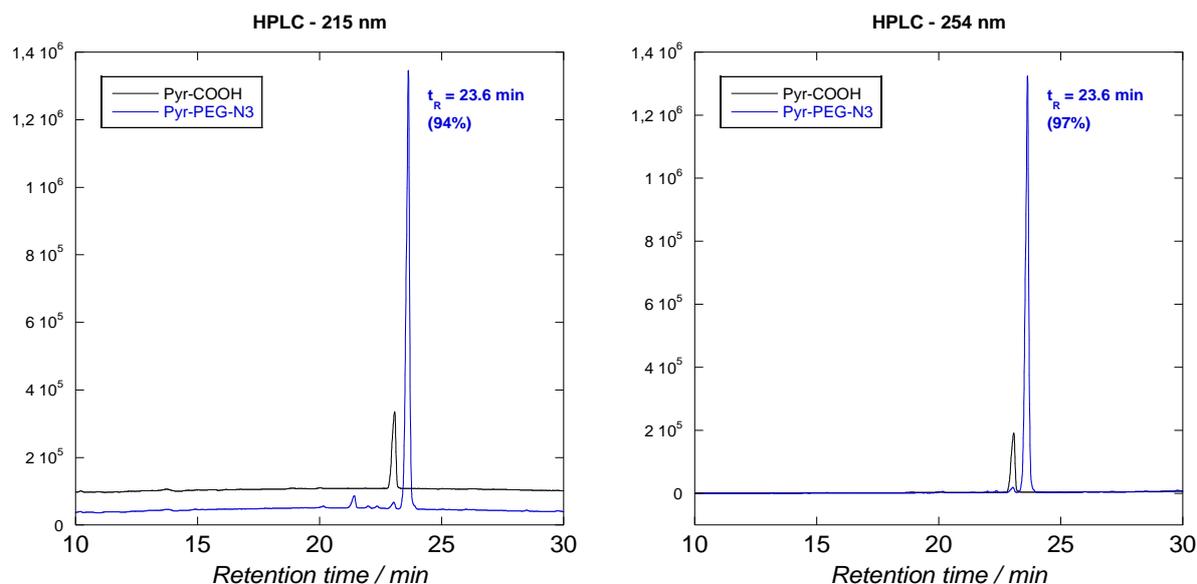


Figure 17 : Chromatogramme HPLC de Pyr-COOH (noir) et Pyr-PEG-N3 (bleu)

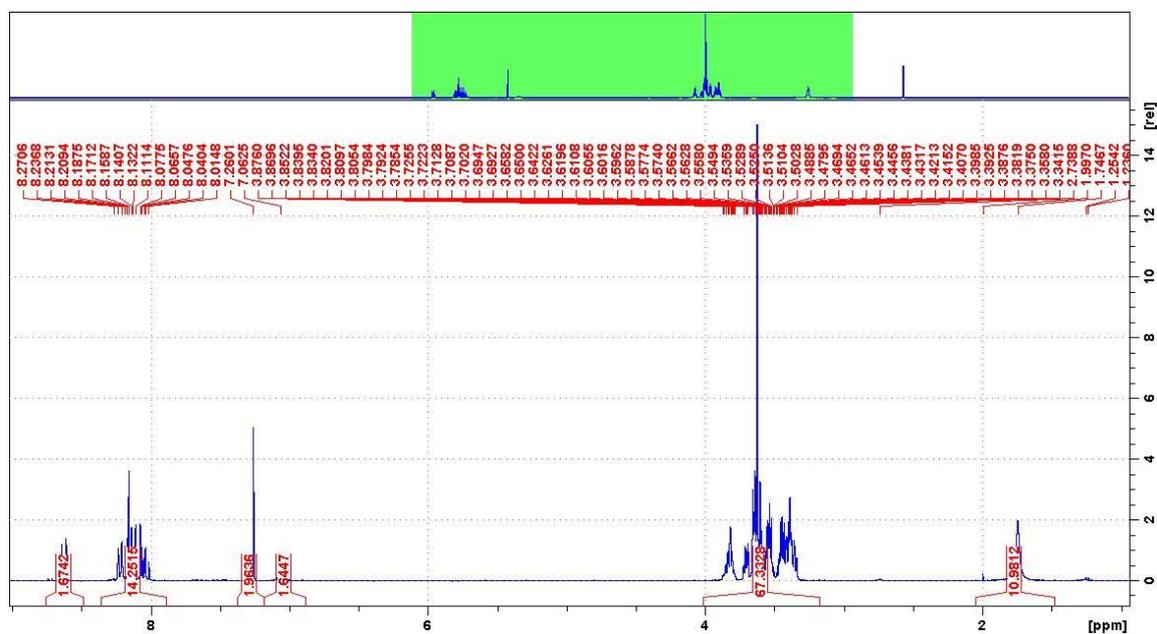


Figure 18 : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.63 (d, 1H, J = 9 Hz, py), 8.3 – 8.0 (m, 8H, py), 7.06 (bt, 1H, J = 4.3 Hz, -NH-), 3.9 – 3.3 (m, 36H, PEG);

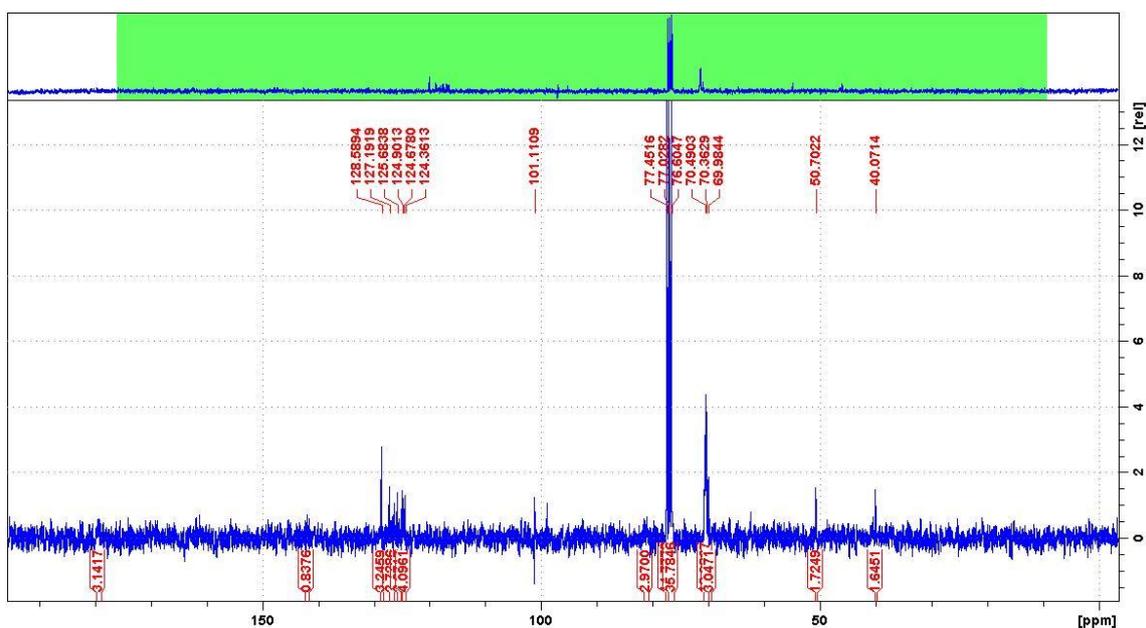


Figure 19 : RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 128.6, 127.2, 126.3, 125.8, 125.7, 124.9, 124.7, 124.5, 124.4, 70.8 – 69.6, 50.7, 40.1;

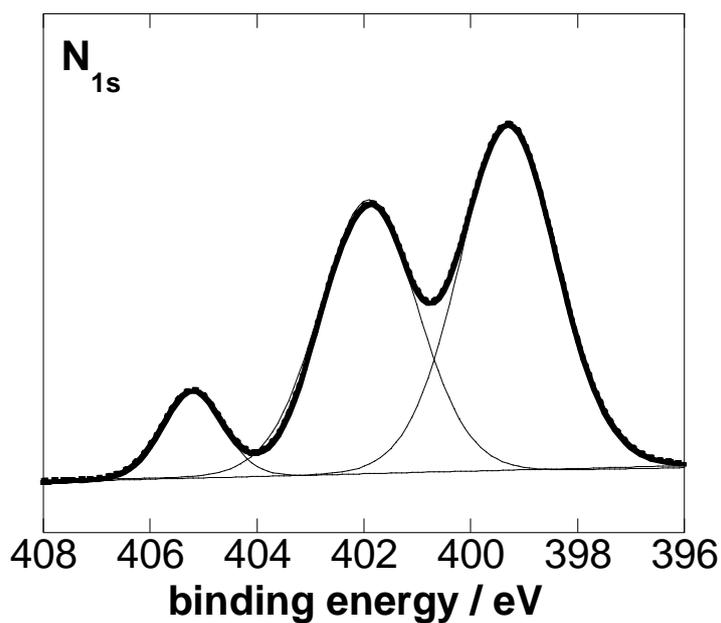


Figure 20: Spectre XPS de rGO-MPND modifiée par pyrène-PEG et anti-FimA.

References

1. Y. Liu, B. Yu, J. Hao and F. Zhou, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **362**, 127-134.
2. G. Jarre, S. Heyer, E. Memmel, T. Meinhardt and A. Krueger, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, **10**, 2729-2737.

Résumé

L'objectif de cette thèse était l'élaboration de nanomatériaux via des réactions chimiques, réalisées dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement. Ainsi, nous avons développé une méthode simple et contrôlée pour la fabrication de différents hydrogels magnétiques chargés d'oxyde de graphène réduit (rGO). Des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) ont été synthétisées puis fonctionnalisées par divers ligands (cellulose, chitosane, 2-nitrodopamine). Les particules fonctionnalisées par la cellulose ont été ensuite incorporées avec le rGO dans des hydrogels à base de poly (éthylène glycol) diméthacrylate. L'hydrogel magnétique (PM@cellulose- PEGDMA –rGO), appliqué dans l'adsorption de deux polluants modèles (le bleu de méthylène et le chrome VI), a donné des résultats très encourageants pour envisager son utilisation en tant qu'adsorbant régénérable.

D'autres nanostructures, à base des nanoparticules magnétiques, fonctionnalisées par le chitosane ou le 2- nitrodopamine, et du rGO (PM-chitosane-rGo.PM-2-nitrodopamine-rGO) ont été appliquées avec succès dans l'élimination et l'isolation sélective des bactéries.

Abstract

The aim of this thesis was the elaboration of nonmaterials via chemical reactions, carried out under mild conditions and respectful of the environment. Thus, we have developed a simple and controlled method for the manufacture of different magnetic hydrogels loaded with reduced graphene oxide (rGO). Magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) were synthesized and then functionalized by various ligands (cellulose, chitosan, 2-nitrodopamine). The cellulose functionalised particles were then incorporated with the rGO in hydrogels based on poly (ethylene glycol) dimethacrylate. The magnetic hydrogel (PM @ cellulose-PEGDMA-rGO), applied in the adsorption of two model pollutants (methylene blue and chromium VI), gave very encouraging results to consider its use as a regenerable adsorbent.

Other nanostructures, based on magnetic nanoparticles, functionalized by chitosan or 2-nitrodopamine, and rGO (PM-chitosan-rGo.PM-2-nitrodopamine-rGO) have been successfully applied in the elimination and selective isolation of bacteria.