

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LARECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SALEH BOUBNIDER CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHARMACEUTIQUE

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

spécialité : Génie Pharmaceutique

**MODIFICATION DE SURFACE DE NANOTUBE DE
CARBONE MULTI PAROIS PAR AGENT DE COUPLAGE
« APTES » POUR ELIMINATION DE PHENOL D'UN
MILIEU AQUEUX**

Présenté par:

MADDI Ines

MADACI Meryem

HAMMAMOUCHE Karima

Dirigé par :

M^{me} TALOUB Nadia

Maitre de conférences classe B

Année Universitaire : 2020/2021.

Session: Juin.

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I	
MWCNT et fonctionnalisation de surface	
I.1 Introduction.....	03
I.2. Généralités.....	03
I.3. Nouvelles formes de carbone	04
I.3.1. Fullerènes.....	04
I.3.2. Graphène.....	04
I.3.3. Nanotubes de carbone.....	04
I.3.3.1. Nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT).....	05
I.3.3.2. Nanotubes de carbone multi parois (MWCNT).....	05
I.4. Modes de synthèse.....	06
I.5. Propriétés et applications.....	07
I.5.1. Propriétés physique	07
I.5.2. Propriétés chimiques.....	08
I.5.3. Propriétés thermiques.....	08
I.5.4. Propriétés mécaniques.....	08
I.5.5. Applications des nanotubes de carbone.....	09
I.6. Chimie des nanotubes de carbone.....	09
I.6.1. Fonctionnalisation non-covalente	10
I.6.2. Fonctionnalisation covalente.....	10
I.6.2.1. Oxydation	11
I.6.2.2. Estérification, amidatio.....	12
I.6.2.3. Halogénéation.....	13
I.6.2.4. Cycloaddition.....	13
I.6.2.5. Addition radicalaire.....	14
I.6.2.6. Addition nucléophile.....	14
I.6.2.7. Fonctionnalisation par agent de couplage silane.....	15
I.6.2.8. Fonctionnalisation de NTC avec APTES.....	17
Chapitre II	
Généralité sur phénol et adsorption	
II.1. Introduction	18
II.2. Phénol et ses dérivés.....	18
II.2.1. Historique	18
II.2.2. Définition	18
II.2.3. Propriétés de phénol.....	19
II.2.4. Utilisation	20
II.2.5. Toxicité du phénol.....	20
II.2.5.1. Pollution par les phénols	20
II.2.5.2. Concentration limite du phénol dans l'environnement	21
II.3. Adsorption	21
II.3.1. Généralité sur d'adsorption.....	21
II.3.2. Définition.....	21
II.3.3. Origine de l'Adsorption.....	22
II.3.4. Principe	22
II.3.5. Types d'adsorptions.....	22
II.3.5.1. Physisorption (adsorption physique).....	22

II.3.5.2. Chimisorption (adsorption chimique)	22
II.3.6. Mécanisme d'adsorption.....	23
II.3.7. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	24
II.3.8. Cinétiques d'adsorption.....	24
II.3.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre	25
II.3.8.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre	25
II.3.8.3 Modèle de diffusion intra-particulaire modèle de Weber.....	25
II.3.8.4 Modèle de Boyd.....	26
II.3.9. Choix de l'adsorbant.....	26
II.3.9.1. Adsorbants carbonés	26
Chapitre III	
Matériels et Méthodes	
III.1. Introduction.....	
III.2. Matériels et appareillage.....	30
III.2.1. Matériels utilisés.....	30
III.2.2. Appareillage.....	30
III.2.3. produits.....	30
III.3. Protocole de fonctionnalisation.....	31
III.3.1. Oxydation de MWCNT.....	32
III.3.2. Silanisation de MWCNT-COOH.....	32
III.4. Méthode de caractérisation.....	33
III.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	34
III.4.1.1. Définition.....	34
III.4.1.2. Principe	34
III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
III.4.3. Analyse thermogravimétrique ATG.....	36
III.5. Etude de l'adsorption du phénol.....	37
III.5.1. Préparations des solutions phénol.....	37
III.5.1.1. Préparation de solution mer	37
III.5.1.2. Préparation des solutions filles	37
III.5.2. Les expériences adsorption.....	38
III.5.2.1. Calcul de la quantité adsorbée	38
III.5.2.2. Calcul de pourcentage d'élimination.....	40
III.5.3. Méthode d'analyse	40
III.5.3.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	40
III.5.3.1.1. Définition	40
III.5.3.1.2. Principe.....	40
III.5.3.1.3. Loi de BEER- LAMBERT.....	41
III.5.3.2. Courbe d'étalonnage.....	42
Chapitre IV	
Résultats et discussions	
IV.1. Introduction	
IV.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	44
IV.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	44
IV.4. Analyse thermiques par ATG	45
IV.5. Adsorption de phénol.....	46
IV.5.1. Adsorption par MWCNT.....	47
IV.5.2. Adsorption par MWCNT-COOH.....	47
IV.5.3. Adsorption par MWCNTAPTES.....	48
IV.5.4. Adsorption par le charbon actif en poudre	49

IV.6. Cinétique d'adsorption.....	50
IV.6.1. Cinétique d'adsorption de phénol par le MWCNT-COOH.....	51
IV.6.2. Cinétique d'adsorption de phénol par le MWCT-APTES.....	51
IV.6.3. Cinétique d'adsorption de phénol par le charbon actif.....	54
IV.7. Conclusion.....	57
Conclusion générale.....	63

Abstract: The aim of this dissertation is to study the effect of surface functionalization of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) on their adsorption properties toward phenol. The functionalization process was carried out by oxidation and silanization using nitric acid and silane 3-Amino propyl triethoxy silane (APTES) coupling agent, respectively. The materials were characterized by FTIR, XRD and TGA which have proven the good functionalization of carbon nanotubes. We used untreated MWCNT, MWCNT-COOH, and MWCNT-APTES as adsorbent for the removal of phenol from an aqueous solution. The adsorption property of activated carbon was also investigated for a comparative study. The adsorption results showed that the untreated MWCNT has negligible adsorption efficiency, however after the oxidation with the nitric acid, the MWCNT-COOH showed an increment of the adsorption capacity up to 45.78 mg g⁻¹. Furthermore, the MWCNT grafted with APTES coupling agent present the highest adsorption efficiency for phenol. Their maximum absorption capacity was up to 147.35 mg g⁻¹ with a removal of adsorbent by 55.17%. The adsorption capacity of MWCNT-APTES is three times that of MWCNT-COOH, which could be explained by the increase of the number of OH functional groups on the surface of MWCNTs grafted APTES. Finally, the result of this work reveals that the treated MWCNT-APTES has a higher adsorption capacity of phenol than activated carbon.

Keywords: Surface modification, MWCNT, Nanoparticules, Fonctionnalisation, APTES, Adsorption. Phenol,

المخلص: الموضوع العام لهذه الرسالة هو دراسة تغيير سطح الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNT) لاستخدامها كمتزازات للفينول. تم إجراء التهيئة عن طريق الأكسدة والسيلنة باستخدام حمض النيتريك وعامل اقتران APTES (silane 3-Amino propyl triethoxy silane) على التوالي. تم فحص الخصائص البينية للمواد باستخدام IRTF و DRX و ATG والتي أثبتت الأداء الوظيفي الجيد للأنابيب النانو الكربونية. استخدمنا MWCNT الخام، MWCNT-COOH، MWCNT-APTES كمادة ماصة لإزالة الفينول في الوسط المائي وكذلك مسحوق الفحم المنشط لإجراء دراسة مقارنة. تظهر نتائج الامتزاز أن MWCNT الخام له كفاءة امتصاص ضئيلة بينما بعد الأكسدة بالحمض، لوحظ أن MWCNT-COOH لديه قدرة على امتصاص تصل إلى 45 ملغ غ⁻¹. من جهة أخرى اثبتنا أن MWCNT-APTES يتمتع بكفاءة امتصاص جد عالية للفينول، حيث تبلغ قدرتها القصوى على الامتصاص 147.35 ملغ غ⁻¹. والتي توافق نسبة أقصى قدر من الإزالة (55.17%). تبلغ قدرة امتصاص MWCNT-APTES ثلاث أضعاف قدرة MWCNT-COOH. يمكن تفسير ذلك من خلال الزيادة في عدد روابط OH على سطح الأنابيب النانوية الكربونية MWCNT-APTES. كما لوحظ أن قدرة الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران المعالجة لها قدرة على الامتصاص تفوق مسحوق الفحم المنشط.

الكلمات المفتاحية: معالجة السطح، الأنابيب النانو الكربونية، الجسيمات النانوية، التفعيل، عامل الاقتران الامتزاز، الفينول.