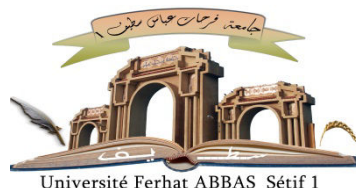


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Par

MEKAHLIA Soumia

THÈME

**Etude des propriétés des complexes dérivées du
chitosane pour leurs applications :
électrocatalytiques, électroanalytiques et
optoélectroniques**

Soutenue le 20/03/2022 devant le Jury:

ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUADI Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ISSAADI SAIFI	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
DJEDOUANI Amel	Professeur	ENS. Constantine	Examinatrice
BOUFAS Sihem	Professeur	Univ. 20 août 1955 Skikda	Examinatrice
HAMANI Hanane	M.C.A.	Univ. Saad Dahlab Blida 1	Examinatrice

Remerciements

Avant tout, tous mes remerciements et ma gratitude à ALLAH le tous puissant, d'avoir été à mes côtés pour compléter cette étude et surmonter tous les obstacles que j'ai rencontrés après que l'espérance de son achèvement a failli être perdue. Merci ALLAH avant et après.

Je remercie en particulier Monsieur le Professeur DOUADI Tahar, l'encadreur de ma thèse de Doctorat, de m'avoir accueilli en toute patience et compréhension et soutien tout au long de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur ZOUAOUI Ahmed, Professeur à l'Université Ferhat Abbas (Sétif 1) pour avoir accepté de présider le Jury.

Tous mes remerciements sont adressés aux membres de jury, Monsieur le Professeur ISSAADI Saifi, Mesdames les Professeurs DJEDOUANI Amel et BOUFAS Sihem et Madame HAMANI Hanane pour avoir accepté d'examiner de si près le contenu de ma thèse. J'adresse un remerciement particulier et une forte gratitude au Professeur DJEDOUANI Amel qui a accompagné mes premiers pas dans ce projet d'étude.

Ce travail a été entrepris au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et des Complexes (Univ. Sétif1), au Laboratoire des Sciences du Génie des Procédés Industriels (USTHB, Bab Ezzouar) et au laboratoire de tests bactériologiques de l'hôpital de Boufarik.

Je tiens à remercier ainsi Madame ZEMMOURI Hassiba de l'université USTHB de Bab Ezzouar, Monsieur DAGHBOUCHE, directeur de l'hôpital de Boufarik ainsi que Madame LAASSACE Lila, de m'avoir accueillie au sein des Laboratoires cités.

Mes sincères remerciements sont adressés à Madame ATTI Fella et à Monsieur le Professeur SIDEMOU Mohamed de l'université Saad Dahlab de Blida (USDB1) de m'avoir fourni une copie des logiciels de calcul théorique Gaussian 09 et Materials Studio 8.0.

Je remercie Madame Pr. KASMI Souad, directrice du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Macromoléculaire, département de chimie, Université de Blida1 pour la permission de faire les analyses DRX et IRTF de mes échantillons.

Je tiens à remercier également Monsieur ZAGHOUANE Rabah du Commissariat à l'Energie Atomique pour son aide à faire les analyses MEB.

Je remercie à la fin, toute personne qui m'a soutenue ou qui m'a aidé de près ou de loin à l'achèvement aux meilleurs de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

à mes chers parents

à mon cher époux

à mes chers frères et sœurs

à tous les enseignants de sciences physique et technologie

et à toute ma famille

Je dédie ce modeste travail

RESUME

Les nanocomposites chitosan-ZnO sont étudiés pour leurs propriétés électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques. Ces nanocomposites sont synthétisés dans l'approche d'immobilisation initiée par la formation du complexe chitosane-Zn²⁺. Les nanocomposites sont synthétisés dans la perspective de l'économie circulaire, ce sont des produits secondaires obtenus lors d'un recyclage des tissus utilisés de coton. En effet, le recyclage des textiles en fin de vie présente un réel défi économique et environnemental et l'efficacité des nanocomposites dans ce sens a été évaluée. Afin de comparaison, la voie de précipitation et la voie sonochimique ont été utilisées comme méthodes de traitement in situ. L'effet des caractéristiques du chitosane sur la durabilité antibactérienne des tissus traités et les propriétés des nanocomposites résultants ont été étudiés. La liaison chimique, la structure cristalline, la morphologie, les propriétés optiques, optoélectroniques et électroniques, les interactions intermoléculaires et les propriétés antibactériennes des nanocomposites libres ont été étudiés. Les tissus traités ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) avant et après 20 lavages. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'analyse des atomes dans les molécules (AIM) de l'interaction cellulose-nanocomposite ont été effectuées.

Les résultats indiquent une dose efficace de 2 mg contre les bactéries testées pour tous les nanocomposites. Les nanocomposites ont une émission rouge-orange sans défauts de Zn et de grandes valeurs de la force d'oscillateur (f), ce qui les qualifie pour des applications électroanalytiques et optoélectroniques. Les propriétés électrocatalytiques du nanocomposite chitosane-ZnO sont trouvées dépendantes de la forme des nanostructures de ZnO. Les nanocomposites à base de chitosane de poids moléculaire moyen ont montrés des émissions orange-rouge plus intenses et des valeurs f plus élevées. Les propriétés antibactériennes durables des tissus traités sont générées avec des nanocomposites à base de chitosane de poids moléculaire élevé. Plus de 83% de l'activité antibactérienne est conservée après 20 lavages. L'étude théorique confirme la stabilité du nanocomposite libre (chitosane-ZnO) et sa déstabilisation en contactant le tissu lorsque le ZnO est en forme de nanotige, ce qui génère sa croissance.

Mots clés : Nanocomposite Chitosan-Oxyde de zinc – Recyclage de textile - Optoélectronique – Etude DFT – Analyse AIM.

ABSTRACT

Chitosan-ZnO nanocomposites are studied for their electroanalytic, optoelectronic and electrocatalytic properties. These nanocomposites are synthesized in the immobilization approach initiated by the formation of the chitosan complex-Zn²⁺. The nanocomposites are synthesized in the circular economy perspective, they are by-products obtained during the recycling of used-cotton fabrics. Indeed, End-of-life textile recycling presents a real economic and environmental challenge and the effectiveness of the nanocomposites in this end has been evaluated. For comparison, the precipitation route and the sonochemical route were used as in situ treatment methods. The effect of chitosan characteristics on the antibacterial tissues treatment durability and the properties of the resulting nanocomposites was studied. The chemical bonding, crystal structure, morphology, optical, optoelectronic and electronic properties, intermolecular interactions and antibacterial properties of the resulting free nanocomposites were investigated. The treated used-fabrics were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-rays spectroscopy (EDS) before and after 20 washes. Density Functional Theory (DFT) study and atoms in molecules (AIM) analysis of cellulose-nanocomposite interaction were carried out. The results indicate an effective dose of 2 mg against tested bacteria for all the nanocomposites. The nanocomposites have an orange-red emission with no Zn-defects and large oscillator strength (f) values, which qualifies them for electroanalytic and optoelectronic applications. The electrocatalytic properties of the chitosan-ZnO nanocomposite are found to be dependent on the ZnO nanostructures shape. Medium molecular weight chitosan-based nanocomposites showed more intense orange-red emission and higher f values. Sustainable antibacterial properties of treated fabrics are generated with high molecular weight chitosan-based nanocomposites. More than 83% of the antibacterial activity is retained after 20 washes. The theoretical study confirms the stability of the free nanocomposite (chitosan-ZnO) and its destabilization by contacting the fabric when ZnO is a rod shaped, which generates its growth-promoting.

Keywords: chitosan-zinc oxide nanocomposite - textile recycling - optoelectronic - DFT study - AIM analysis.

ملخص

تمت دراسة المواد النانوية كيتوزان - أكسيد الزنك من أجل خصائصها الكهروتحليلية، الكهروضوئية والكهروتحفيزية. لتحضير هذه المواد النانوية، تم اعتماد مقاربة التثبيت بداية بتشكيل المركب التساندي كيتوزان - شوارد الزنك.

لقد تم تحضير المركبات النانوية من منظور الاقتصاد الدائري، فهي منتجات ثانوية تم الحصول عليها أثناء إعادة تدوير أقمشة قطنية مستعملة. الواقع أن إعادة تدوير المنسوجات التي تنتهي صلاحيتها تمثل تحدياً اقتصادياً وبيئياً حقيقياً، وقد تم تقييم فعالية المركبات النانوية في هذا الاتجاه.

وللمقارنة، تم استخدام طريقتين مختلفتين لتحضير المركب النانوي ومعالجة القماش المستعمل في الوقت ذاته. تم استعمال طريقة الترسيب وطريقة الأمواج فوق الصوتية. كما تمت دراسة تأثير خصائص الكيتوزان على استدامة المعالجة المضادة للبكتيريا في الأقمشة وكذلك على خصائص المركبات النانوية الناتجة. تم كذلك التحقيق في الروابط الكيميائية، والتركيب البلوري، والمورفولوجيا، والخواص الضوئية والإلكترونية والإلكترونية، وطبيعة الروابط الداخلية، والخواص المضادة للبكتيريا للمركبات النانوية (كيتوزان - ZnO) الحرة الناتجة. تم التأكد من معالجة الأقمشة المستعملة باستعمال تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمسح بالمجهر الإلكتروني (SEM) المجهز بالتصوير الطيفي للأشعة السينية المبعثرة للطاقة (EDS) قبل وبعد الغسل 20 مرة. وقد أجريت دراسة الروابط بين السيلولوز والمركب النانوي باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) ونظرية الذرات في الجزيئات (AIM).

تشير النتائج إلى جرعة فعالة ضد البكتيريا قدرها 2 ملغ لجميع المركبات النانوية المختبرة. كما أن للمركبات انبعاث برتقالي- أحمر بدون عيوب في الزنك وبقوةذبذبات كبيرة (f)، ما يؤهلهم للتطبيقات الكهروتحليلية والكهروضوئية. أما عن الخصائص الكهروتحفيزية للكيتوزان-ZnO فقد وجد أنها تتأثر بتغير شكل الهياكل النانوية للـ ZnO. لقد أظهرت المركبات النانوية القائمة على كيتوزان ذو كتلة جزيئية متوسطة القيمة انبعاثات برتقالية - حمراء أكثر كثافة وقيم f أعلى. أما المركبات النانوية القائمة على كيتوزان ذو كتلة جزيئية عالية القيمة فقد أدت إلى معالجة مضادة للبكتيريا مستدامة للأقمشة المستعملة. هذه الأقمشة احتفظت بأكثر من 83% من النشاط المضاد للبكتيريا بعد 20 عملية غسل.

تؤكد الدراسة النظرية استقرار المركب النانوي الحر (كيتوزان - ZnO) ويتزرع هذا الاستقرار لدى المركب النانوي ذي الشكل العصوي عند اتصاله بالنسيج، ما يؤدي إلى مواصلة نموه.

الكلمات المفتاحية: المركب النانوي كيتوزان-ZnO - إعادة تدوير النسيج - إلكتروضوئي - نظرية

DFT - تحليل AIM

PREAMBULE

Le travail rapporté dans cette thèse, en vue de l'obtention du titre de Docteur en sciences de l'université Ferhat Abbas (Sétif1), a donné lieu à la publication suivante :

Titre: Chitosan–ZnO nanocomposite from a circular economy perspective: in situ cotton-used fabric recycling and the nanocomposite recovering

Journal: Polymer Bulletin

Auteurs: Soumia Mekahlia, Tahar Douadi

DOI : <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03859-8>

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
RESUME	iii
PREAMBULE	vi
TABLE DES MATIERES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES ABBREVIATIONS	xvii
INTRODUCTION GENERALE	01

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. LES NANOCOMPOSITES	06
I-1.1. Les nanoparticules inorganiques	07
I-1.1.1. Synthèse des nanoparticules inorganiques	08
I-1.1.2. Nucléation et croissance des nanoparticules	08
I-1.2. L'oxyde de zinc	09
I-1.2.1. Les propriétés	09
I-1.2.2. La synthèse	11
I-1.2.3. Les applications	13
I-1.3. Les nanocomposites	13
I-1.3.1. Historique et définitions	13
I-1.3.2. La synthèse	15
I-1.3.2.1. Le procédé de synthèse ex situ	16
I-1.3.2.2. Le procédé de synthèse in situ	18
I-1.4. Le nanocomposite chitosane-ZnO	20
I-1.4.1. Le chitosane : propriétés et applications	20
I-1.4.2. Les propriétés	22
I-1.4.2.1. Les propriétés optiques	22
I-1.4.2.2. Les propriétés optoélectroniques	23
I-1.4.2.3. Les propriétés thermiques	25
I-1.4.2.4. Les propriétés antibactériennes	25
I-1.4.2.5. Les propriétés anti-UV	26
I-1.4.3. La synthèse	27
I-1.4.4. Les applications	28
I-1.4.4.1. Applications électro (analytiques /catalytiques)	31
I-1.4.4.2. Applications comme film d'emballage actif	31
I-1.4.4.3. Applications pour l'élimination de colorants	32
I-1.4.4.4. Applications optoélectroniques	32
I-1.4.4.5. Applications à la fonctionnalisation de textile	33
I-2. LA FONCTIONNALISATION DE TEXTILE	34
I-2.1. Les objectifs de la fonctionnalisation	35
I-2.1.1. La fonction antibactérienne	35
I-2.1.2. La fonction Anti-UV	37
I-2.1.3. La fonction thermorégulatrice	37
I-2.1.4. La fonction anti-insectes	37
I-2.1.5. La fonction retardatrice de flamme	38
I-2.2. Évaluation des effets fonctionnels	38
I-2.3. Les méthodes de fonctionnalisation	40
I-2.3.1. Les méthodes mécaniques	41

I-2.3.2. Les méthodes chimiques	42
I-2.3.3. Les méthodes physico-chimiques	42
I-2.3.4. Les méthodes biotechnologiques	43
I-2.3.5. La méthode aux ultrasons	44
I-3. GENERALITES SUR LES ULTRASONS	44
I-3.1. La puissance du son	45
I-3.2. La cavitation : l'origine des effets sonochimiques	47
I-3.2.1. L'événement de cavitation	47
I-3.2.2. Paramètres affectant la cavitation	49
I-3.2.1.1. Facteurs acoustiques	49
I-3.2.1.2. Le solvant	50
I-3.2.1.3. Facteurs externes	50
I-3.2.3. Effets physiques et chimiques de la cavitation acoustique	51
I-3.2.3.1. Les effets physiques	52
I-3.2.3.2. Les effets chimiques	53
I-3.2.4. Les transducteurs à ultrason	54
CONCLUSION	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

CHAPITRE II : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II-1. APPAREILLAGE ET MATERIAUX EXPERIMENTAUX	65
II-1.1. Produits chimiques	65
II-1.2. Préparation du bain à ultrason	67
II-1.3. Préparation du tissu de coton utilisé	69
II-2. TRAITEMENT IN-SITU DU TISSU EN COTON UTILISE ET GENERATION DES NANOCOMPOSITES	69
II-2.1. Par la méthode de précipitation	69
II-2.2. Par la méthode d'irradiation aux ultrasons	71
II-3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES	73
II-3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	74
II-3.2. La diffraction des Rayons X (DRX)	74
II-3.3. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)	75
II-3.4. La photoluminescence (PL)	75
II-3.5. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	76
II-3.6. Analyse morphologique au MEB et élémentaire à l'EDS	77
II-4. CARACTERISATION DES TISSUS TRAITES	77
II-4.1. La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	78
II-4.2. Analyse morphologique au MEB et élémentaire à l'EDS	78
II-5. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE ET DURABILITE DES TESTS	78
II-5.1. Les souches microbiennes testées	78
II-5.2. Evaluation de l'activité antibactérienne des nanocomposites	78
II-5.3. Evaluation de l'activité antibactérienne des tissus traités	83
II-6. ETUDE THEORIQUE	85
II-6.1. Méthode de calcul	85
II-6.2. Procédure	86

II-6.2.1. Les clusters de ZnO	86
II-6.2.2. La chaîne de chitosane	87
II-6.2.3. La surface du tissu de coton	87
II-6.3. Etude de la nature des interactions	88
II.6.4. Etude des propriétés électroniques	88
CONCLUSION	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATION	
III-1. VALORISATION DES NANOCOMPOSITES CHITOSANE-ZnO	90
III-1.1. Mécanisme de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO	90
III-1.2. Caractérisation des nanocomposites	93
III-1.2.1. Spectroscopie Infrarouge	93
III-1.2.2. Cristallinité	96
III-1.2.3. Morphologie	99
III-1.3. Propriétés des nanocomposites	102
III-1.3.1. Propriétés optiques	102
III-1.3.2. Propriétés d'émission lumineuse	105
III-1.3.3. Propriétés optoélectroniques	108
III-2. FONCTIONNALISATION DE TISSU EN COTON UTILISE	111
III-2.1. Caractérisation des tissus traités	111
III-2.1.1. Caractérisation par IRTF	111
III-2.1.2. Caractérisation par MEB et EDS	111
III-2.2. Fonctionnalisation antibactérienne et durabilité des tests	115
III-2.2.1. Activité antibactérienne des nanocomposites	115
III-2.2.2. Efficacité et durabilité antibactérienne des tissus traités	119
III-3. EFFET DE LA METHODE DE SYNTHESE ET TRAITEMENT	123
III-3.1. Sur les propriétés des nanocomposites	123
III-3.2. Sur la durabilité de la fonctionnalisation des tissus de coton	125
III-4. EFFET DES CARACTERISTIQUES DU CHITOSANE	126
III-4.1. Sur les propriétés des nanocomposites	126
III-4.2. Sur la durabilité de la fonctionnalisation des tissus de coton	127
III-5. RESULTATS DE L'ETUDE THEORIQUE	127
III-5.1. Les liaisons intra-nanocomposite	127
III-5.2. Les liaisons cellulose-nanocomposite	138
III-5.3. Les énergies d'interaction	143
III-5.4. Les propriétés électroniques	144
CONCLUSION	145
CONCLUSION GENERALE	147
PERSPECTIVES	148
APPENDICE	149
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Classification des textiles par UPF. Page (27).

Tableau I-2. Les principales méthodes de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO. Page (29).

Tableau I-3. Sites de réaction d'une bulle effondrée et les réactions sonochimiques induites [161,164]. Page (54).

Tableau I-4. Effet de la température sur la cavitation dans divers solvants. Page (56).

Tableau III-1. Taille des nanostructures chitosane-ZnO (nm). Page (93).

Tableau III-2. Les bandes IR (cm^{-1}) correspondantes à chaque produit. Page (95).

Tableau III-3. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie de gap (E_g), la concentration de zinc (C), le coefficient d'absorption molaire intégré (\int) et la force de l'oscillateur (f). Page (104).

Tableau III-4. L'ajout ou add-on (%) de nanocomposite sur les échantillons de tissu traités, le diamètre de la zone d'inhibition en mm avant et après 20 lavages et le pourcentage de durabilité contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*. Page (121).

Tableau III-5. Les paramètres géométriques (distance en Å et angle de liaison en degrés) et topologiques (tous en unité atomique (u.a.)) des points critiques de liaison (BCP) pour l'intra-interaction de chitosane-(ZnO)₉ de forme longiligne dans le nanocomposite libre (la première ligne (1)) et dans le système nanocomposite cellulose-N (la deuxième ligne (2)), calculée au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Page (130).

Tableau III-6. Les paramètres géométriques (distance en Å et angle de liaison en degrés) et topologiques (tous en unité atomique (u.a.)) des points critiques de liaison (BCP) pour l'intra-interaction de chitosane-(ZnO)₉ de forme de surface dans le nanocomposite libre (la première ligne (1)) et dans le système cellulose – nanocomposite S (la deuxième ligne (2)), calculée au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Page (132).

Tableau III-7. Les indicateurs utilisés dans la description du type et de la force des interactions moléculaires. Page (136).

Tableau III-8. Les paramètres géométriques (distance en Å et angle de liaison en degrés) et topologiques (tous en unité atomique (u.a.)) des points critiques de liaison (BCP) pour le système cellulose -nanocomposite N et le système cellulose -nanocomposite S, calculés au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Page (141).

Tableau III-9. L'énergie d'interaction Corrigée (EI) et l'erreur de superposition de base (BSSE) (kJ/mol) des nanocomposites et des systèmes cellulose-nanocomposites obtenus au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Page (143).

Tableau III-10. Les énergies $E^0(M^0)$, $E^+(M^+)$ et $E^-(M^-)$ (en a.u) et l'énergie d'ionisation (IE) et l'affinité électronique (EA) (en eV) du nanocomposite N et du nanocomposite S obtenus au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Page (144).

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Les principales étapes de la transformation des atomes métalliques en un métal en masse. Page (07).

Figure I-2. (a) Schéma de la structure wurtzite du ZnO.
(b) Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO. Page (10).

Figure I-3. Quelques morphologies de ZnO (a) nanotige (nanorod), (b) forme de fleur, (c) cage polyédrique et (d) coquille (shell) de ZnO monocristallins. Page (11).

Figure I-4. La structure chimique du chitosane. Page (22).

Figure I-5. Mécanisme de l'absorption (a), émission spontanée (b) et émission stimulée (c) d'un photon par un semi-conducteur. Page (24).

Figure I-6. Image MEB et illustration schématique de la formation possible de nanostructures de ZnO de morphologie de fleur d'édelweiss uniforme à partir de $Zn(NO_3)_2$ et $(CH_2)_6N_4$ en présence du chitosane. Page (28).

Figure I-7. La méthode de rembourrage ou de foulardage (the padding process) (a) et la méthode de traitement par épuisement (the exhaust process) (b). Page (41).

Figure I-8. Mouvement sonore dans un milieu liquide. Page (46).

Figure I-9. Développement des bulles de cavitation. Page (48).

Figure I-10. Cavitation transitoire. Page (49).

Figure I-11. Formation d'un jet de liquide dans un collapse près d'une surface solide.
(a) Photo d'un jet, (b) Représentation schématique de la formation d'un jet. Page (53).

Figure I-12. Le processus de cavitation acoustique et son effet. Page (53).

Figure I-13. Sonde à ultrasons. Page (55).

Figure I-14. Schéma du bain de nettoyage à ultrason. Page (55).

Figure II-1. Le chitosane commerciale, (a) son flacon et (b) la poudre de chitosane. Page (66).

Figure II-2. Le chitosane préparé à partir des carapaces de crevette rouge, (a) la crevette rouge, (b) les carapaces utilisées et (c) la poudre de chitosane générée. Page (66).

Figure II-3. Le test de la feuille d'aluminium. Page (67).

Figure II-4. Perforations verticales et successives de la feuille d'aluminium. Page (68).

- Figure II-5.** Un morceau du tissu de coton usagé de 127x127 cm² (a) avant et (b) après lavage. Page (69).
- Figure II-6.** Le dispositif de la méthode de précipitation (a) et le précipité généré une fois le pH du mélange atteint 10 (b) et (c). Page (71).
- Figure II-7.** Le dispositif de la méthode par ultrason (a) et le précipité généré une fois le pH du mélange atteint 10 (b) et (c). Page (72).
- Figure II-8.** Les nanocomposites, (a) à base du chitosane commercial (CC) et (b) à base du chitosane synthétisé (SC), générés lors du traitement des tissus de coton utilisé par la méthode à ultrason. Page (73).
- Figure II-9.** La culture des bactéries sur la gélose Mueller Hinton. Page (79).
- Figure II-10.** Préparation des boîtes de pétrie. Page (79).
- Figure II-11.** Une suspension de bactérie à testé diluée à 0,5 McFarland. Page (80).
- Figure II-12.** Préparations pour l'écouvillonnage. Page (80).
- Figure II-13.** Perforation de puits de 10 mm de diamètre dans la gélose. Page (81).
- Figure II-14.** Mise de la poudre des nanocomposites dans les puits. Page (81).
- Figure II-15.** Incubateurs bactériologiques de marque Memmert 854. Page (82).
- Figure II-16.** Test antibactérien de la ciprofloxacine contre la *P. aeruginosa* après incubation 24h à 37 °C. Page (82).
- Figure II-17.** Test d'évaluation de l'activité antimicrobienne des tissus traités par la méthode de diffusion sur disque (a) contre la bactérie *S. Aureus* et (b) contre la bactérie *P. aeruginosa*. Page (83).
- Figure II-18.** Lavage du tissu traité suivant la norme AATCC 138-2005 Nettoyage : Lavage des revêtements textiles. Page (84).
- Figure II-19.** Structures initiales du cluster (ZnO)₉ de forme longiligne (a), (ZnO)₉ de forme de surface (b), chaîne de chitosane optimisée (c) et la cellulose (d). Page (87).
- Figure III-1.** La structure probable du complexe chitosane-Zn²⁺. Page (91).
- Figure III-2.** Le mécanisme illustré de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO. Page (92).
- Figure III-3.** Spectres FTIR du chitosane CC et de ses nanocomposites de ZnO, préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (a) ; et le chitosane SC et ses nanocomposites de ZnO, préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (b). Page (94).

Figure III-4. Les diffractogrammes DRX du chitosane CC et de ses nanocomposites ZnO, préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (a); et le chitosane SC et ses nanocomposites ZnO, préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (b). Page (97).

Figure III-5. Images morphologiques MEB du chitosane CC (a) et de ses nanocomposites de ZnO : préparées par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (b) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (c); et du chitosane SC (d) et de ses nanocomposites de ZnO : préparées par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (e) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (f). Page (100).

Figure III-6. Analyse élémentaire EDS des nanocomposites : basée sur le chitosane CC et préparée par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (a), basée sur le chitosane CC et préparée par la méthode d'irradiation par ultrasons (CC-ZnO(U)) (b), basé sur le chitosane SC et préparé par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (c) et basé sur le chitosane SC et préparé par la méthode d'irradiation par ultrasons (SC-ZnO(U)) (d). Page (101).

Figure III-7. Spectres d'absorption UV-Vis du chitosane CC, du chitosane SC et de leurs nanocomposites de ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P) et SC-ZnO(P), respectivement) et la méthode d'irradiation par ultrasons (CC-ZnO(U) et SC-ZnO(U), respectivement) (a) ; et le graphe de Tauc des nanocomposites mentionnés dérivés du chitosane CC (b) et du chitosane SC (c). Page (103).

Figure III-8. Spectres PL des nanocomposites chitosane CC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode à ultrason (CC-ZnO(U)); et les nanocomposites chitosane SC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode à ultrason (SC-ZnO(U)), mesurée avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (a). Leurs pics détaillés sont présentés sur les images (c) et (d). L'image (b) montre les spectres PL des chitosanes CC et SC mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 295 nm. Page (106).

Figure III-9. Le coefficient d'absorption molaire par rapport au nombre d'ondes et sa fonction gaussienne ajustée dans la région 12500 cm^{-1} - 50000 cm^{-1} pour les nanocomposites générés à partir du chitosane CC par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (CC-ZnO(U)) (a); et du chitosane SC par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (SC-ZnO(U)) (b). Page (110).

Figure III-10. Les spectres IRTF des tissus de coton utilisés traité avec le chitosane SC et ces nanocomposites préparés par la méthode de précipitation et par la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U), respectivement) (a) et le chitosane CC et ces nanocomposites préparés par la méthode de précipitation et par la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U), respectivement) (b). Page (111).

Figure III-11. La morphologie superficielle du tissu de coton utilisé non traité (Blanc). Page (112).

Figure III-12. Morphologie MEB et cartographie élémentaire EDS (azote et zinc) des tissus de coton utilisés traités avec les nanocomposites chitosane CC -ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (a) et la méthode à ultrason (CC-ZnO(U)) (b); et avec les nanocomposites chitosane SC-ZnO préparés par méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (c) et la méthode à ultrason (SC-ZnO(U)) (d). Les images a', b', c' et d' représentent les tissus traités après 20 lavages, respectivement. Page (113).

Figure III-13. Analyse élémentaire par l'EDS des tissus utilisés avant et après 20 lavages pour les tissus traités par le nanocomposite à base du chitoane CC préparé par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (a et b) et par la méthode à ultrason (CC-ZnO(U)) (c et d); et par le nanocomposite à base du chitosane SC préparé par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (e et f) et par la méthode à ultrason (SC-ZnO(U)) (g et h). Page (114).

Figure III-14. Activités antibactériennes des nanocomposites synthétisés à partir du chitosane CC par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (CC-ZnO(U)); et à partir du chitosane SC par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (SC-ZnO(U)) contre (a) la bactérie *S. aureus* et (b) contre la bactérie *P. aeruginosa*. Page (115).

Figure III-15. L'aspect visuel du test antibactérien des nanocomposites chitosane CC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (CC-ZnO(U)); et des nanocomposites chitosane SC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (SC-ZnO(U)) contre *S. aureus* : (a), (b), (c) et (d); et contre *P. aeruginosa* : (e), (f), (g) et (h), respectivement. Page (116).

Figure III-16. L'aspect visuel du test antibactérien des chitosanes, SC et CC. Page (117).

Figure III-17. L'aspect visuel du test antibactérien de la ciprofloxacine. Page (117).

Figure III-18. L'aspect visuel du test antibactérien du tissu non traité et des tissus traités par les chitosanes purs. Page (119).

Figure III-19. L'aspect visuel du test antibactérien des tissus traités par les nanocomposites chitosane CC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)); et les nanocomposites chitosane SC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) contre *S. aureus* : (a), (b), (c) et (d), respectivement, et contre *P. aeruginosa* : (i), (j), (k) et (l), respectivement. Les images (e), (f), (g) et (h), et les images (m), (n), (o) et (p) représentent leur test de tissus lavés contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*, respectivement. Page (120).

Figure III-20. Illustration schématique de la formation des nanoparticules. Page (124).

Figure III-21. Diagramme schématique du processus de formation proposés des nanostructures de ZnO autour des noyaux de nanotiges (nanorod). Page (125).

Figure III-22. Géométrie optimisée du nanocomposite chitosane-(ZnO)₉ de forme longiligne (a) obtenu au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-nanocomposites sont mis en évidence en (b). Page (128).

Figure III-23. Géométrie optimisée du nanocomposite chitosane-(ZnO)₉ de forme de surface (a) obtenu au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-nanocomposites sont mis en évidence en (b). Page (129).

Figure III-24. Structure géométrique de ZnO wurtzitique: la surface non polaire ($10\bar{1}0$), la surface polaire à terminaison d'oxygène ($000\bar{1}$) et la surface polaire à terminaison de zinc (0001). Page (137).

Figure III-25. Géométrie optimisée du système cellulose-nanocomposite N (a) obtenus au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-système sont mis en évidence en (b). Page (139).

Figure III-26. Géométrie optimisée du système cellulose-nanocomposite S (a) obtenus au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-système sont mis en évidence en (b). Page (140).

LISTE DES ABBREVIATIONS

Liste des abréviations des matériaux et techniques utilisés dans ce travail.

CC	Chitosane Commercialisé
SC	Chitosane Synthétisé
CC-ZnO(P)	Nanocomposite à base du chitosane commercialisé préparé par la méthode de précipitation.
CC-ZnO(U)	Nanocomposite à base du chitosane commercialisé préparé par la méthode d'irradiation à l'ultrason.
SC-ZnO(P)	Nanocomposite à base du chitosane synthétisé préparé par la méthode de précipitation.
SC-ZnO(U)	Nanocomposite à base du chitosane synthétisé préparé par la méthode d'irradiation à l'ultrason.
Cellulose-nanocomposite N	Le système cellulose- nanocomposite chitosane-ZnO de forme longiligne (Needle)
Cellulose-nanocomposite S	Le système cellulose- nanocomposite chitosane-ZnO de forme de surface
(ZnO) ₉ N	Cluster (ZnO) ₉ de forme longiligne (Needle)
(ZnO) ₉ S	Cluster (ZnO) ₉ de forme de surface
PM	Poids moléculaire
DD	Degré de désacétylation
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
DRX	Diffraction des rayons X
SEM	Microscopie électronique à balayage
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
PL	Photoluminescence
DFT	Density Functional Theory
AIM	Atoms in Molecules
QTAIM	Quantum theory of atoms in molecules
ATCC	American Type Culture Collection
AATCC	American Textile Chemists and Colorists Association
OR	Ostwald ripening
OA	Oriented attachment
BCP	Bond critical point
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorption maximale
E_g	Energie de gap
C	Concentration
f	Force de l'oscillateur
A	Coefficient d'absorption molaire intégré
LHE	Light Harvesting Efficiency
ρ	Densité électronique
$\nabla^2\rho$	Laplacien de la densité électronique
H	Densité d'énergie électronique totale
V	Densité d'énergie potentielle
G	Densité d'énergie cinétique
BSSE	Basis set superposition error

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux nanostructurés, communément appelés nanomatériaux, sont la base de la nanotechnologie et des nanosciences. Ils ont des propriétés physico-chimiques uniques par rapport aux matériaux en masse (en vrac) de la même composition [1]. Lorsque la taille des particules devient nanométrique (comparable au rayon de Bohr), les propriétés physiques et chimiques des particules peuvent être très différentes [2]. Le rapport surface-volume d'une nanoparticule est beaucoup plus grand que celui de sa masse, de sorte que la nanoparticule a plus de rapport de liaisons sur la surface et donc elles deviennent plus sensibles aux liaisons chimiques et même aux changements de l'environnement électrique [3].

Le nanocomposite chitosane-ZnO est l'un de ces matériaux sûrs et aux propriétés remarquables, à savoir les propriétés optiques, luminescentes et antibactériennes. Il a fait l'objet d'énormes études avec des résultats prometteurs dans des domaines allant de l'industrie textile aux applications de haute technologie telle que les sources d'énergie chimique, les supercondensateurs, l'optoélectronique et l'électrocatalyse [4,5].

En effet, la synergie entre les caractéristiques intrinsèques du chitosane en tant que biopolymère naturel très abondant avec de nombreux groupes fonctionnels [6,7], et les caractéristiques luminescentes et optoélectroniques du ZnO comme un centre actif peut rendre le nanocomposite chitosane-ZnO un bon candidat dans la conception d'une nouvelle génération d'instruments qui peut remplacer les matériaux conventionnels dans plusieurs applications de haute technologie.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur wurtzitique intéressant qui trouve ces applications optoélectroniques incroyables dans les régions bleues, violettes et ultraviolettes du spectre électromagnétique, qui est la couleur la moins sensible aux yeux [8].

Cependant, les matériaux qui émettent dans des couleurs plus sensibles aux yeux, comme le jaune-orange et l'orange-rouge sont plus préférables pour les applications électro-analytiques telles que les capteurs optiques [9-11].

De plus, l'application du ZnO dans les dispositifs optoélectroniques nécessite un contrôle des défauts pendant la synthèse [12] et une grande force d'oscillateur (f). La force d'oscillateur (f) est la capacité intrinsèque des molécules à absorber la lumière.

Il exprime la force relative de la transition des électrons et peut être utilisé pour refléter l'efficacité de conversion du photon en courant [13,14].

À notre connaissance, bien que de nombreux chercheurs aient travaillé sur les propriétés du nanocomposite chitosane-ZnO [15,16], aucune recherche n'a été dédiée à la détermination expérimentale de sa force d'oscillateur.

C'est probablement la première investigation de ce genre.

Les nanocomposites objets de cette étude sont préparés dans une perspective économique et environnementale dans le cadre de l'économie circulaire comme produit secondaire lors d'un traitement antibactérien durable des textiles en fin de vie.

L'utilisation de ce nanocomposite dans l'économie circulaire, soit comme moyen de recyclage, soit comme objet à récupérer, offrira une opportunité majeure de préservation des ressources et de l'environnement en réduisant la consommation et les déchets.

L'économie circulaire, en tant que système régénératif de production-consommation, vise à maintenir les taux d'extraction des ressources et les taux de production des déchets et des émissions sous des valeurs appropriées pour les frontières planétaires [17].

Dans ce concept, les nanocomposites sont censés avoir un fort impact positif sur notre économie actuelle et future grâce à leur contribution à la sécurité environnementale et à la qualité de notre santé et de notre bien-être.

L'industrie textile est l'un des défis environnementaux et économiques de l'économie circulaire.

Cette industrie a un impact dur sur l'environnement du point de vue de l'épuisement des ressources ainsi que des déchets textiles (textile en fin de vie).

La production de coton, par exemple, consomme 10 % des pesticides dans le monde, 25 % des insecticides et environ 2,5 % d'eau dans le monde [18].

Compte tenu de leurs bas prix et du nombre croissant de consommateurs de la classe moyenne qui atteindront 3 milliards d'ici 2030, l'achat de nouveaux vêtements est en croissance.

Par conséquent, la quantité totale de déchets textiles dans le monde sera de 148 millions de tonnes [18,19].

Les objectifs de développement durable dans l'industrie textile exigent non seulement l'adoption d'une approche de production plus propre, mais aussi le devoir d'aller vers le recyclage des vêtements et tissus usagés pour de nouvelles utilisations afin de préserver les ressources et la nature [20].

Florence Nightingale a été la première à fonctionnaliser les tissus utilisés visant à leur donner un effet antibactérien pendant la guerre de Crimée [21].

Actuellement, une nouvelle perspective basée sur la révolution nanotechnologique est mise en place pour assurer une utilisation efficace des ressources et la transition vers les intrants renouvelables [22,23].

En effet, un très grand nombre d'articles de recherche ont été consacrés à la fonctionnalisation antibactérienne du tissu de coton pour répondre aux différents besoins dans ce domaine étant donné le défi de la résistivité bactérienne [24,27]. Cependant, peu d'études ont porté sur le traitement antibactérien durable des textiles en fin de vie [28,30].

Face aux énormes déchets textiles, l'utilisation du nanocomposite chitosane-ZnO pour ce traitement peut être une idée prometteuse pour l'économie circulaire.

De plus, l'exploitation du reste du nanocomposite généré au cours de ce traitement sera encore plus impressionnante.

Dans notre travail, les principes de réduction, de recyclage et de récupération de l'économie circulaire ont été appliqués.

Une seconde vie est donnée au tissu de coton utilisé comme un nouvel intrant, en lui donnant un effet antibactérien durable par un traitement in situ au nanocomposite de chitosane-ZnO.

Les nanocomposites ainsi obtenus en tant que sous-produits sont caractérisés et évalués pour leurs applications électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques ultérieures.

Pour ce faire, deux méthodes de traitement ont été utilisées : la méthode classique de précipitation (P) et la méthode d'irradiation par ultrasons (U).

La durabilité antibactérienne du traitement utilisé après 20 lavages contre *S. aureus* (une bactérie à Gram positif) et *P. aeruginosa* (une bactérie à Gram négatif) a été étudié.

Pour confirmer l'effet des caractéristiques du chitosane sur la durabilité antibactérienne, on a utilisé un chitosane (CC) au poids moléculaire (PM) et un degré de désacétylation (DD) élevé ; et un autre chitosane (SC) avec un PM et un DD moyens.

Des nanocomposites chitosane-ZnO de forme nanotige avec différentes tailles et un nanocomposite chitosane-ZnO de forme sphérique ont été générés à partir de ce traitement, en fonction de la méthode de traitement et les caractéristiques du chitosane.

Ils ont été caractérisés et étudiés pour leurs propriétés de photoluminescence, leurs valeurs de force d'oscillation (f) et leurs propriétés électroniques.

La force d'oscillateur (f) a été expérimentalement déterminée par la technique du coefficient d'absorption molaire intégré, qui fait référence à la quantité analytique de Zn incorporée dans chaque nanocomposite.

Les concentrations de zinc ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique (AAS).

Une étude théorique par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'analyse des atomes dans les molécules (AIM) ont été effectuées pour avoir une idée sur les types de liaisons entre le chitosane et le ZnO et entre le nanocomposite chitosane-ZnO et le tissu de coton.

Le ZnO de forme nanotige (nanorod) a été représenté par un $(\text{ZnO})_9$ de forme longiligne et la nanosphère de ZnO a été représentée par une surface de $(\text{ZnO})_9$. Plus tard, les types de liaisons entre les nanocomposites optimisés et le tissu de coton, représenté par la surface de cellulose, a été étudié.

En vue d'étudier les propriétés électrocatalytiques des nanocomposites qui engendrent la capacité de céder ou d'accepter des électrons, les propriétés électroniques de nanocomposites ont été étudiés théoriquement.

Ce manuscrit va s'articuler de la manière suivante :

- Dans le chapitre I, nous présenterons l'ensemble du savoir retiré de la littérature concernant les trois grands axes évoqués dans ce travail.

Il s'agit de l'axe des nanocomposites, la fonctionnalisation de textile et celui de l'ultrason comme technique de synthèse chimique.

- Dans le chapitre II, nous présenterons les détails des expériences expérimentales entretenues pour le traitement des tissus usés en même temps que la préparation des nanocomposites.

Ce chapitre présente également les techniques de caractérisation, les tests antibactériens et la procédure de l'étude théorique.

- Dans le chapitre III, nous détaillerons l'ensemble des résultats obtenus pour la caractérisation des nanocomposites et l'étude de leurs propriétés électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques, en parallèle à leur utilisation comme agent de fonctionnalisation antibactérienne durable de tissu de coton utilisé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.K. Dutta, Rohit Srivastava & Joydeep Dutta, *Adv Polym Sci*, 2013, p. 1-50.
- [2] N. Peyghambarian & M. Fallahi, dans S-S. Sun & L.R. Dalton (Ed.), *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, 2017, p.1-24.
- [3] S-W. Han, dans G-C. Yi (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications*, Springer, Berlin, 2012, p. 197-224.
- [4] S. Mallakpour, F. Sirous & C.M. Hussain, *Int J Biol Macromol*, 2021, p. 701-716.
- [5] D. Ponnamma, K.K. Sadasivuni & M.A. AlMaadeed, dans: K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, J-J. Cabibihan & M.A. AlMaadeed (Ed.), *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, Amsterdam, 2015, p. 1-12.
- [6] F.C.F. Barros, V.O. Sousa Neto, T.V. Carvalho, R.S. Vieira, G.M.M. Silva, R.F. Nascimento, () dans V.K. Thakur & M.K. Thakur (Ed.), *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*, Springer, New Delhi, 2015, p 497-531.
- [7] C.N. Cheaburu-Yilmaz, O. Yilmaz & C. Vasile, dans V.K. Thakur & M.K. Thakur (Ed.), *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*, Springer, New Delhi, 2015, p 341-386.
- [8] S.B. Rana, A. Singh & N. Kaur, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, p. 44-52.
- [9] T.A. Safeera & E.I. *Int J Biol Macromol*, 2017, p.1833-1836.
- [10] S. Alamdari, M.S. Ghamsari, C. Lee, W. Han, H-H. Park, M.J. Tafreshi, H. Afarideh & M.H. Majles Ara. *Appl Sci*, 2020, p. 3620-3639.
- [11] L.K. Jangir, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar & K. *Mater Chem Front*. 2017, p.1413-1422.
- [12] A.K. Gupta, C-H. Hsu, A. Purwidyantri, B.A. Prabowo, K-P. Chiu, C-H. Chen, Y-C. Tian, C-S. Lai, *Sens Actuators B*, 2020, p.127597-127608.
- [13] S. Dheivamalar & K. Bansurabanu, *Orient J Chem*, 2018, p. 2292- 2304.
- [14] A. Belay, *Food Chem*, 2010, p. 585-590.
- [15] R.J.B. Pinto, L.D. Carlos, P.A.A.P. Marques, A.J.D. Silvestre & C.S.R. Freire, *J Appl Polym Sci*, 2014, p. 41169-41180.
- [16] E. Prokhorov, G. Luna-Bárcenas, J.M. Yáñez Limón, A.G. Sánchez & Y. Kovalenko, *Polymers*, 2020, p. 1991-2005.
- [17] B. Suarez-Eiroa, E. Fernandez, G. Mendez-Martínez & D. Soto-Onate, *J Clean Prod*, 2019, p. 952-961.
- [18] M. Koszewska, *Autex Res J*, 2018, p. 337-348.
- [19] M.A.F. Mosquera, *J Clean Prod*. 2017, p. 833-863.
- [20] F. Jia, S. Yin, L. Chen & X. Chen, *J Clean Prod*, 2020, p. 120728-120797.
- [21] H.M. Zins, dans V.T. Bartels (Ed.), *Handbook of medical textiles*, Woodhead, Cambridge, 2011, p. 80-105.

- [22] M.H. To, K. Uisan, Y.S. Ok, D. Pleissner & C.S.K. Lin, *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2019, p. 1-10.
- [23] P. Morganti, *Int J Biotech Well*, 2016, p. 1-8.
- [24] S. Preethi, K. Abarna, M. Nithyasri, P. Kishore, K. Deepika, R. Ranjithkumar, V. Bhuvaneshwari & D. Bharathi, *Int J Biol Macromol*, 2020, p. 2779-2887.
- [25] A.S. Jatoy, F.S.A. Khan, S.A. Mazari, N.M. Mubarak, R. Abro, J. Ahmed, M. Ahmed, H. Baloch & N. Sabzoi, dans A. Ehrmann, T.A. Nguyen, P.N. Tri (Ed.), *Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles*, Elsevier, Amsterdam, 2020, p. 343-365.
- [26] D. Massella, S. Giraud, J. Guan, A. Ferri & F. Salaün, dans G. Crini, E. Lichtfouse (Ed.), *Sustainable Agriculture Reviews*, Springer Nature, Switzerland, 2019, p. 303-336.
- [27] K. Rajendran & T. Sivalingam, *Ind Crops Prod*. 2013, p. 160-167.
- [28] Y. Wu, Y. Yang, Z. Zhang, Z. Wang, Y. Zhao & L. Sun, *Textile Research Journal*, 2018, p. 1-14.
- [29] N.F. Attia, S.E.A. Elashery & H. Oh, dans A. Ehrman, T. Nguyen, P.N. Tri (Ed.), *Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles*, Elsevier, Amsterdam, 2020, p. 135-147.
- [30] L.E. Román, E.D. Gomez, J.L. Solís & M.M. Gómez, *Molecules*, 2020, p. 1-21.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Afin d'avoir une idée suffisamment claire sur le contenu expérimental de ce travail, on a vu qu'il est nécessaire de détailler les informations disponibles dans la littérature concernant les trois volets suivants :

- 1- Les nanocomposites en général (propriétés, synthèse et applications), ensuite spécialement le nanocomposite chitosane-ZnO.
- 2- Le traitement des textiles suivant les objectifs d'utilisation et les méthodes de traitement.
- 3- Le traitement à ultrason, le principe expérimental et l'interprétation du phénomène.

I -1. LES NANOCOMPOSITES

Les matériaux nanostructurés, communément appelés nanomatériaux, sont la base de la nanotechnologie et des nanosciences. Ils ont des propriétés physico-chimiques uniques par rapport aux matériaux en masse (en vrac) de la même composition.

Les nanomatériaux ont démontré des capacités de changer leurs propriétés et leurs applications.

En fait, ils sont une « entité infiniment petite avec au moins une dimension de 100 nm ou moins » [1,2]. Lorsque la taille de la particule décroît au-dessous d'environ 50 nm, une brutale évolution des propriétés est observée.

Par ailleurs, plus la taille diminue, plus le rapport surface/volume devient grand, et plus les propriétés de surface finissent par devenir plus importantes que la masse en jeu [3].

L'utilisation de nanoparticules prend de l'ampleur au cours du siècle actuel, car elles possèdent des propriétés chimiques, optiques et mécaniques définies. Parmi eux, les nanoparticules métalliques sont les plus prometteuses [4].

Ces propriétés fantastiques reviennent aux trois facteurs suivants : premièrement, la taille des nanoparticules est comparable au rayon de Bohr; ceci détermine leurs propriétés optiques, luminescentes et redox.

Deuxièmement, étant de petite taille, les effets de tension superficielle devraient augmenter. Cela rend les atomes de surface très actifs et détermine leur contribution considérable aux caractéristiques thermodynamiques des solides.

Troisièmement, les tailles des nanoparticules elles-mêmes sont également comparables à celles des molécules. Ces facteurs rendent spécifiques la cinétique des processus chimiques avec des nanoparticules (*figure I-1*) [4].

Ainsi, la plupart des propriétés (électriques, optiques, magnétiques, etc.) des systèmes peuvent être réglées de manière inattendue simplement en adaptant la taille appropriée par rapport à une application donnée et donc implicitement, le nombre relatif de surface / atomes d'interface [5].

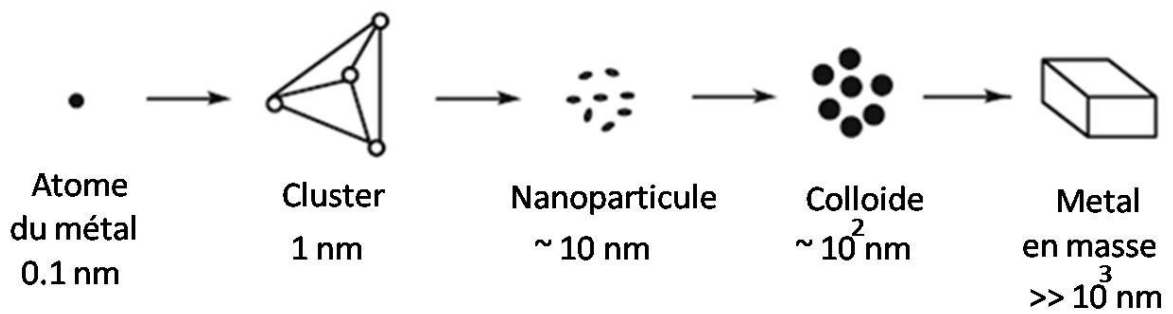


Figure I-1. Les principales étapes de la transformation des atomes métalliques en un métal en masse [5].

Les polymères fonctionnalisés et les biopolymères sont une classe complètement différente de matériaux organiques qui sont robustes, chimiquement stables et sensibles aux modifications chimiques en fonction des besoins d'application.

Ces matériaux fonctionnalisés synthétiques et semi-synthétiques ou encore naturels, souvent appelés polymères réactifs, ont connu une croissance explosive au cours des cinq dernières décennies et ont créé une myriade d'activités scientifiques: de l'exploitation minière à la microélectronique, de la désionisation à la décontamination, de la synthèse à la détection, de la livraison de médicaments au dessalement, pour en nommer quelques-uns [6].

Dans ce contexte, les nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique supportées par des polymères constituent une nouvelle classe de matériaux hybrides polymères / inorganiques qui offrent des propriétés et des possibilités d'application non présentées séparément par les polymères ou les nanoparticules inorganiques seules [6].

Dans cette partie, on va évoquer le sujet des nanocomposites en commençant par détailler le sujet des nanoparticules inorganiques, l'oxyde de zinc spécialement: les propriétés, la synthèse et les applications.

Les nanocomposites : les définitions, la synthèse, les propriétés et les applications seront ensuite détaillées.

Et enfin, on terminera avec une synthèse bibliographique consacrée au nanocomposite chitosane-ZnO, sa préparation et ses applications.

I-1.1. Les nanoparticules inorganiques

À des dimensions à l'échelle nanométrique, les propriétés du matériau peuvent changer considérablement pour différer complètement de leurs homologues en masse.

Au fur et à mesure que la taille du matériau diminue, la proportion d'atomes de surface augmente, ce qui augmente la réactivité et fait d'eux des matériaux hautement réactifs avec les atomes de surface comme centres actifs pour les processus catalytiques élémentaires par exemple.

Ainsi, les nanoparticules possèdent des propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques uniques qui découlent explicitement de leur taille nanométrique [7].

I-1.1.1. Synthèse des nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules peuvent être synthétisées à partir de nombreux matériaux par diverses méthodes physiques et chimiques, avec des particules différant dans leur composition élémentaire, la forme, la taille et les propriétés chimiques ou physiques [7].

Les processus physiques de synthèse sont parfois appelés méthodes de dispersion descendante ou top-down.

Ils sont basés sur des transformations de phase du premier ordre en absence de réactions chimiques au cours desquelles le bloc de métal est atomisé en nanoparticules.

La deuxième classe présente un groupe plutôt nombreux de méthodes ascendantes (bottom-up) qui utilise des approches chimiques pour l'assemblage de nanoparticules à partir d'ions métalliques mononucléaires ou de noyaux d'inclinaison inférieure à la nucléation [4,8,9].

Les méthodes physiques impliquent généralement un dépôt en phase vapeur et dépendent du principe de la subdivision des matériaux précurseurs en masse dans des nanoparticules plus petites [7].

L'approche chimique implique généralement la réduction des ions métalliques en atomes métalliques en présence d'agents stabilisants, suivie de l'agrégation contrôlée des atomes.

La synthèse de nanoparticules par des méthodes chimiques s'est révélée plus efficace que l'utilisation de méthodes physiques [10].

I-1.1.2. Nucléation et croissance des nanoparticules

En général, la formation de nanoparticules se déroule par étapes dont les principales sont la nucléation et la croissance des noyaux.

La synthèse de nanoparticules de différentes formes et tailles peut apparaître comme un complexe processus.

Pendant plusieurs décennies, les scientifiques ont essayé de comprendre le processus de nucléation atome par atome et croissance de petites à grandes particules dans des milieux fondus, aqueux ou non aqueux.

Le processus de nucléation est une approche «ascendante» ou 'bottom-up' dans laquelle les atomes et / ou les molécules se réunissent pour former un solide.

Le processus peut être spontané et peut être une nucléation homogène ou hétérogène. On dit que la nucléation homogène a lieu lorsqu'elle implique la nucléation autour des atomes ou des molécules constitutives des particules résultantes.

La nucléation hétérogène, d'autre part, peut avoir lieu sur une particule étrangère comme de la poussière ou les parois du récipient ou autres [11].

La nucléation peut également se produire par un processus de cavitation.

En cavitation, s'il y a quelques bulles qui s'effondrent alors, la température et la pression locale élevée ainsi générées peuvent être suffisantes pour provoquer une nucléation homogène [12].

L'image actuelle de la nucléation et de la croissance comprend un ensemble de nombreux processus interdépendants, principalement les suivants :

* Premièrement, les réactions chimiques des transformations. Ceux-ci peuvent être considérés comme la source de matériaux de construction pour la nouvelle phase.

Ils peuvent consister en une ou plusieurs réactions avec la participation d'un ou de plusieurs réactifs. Elles pourraient procéder à la surface ou dans le volume.

Pendant les transformations chimiques, les particules hautement réactives capables de se condenser atteignent une certaine concentration locale à laquelle elles s'associent et forment la nouvelle phase.

* Deuxièmement, les processus de transfert de masse. Il peut s'agir du transfert de réactifs dans la zone réactionnelle (si peu de composés interviennent dans la réaction) ou du transport de produits d'interactions chimiques susceptibles d'agrégation vers la zone de condensation ou de l'élimination de certains produits de réaction ne participant pas à cette réaction.

* Troisièmement, les processus de sorption. Ceux-ci pourraient contribuer à la nucléation et à la croissance des particules de la nouvelle phase. Les processus sont observés dans l'adsorption des particules synthétisées, des réactifs ou des produits d'interaction à la surface des grappes naissantes en croissance et de la désorption de la surface. Les interactions de chimisorption sur les surfaces de particules en croissance sont liées aux processus de stabilisation (conservation) [4].

I-1.2. L'oxyde de zinc

I-1.2.1. Les propriétés

L'oxyde de zinc, un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite (band gap, E_g) de 3,3 – 3.4 eV à température ambiante, avec une longueur d'onde d'absorption entre 354 nm et 368 nm, un indice de réfraction (n) de 2.0 [13,14], une grande énergie de cohésion de l'exciton (60 meV) et une transmittance élevée de la lumière visible. Il a été considérablement utilisé pour ses propriétés catalytiques, photocatalytique, électriques, optoélectroniques et photochimiques [8,15].

En outre, parmi tous les autres oxydes métalliques, ZnO occupe un rôle exceptionnel en raison de la combinaison unique de ses propriétés intéressantes telles que les bas prix, de nombreux sites actifs avec une réactivité de surface élevée et une excellente stabilité mécanique, thermique et chimique [16,17].

L'oxyde de zinc est transparent à la lumière visible, possède une mobilité d'électrons plutôt élevée et peut-être produite à basse température, ce qui en fait un matériau très économique et économe en énergie [18,19].

C'est un matériau biocompatible inorganique, disponible et relativement pas cher [20].

C'est un agent antiseptique, fongicide et antibactérien bien connu en médecine, qui est inclus dans les pommades, les poudres pour bébé, les pâtes, les poudres hygiéniques, etc. [21].

Il est le matériau le plus convenable pour la détection du glucose, il peut être utilisé pour une large gamme d'applications biomédicales [22,23].

Le ZnO est considéré comme un matériau biosécuritaire pour les êtres humains et les animaux [24].

Il possède des effets de photo-oxydation et de photocatalyse sur des espèces chimiques et biologiques [16,25].

Du côté de sa morphologie, le ZnO présente trois structures cristallisées à savoir, wurtzite, zinc-blende et rock-salt (remarqué de temps en temps).

Dans la structure wurtzite hexagonale, chaque atome de Zn tétraédrique est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice-versa. Les valeurs des paramètres de maille a et c des cellules unitaires hexagonales sont 3.2475 Å pour a et de 5.2042 Å pour c .

La densité du ZnO est de 5,606 g/cm³.

Une telle coordination tétraédrique de ZnO donne lieu à la structure non centrosymétrique qui est attribuée à la nature piézoélectrique qui est une propriété importante pour la fabrication de systèmes microélectromécaniques couplés à des capteurs, des actionneurs et des transducteurs [26].

La structure de zinc-blende est métastable et peut-être stabilisée par des techniques de croissance.

La structure wurtzitique et le diffractogramme DRX correspondant sont illustrées à la **figure I-2** [27,28].

Des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées avec différentes morphologies peuvent être obtenues en contrôlant différents paramètres du processus de précipitation tels que la concentration de la solution, le pH et le milieu de réaction [8,26].

Le ZnO a une grande diversité de morphologie structurale, probablement la plus riche famille de nanostructures parmi tous les matériaux, tant du point de vue structurel que des propriétés.

Des nanostructures comme les nanotiges, les nanofils, les nanocolonnes, les nanotubes, les nanobilles, les nanorubans, les réseaux de nanofeuilles, les micro- et nano-sphères creuses, les nanofleurs et les nanocombus sont observés (**figure I-3**) [26,29,30].

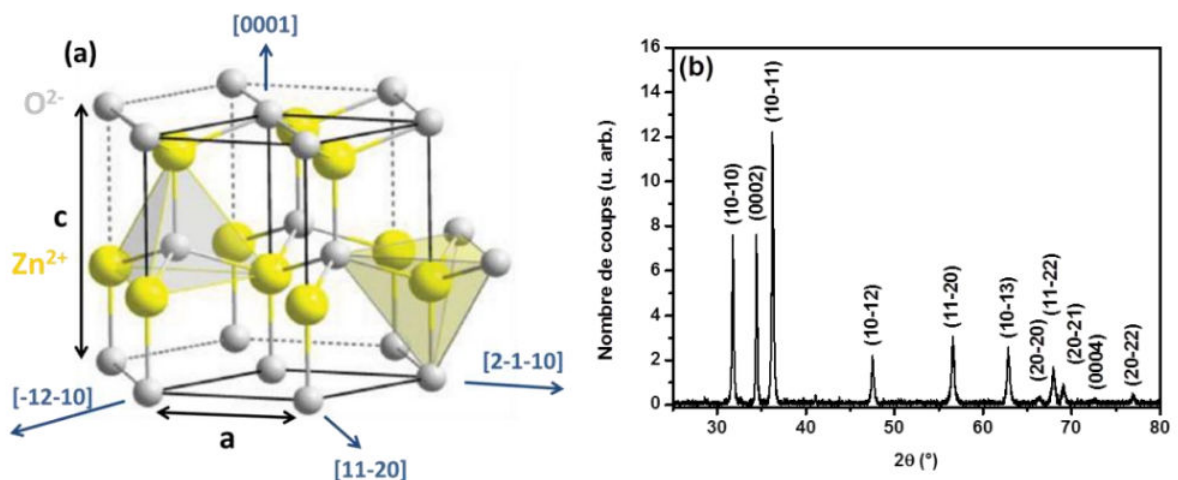


Figure I-2. (a) Schéma de la structure wurtzite du ZnO.

(b) Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO [27,28].

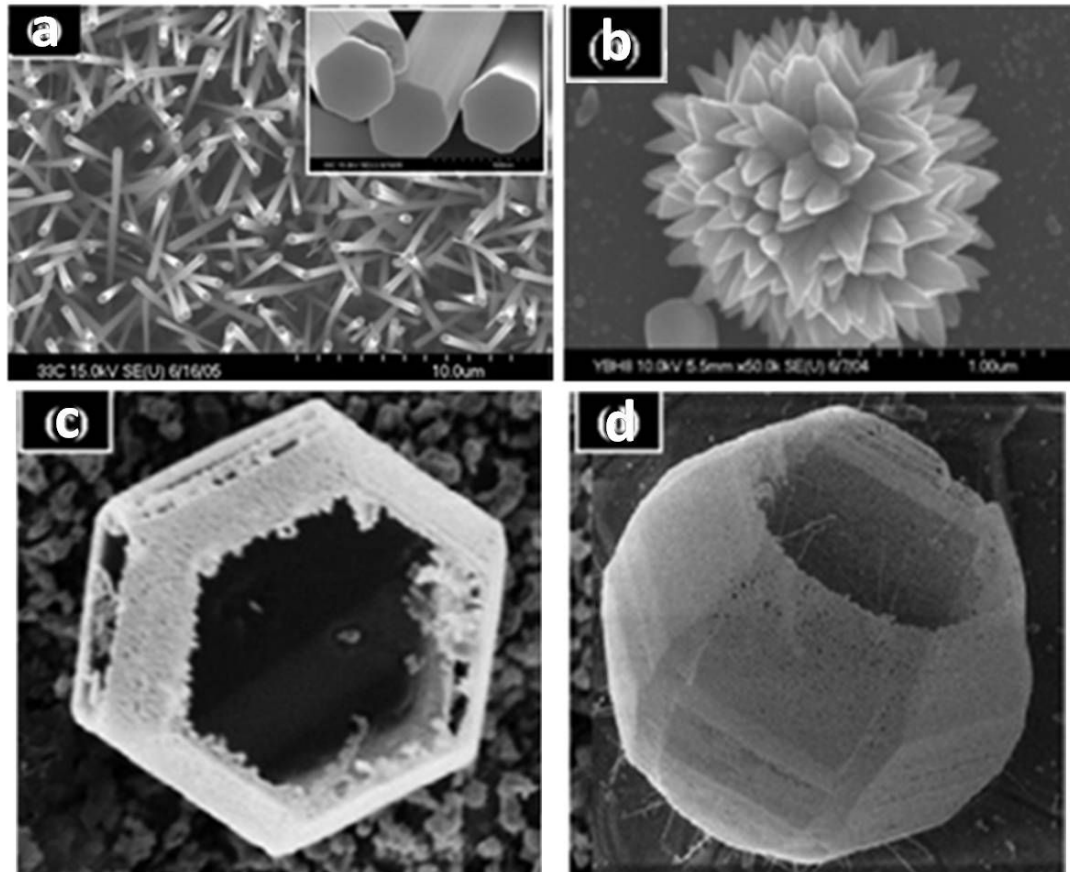


Figure I-3. Quelques morphologies de ZnO (a) nanotige (nanorod), (b) forme de fleur, (c) cage polyédrique et (d) coquille (shell) de ZnO monocristallins [26].

Habituellement, la synthèse des cristallites colloïdes ZnO implique deux processus: la nucléation et la croissance, qui sont responsables de la structure et de la morphologie globales.

La forme d'un cristal est déterminée par les énergies de surface spécifique relative associée aux facettes de ce cristal, donc si les énergies de ces facettes sont changées les taux de croissance peuvent être modifiés et les propriétés cristallines, telles que la taille, la forme et même la structure peut être contrôlée [16].

I-1.2.2. La synthèse

Parmi les nombreux matériaux semi-conducteurs qui ont été étudiés, beaucoup d'attention a été portée à l'oxyde de zinc [6,31].

Les méthodes de production de nanoparticules et de microparticules ainsi que des revêtements à base de ZnO peuvent être divisées en méthodes en phase gazeuse et en méthode en phase liquide [16].

Dans les procédés en phase gazeuse, les particules de ZnO sont formées par dépôt de l'oxyde de zinc formé lors de l'évaporation ou par oxydation de précurseurs contenant du zinc en phase gazeuse à haute température ou avec un rayonnement à haute énergie.

Les procédés en phase gazeuse peuvent être divisés en diverses méthodes.

On a le dépôt chimique de la phase gazeuse impliquant l'oxydation de la forme gazeuse (ou aérosol) du précurseur et le dépôt ultérieur de vapeur de ZnO (largement connu sous le nom de méthodes CVD), phase liquide et phase solide (en fonction de l'état de phase du composant contenant le zinc), la pyrolyse à haute température et au plasma dans laquelle les précurseurs du ZnO sont des composés organométalliques contenant du Zn métallique.

On note aussi une série de procédés généralement connus sous le nom de dépôt physique en phase vapeur (procédés PVD), qui comprennent le dépôt par magnétron radiofréquence, l'épitaxie par faisceau moléculaire et l'ablation au laser, où le ZnO est utilisé directement comme précurseur [6].

L'analyse comparative des méthodes a montré que les méthodes en phase gazeuse permettent de produire du ZnO avec un haut degré de pureté, mais qu'elles consomment beaucoup d'énergie et nécessitent des équipements et des conditions particulières [6].

La formation de ZnO en solution est une méthode de synthèse largement utilisée consistant à faire réagir une solution contenant un sel de zinc (nitrate, acétate, chlorure, etc.) avec une autre contenant un réducteur (hydroxyde de sodium ou potassium ou ammonium / ou nitrate ou carbonate, triéthanolamine, hexaméthylènetétramine, diméthylamineborane, etc.) [32].

Plusieurs méthodes basées sur la solution, telles que la précipitation, méthode solvothermique, hydrothermique, sonochimique, etc. sont utilisées pour la synthèse de nanoparticules de ZnO [33,34].

Parmi ceux-ci, la précipitation dans l'eau comme milieu réactionnel est la technique de préparation la plus simple mais la plus puissante du fait de la modification des paramètres de réaction (type d'agent réducteur, concentrations des réactifs, température de réaction, temps de réaction) les caractéristiques morphologiques (forme, taille, distribution de taille et rapport largeur sur longueur) des nanoparticules peuvent être réglées, caractéristiques qui régissent leurs propriétés optiques et électriques [35].

Pratiquement, une réaction de précipitation a lieu comme suit: lorsque la température de réaction spécifique est atteinte par la solution de précurseur placée dans un bain thermostatique sous agitation continue, la solution d'agent de précipitation est ajoutée.

L'apparition de la couleur blanche est la première preuve de la formation du précipité. Après un temps de réaction spécifique, la poudre blanche est recueillie par centrifugation, lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée sur du papier-filtre à température ambiante [36].

Dans les solutions aqueuses fortement alcalines, la première étape de synthèse consiste en l'hydrolyse du Zn (NO₃)₂ et de la base (KOH ou NaOH) donnant naissance aux ions Zn²⁺ et aux ions OH, qui forment Zn(OH)₂.

En présence d'excès alcalin, Zn(OH)₂ réagit davantage avec les ions OH produisant les complexes [Zn (OH)₄]²⁻, espèces qui se décomposent, en chauffant, en donnant les noyaux de ZnO.

Par des processus successifs de croissance et d'agrégation, on obtient des cristallites de ZnO conduisant finalement à la formation de structures complexes de ZnO [16].

Plusieurs chercheurs ont rapporté que la méthode de synthèse assistée par ultrasons comme un procédé efficace pour le revêtement in situ du ZnO micro ou nanométrique sur divers types de substrats tels que les supports céramiques, les supports polymères, ainsi que les différents types de tissus et de verre [37].

I-1.2.3. Les applications

Le ZnO trouve ces applications dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques [38,39], capteurs [40-42], dégradation photocatalytique de polluants organiques et inorganiques pour le traitement des eaux usées [43-46], cosmétiques, matériaux médicaux [47], applications antimicrobiennes et anticancéreuses [7], le revêtement de textile [48,49] et dans l'emballage alimentaire [50].

I-1.3. Les nanocomposites

I-1.3.1. Historique et définitions

L'idée de la nanotechnologie a été inventée par le physicien Richard Feynman dans son discours historique "il y a beaucoup de place au fond" [9], bien que le terme de nanotechnologie ait été introduit par le professeur Norio Taniguchi de l'Université des sciences de Tokyo.

Les nanoparticules sont spécifiquement considérées comme des clusters (agrégats) d'atomes de la taille de 1-100 nm [11].

Le mot "nanocomposite" est apparu dans un article de la littérature sur les polymères en 1990, décrivant des voitures équipées d'une partie hybride polymère-argile traversant les villes et les champs.

Des nanocomposites d'argile-nylon ont été utilisés pour fabriquer des couvre-courroies de distribution pour une voiture Toyota, c'est le premier exemple commercial de nanocomposites polymères dans les applications automobiles.

Les nanocomposites polymériques ont depuis été utilisés dans diverses applications telles que la catalyse, les matériaux sensibles aux champs pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques, la phase stationnaire pour les séparations chromatographiques, les membranes hybrides semi-perméables à la chaleur et au feu et les films pour l'emballage alimentaire et revêtement [7].

Les matériaux nanocomposites sont une matrice polymère (comme matrice organique) avec des renforcements nanométriques inorganiques: des nanoparticules et des clusters, à au moins une dimension inférieure à 100 nm, répartis de manière aléatoire (une totalité de particules infiniment petites adjacentes sous la forme d'agrégats de forme et de taille indéfinies).

Les nanoparticules dans de tels systèmes servent de phase dispersée alors que la matrice polymère sert de milieu de dispersion [4].

La préparation de matériaux hybrides organiques / inorganiques composés de (co) polymères organiques et de nanoparticules inorganiques est une voie pour combiner les propriétés avantageuses des deux classes de composants en un seul matériau, offrant ainsi des propriétés et des possibilités d'application non présentées séparément par les matériaux hôtes polymères (par exemple, flexibilité, propriétés diélectriques, ductilité et aptitude au traitement) ou les nanoparticules inorganiques seules (par exemple la rigidité et la stabilité) [1,7].

Les propriétés mécaniques, telles que le module d'élasticité, la dureté et la limite d'élasticité en compression, dépendent de la nature, de la fraction volumique et de la taille et de la distribution des particules utilisées [4,6].

Les nanoparticules de métal et d'oxyde métallique présentent des propriétés intéressantes. Des tentatives sont faites continuellement pour en tirer profit dans une multitude d'applications [16].

Cependant, les nanoparticules de métal et d'oxyde métallique manquent de stabilité chimique et de résistance mécanique.

Ils présentent une perte de charge extrêmement élevée et ne conviennent pas pour les systèmes à flux direct. En outre, les nanoparticules ont tendance à s'agréger; ce phénomène réduit leur rapport surface / volume et par conséquent réduit leur efficacité [6,3].

En dispersant de manière appropriée des nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique dans des polymères synthétiques ou naturels, de nombreux inconvénients peuvent être surmontés sans compromettre les propriétés parentales des nanoparticules [51].

En outre, le choix approprié de la matrice polymère avec des groupes fonctionnels spécifiques peut même conduire à l'amélioration des propriétés des nanoparticules [1,6].

La résolution de ces problèmes peut être réalisée également en ajoutant des additifs organiques appropriés, comme les agents tensioactifs [52] ou un revêtement d'une couche inorganique, telle que la silice ou le carbone [53].

Parce qu'ils sont difficiles à laver complètement, les surfactants provoquent inévitablement une contamination des particules affectant les propriétés du matériau et ses applications.

Dans le cas des polymères, deux aspects sont synergiquement combinés: d'abord, en tant qu'agents à surface de recouvrement (surface capping agent), les polymères peuvent exercer une influence sur la morphologie des cristallites par adsorption sélective sur certaines facettes cristallines spécifiques du cristal (pour cette raison, ils peuvent être appelés modificateurs de surface) et, en tant qu'agents complexants, les polymères peuvent contrôler l'étape de croissance des cristallites [16].

Divers types de particules inorganiques ont été utilisés dans des nanocomposites polymères / particules inorganiques comprenant des métaux (par exemple, Al, Fe, Au, et Ag), des oxydes métalliques (par exemple, ZnO, Al₂O₃, CaCO₃ et TiO₂) ou des oxydes non métalliques (par exemple, SiO₂) et d'autres (par exemple, SiC) [7].

La sélection correcte de la nanoparticule dépend des propriétés thermiques, mécaniques et électriques souhaitées des nanocomposites résultants.

Par exemple, les nanoparticules d'Al₂O₃ peuvent être utilisées pour leur conductivité élevée; les particules de carbonate de calcium (CaCO₃) sont choisies en raison de

leur faible coût; et les nanoparticules de carbure de silicium (SiC) sont utilisées en raison de leur dureté et de leur résistance à la corrosion [7].

I-1.3.2. La synthèse

Les méthodes de fabrication de nanocomposite peuvent être subdivisées en trois grands groupes: physique, chimique et physico-chimique.

La division est très conventionnelle et repose principalement sur la méthode de formation des nanoparticules et le caractère de leurs interactions avec la matrice.

Le premier groupe de méthodes (méthode physique) comprend les procédures apparemment dépourvues de toute interaction chimique entre la phase dispersée et le milieu de dispersion.

Les composites de ce type sont rares. Le polymère protecteur est mis en interaction avec des nanoparticules par la méthode physique impliquant par exemple le processus induit par les forces de van der Waals, les interactions dipolaires ou liaisons hydrogène fragiles facilement rompues.

Des méthodes chimiques plus populaires pour la fabrication de nanocomposites sont basées sur des interactions entre les composants du nanocomposite.

La formation de complexes et de chélates avec la participation de groupements fonctionnels des polymères est un facteur critique qui assure le degré d'interaction entre le polymère et les nanoparticules.

Quand il est prouvé ou présumé que la matrice et les nanoparticules interagissent les unes avec les autres, les systèmes sont appelés polymère-immobilisé (polymer-immobilized) [4].

En gros, le processus de synthèse de matériaux hybrides organique-inorganiques implique trois grandes voies: (i) la dispersion des nanoparticules dans des polymères préformés ou disponibles dans le commerce ou même naturel; et (ii) pendant le processus de polymérisation; et (iii) formation de nanoparticules en présence du polymère [1,6].

Ces voies peuvent être classées selon deux procédés in situ et ex situ [6,54,55].

Le procédé de synthèse ex situ peut être obtenu en synthétisant d'abord les nanoparticules inorganiques puis en les dispersant dans une solution de polymère. Cette méthode de synthèse est populaire car elle ne limite pas la nature des nanoparticules et de la matrice du polymère à utiliser.

Cependant, mélanger des polymères et des nanoparticules pour obtenir un matériau inorganique homogène et bien dispersé dans le polymère pose des défis importants. Pour résoudre ces difficultés, une méthode différente, le processus de synthèse in situ, est utilisée.

Dans ce procédé, la phase polymère préformée agit comme un microréacteur et des nanoparticules de métal et d'oxyde métallique sont générées à l'intérieur de la phase polymère à partir d'un précurseur qui est transformé en nanoparticules souhaitées par une série de réactions appropriées.

Le procédé gagne en popularité pour ses avantages technologiques par rapport aux méthodes ex situ, car la taille et la morphologie des particules peuvent être contrôlée relativement facilement.

Une grande variété de nanocomposites hybrides peut être préparée en utilisant le processus in situ [6].

I-1.3.2.1. Le procédé de synthèse ex situ

Le procédé ex situ consiste à piéger physiquement les nanoparticules d'oxydes métalliques ou métalliques dans le réseau de polymères ou de biopolymères. Ce piégeage physique peut se faire par la coulée et l'évaporation de solvant [56].

Une telle encapsulation de nanoparticules aide également à stabiliser les nanoparticules en les empêchant de s'agglomérer et de former des particules plus grosses.

C'est un problème toujours rencontré dans la méthode traditionnelle de formation de nanoparticules, où les nanoparticules sont synthétisées dans une solution en masse (bulk solution).

En général, le procédé de synthèse ex situ consiste à mélanger le sel métallique ou des nanoparticules préformées avec la solution de polymère suivie de la coulée de la suspension sous la forme d'une membrane ou de la réticulation de la suspension pour créer un cadre tridimensionnel.

Le film ou le système est ensuite soumis à une étape d'oxydation / réduction dans laquelle les nanoparticules sont formées à partir du ou des sels précurseurs, suivie de l'évaporation du solvant [6].

Ce procédé de synthèse englobe principalement trois méthodes : la méthode sol-gel, la méthode de polymérisation in situ et la méthode de mélange [7].

(1) Le traitement sol-gel

Le traitement sol-gel de nanoparticules à l'intérieur d'un polymère dissous dans des solutions aqueuses ou non aqueuses entraîne la formation de réseaux interpénétrés entre les fractions inorganiques et organiques à des températures douces; ce réseau améliore la compatibilité entre les constituants et crée une forte interaction interfaciale entre les deux phases.

Ce procédé a été utilisé avec succès pour préparer des nanocomposites avec la silice, l'alumine, l'oxyde de calcium et l'oxyde de titane dans une large gamme de matrices polymériques [7].

Plusieurs stratégies de processus sol-gel peuvent être appliquées pour former des matériaux hybrides.

Un procédé implique la polymérisation de groupes fonctionnels organiques à partir d'un réseau sol-gel préformé; les groupes vinyle ou époxy et les procédés de polymérisation radicalaire ou cationique sont courants [7].

Le mécanisme de gélification ionique (ionic gelation mechanism) a été utilisé pour la préparation du chitosan-PAMAM Dendrimer/Ag Nano-emulsion à pH 5 [57].

(2) La polymérisation in situ

La polymérisation in situ est une méthode dans laquelle les nanoparticules inorganiques sont d'abord dispersées dans un monomère, et le mélange résultant est polymérisé en utilisant une technique similaire à la polymérisation en masse.

La synthèse de nanocomposites de nylon-6 / silice et de nylon-6 / titanate de potassium par la méthode de polymérisation in situ a été rapporté.

La synthèse de nanocomposites polymères transparents contenant des nanoparticules de ZnS en une seule étape via la polymérisation in situ a été également réalisée [7,58].

(3) Le mélange

La méthode la plus classique et la plus simple pour la synthèse de nanocomposites polymères / inorganiques est le mélange direct des nanoparticules dans le polymère. Le mélange peut généralement être effectué par mélange à l'état fondu ou mélange en solution.

La principale difficulté dans le processus de mélange est d'obtenir une dispersion efficace des nanoparticules dans la matrice polymère car elles ont une forte tendance à former des agglomérats [7,58].

Le nanocomposite sericin/TiO₂ a été préparé par la dispersion des nanoparticules de TiO₂ suspendu dans l'eau dans la solution de sericin (une protéine globulaire macromoléculaire hydrosoluble extraite de filaments de soie) [59].

Le polyurethane/ZnO est également préparé par cette méthode [60].

De même, le composite chitosane/TiO₂ a été préparé par la méthode de mélange en solution [61].

Le composite chitosane-nanoparticule d'argent a été préparé par l'ajout de nanoparticules d'Ag dispersé dans l'eau à une solution de chitosane dissous dans l'acide acétique.

Le mélange a été mis sous agitation pendant 2h et des nanoparticules de 27 nm de diamètre ont été générées [62].

Pour les polymères sont difficiles à dissoudre, la méthode de mélange en émulsion ou en suspension est utilisée.

Des particules composites magnétite / polystyrène super-paramagnétiques ont été synthétisées par polymérisation en émulsion avec un fluide magnétique à base d'eau agissant comme phase de dispersion et un solvant organique et du styrène jouant le rôle de phase continue [7,58].

Une émulsion basée sur les monomères d'acrylate, de chitosan et de polyéthylène glycol (PEG) a été préparé comme agent d'ennoblissement textile [63].

I-1.3.2.2. Le procédé de synthèse in situ

Une méthode simple et efficace pour incorporer des nanoparticules inorganiques dans des matrices polymères consiste à effectuer une croissance in situ à l'intérieur de la matrice polymère.

Dans ce procédé, les particules sont générées à partir de leurs précurseurs de particules respectives en présence de la matrice polymère.

L'incorporation de précurseurs dans la matrice polymère est habituellement réalisée à partir des phases gazeuses ou liquides, mais il est possible, quoiqu'inhabituel, de mélanger les composants dans la phase solide.

Cette étape est suivie de l'élimination des produits chimiques indésirables (non liés). Diverses voies, y compris les réductions chimiques, les photoréductions et les décompositions thermiques, peuvent être utilisées pour la synthèse in situ des nanocomposites.

Il a été démontré que la synthèse in situ des nanoparticules dans une matrice polymère améliore les interactions interfaciales, y compris celles qui sont pilotées électroniquement entre les nanoparticules et la matrice polymère [7].

Les paramètres qui contrôlent la nature des nanocomposites sont (i) la nature du polymère fonctionnel, (ii) le type de précurseur de nanoparticule, (iii) la réaction qui forme les nanoparticules, et (iv) la composition du métal et nanoparticules d'oxyde métallique.

Dans ce procédé, les polymères servent de nano-réacteurs et fournissent un milieu confiné pour la synthèse; de plus, ils stabilisent et isolent les nanoparticules synthétisées empêchant leur agrégation [6].

Une autre approche consiste en la formation simultanée à la fois de la matrice polymérique et des nanoparticules, et elle est considérée comme une méthodologie prometteuse pour la synthèse de nanocomposites polymères/inorganiques.

Dans cette approche, les précurseurs des nanoparticules sont dispersés dans des monomères polymérisables, et la matrice polymère est créée simultanément pendant la génération des nanoparticules [7].

Bien que les limites entre les différents processus de synthèse soient très étroites, le processus in situ peut être subdivisé en deux groupes: (i) la sorption suivie d'une réaction redox et / ou de précipitation, et (ii) l'imprégnation suivie de précipitation et / ou réaction redox [6].

(1) La sorption suivie d'une réaction redox et / ou une précipitation in situ

Dans ce procédé, l'ion métallique ou le précurseur de métal est tout d'abord adsorbé sur l'hôte polymérique, suivi d'un changement de l'état de valence de l'ion métallique (réduction / oxydation) ou d'une précipitation in situ.

L'immobilisation de nanoparticules de métal implique deux étapes: d'abord, la sorption de l'ion métallique ou d'un précurseur de métal à l'intérieur du polymère, et ensuite réduction de l'ion métallique ou du précurseur métallique par un agent réducteur approprié.

Pour la dispersion des nanoparticules d'oxyde métallique et métallique dans la matrice fonctionnalisée utilisant la méthode in situ, le procédé peut être répété

plusieurs fois pour disperser plus de nanoparticules dans les micropores du matériau hôte lors de la méthode de synthèse in situ [6].

Parmi les polymères, les biopolymères tels que les polysaccharides (gélatine, amidon, gomme arabique, alginate de sodium ou chitosane) sont particulièrement intéressants dans la synthèse de ZnO [1,64].

Comme modifiants de surface, leurs chaînes contiennent un grand nombre de groupements fonctionnels qui sont en mesure de lier par liaison de coordination les ions métalliques conduisant à une dispersion homogène des cations dans le polysaccharide.

Dans le cas de la synthèse de ZnO par réaction de précipitation, lorsqu'un agent de précipitation est ajouté, les positions occupées par le métal deviennent des sites naissants de la nucléation et la croissance initiale des cristallites qui vont agréger et enfin former les nanoparticules.

De cette manière, la matrice polysaccharides contenant ces sites de liaison fournissent un effet de limitation de taille pour les particules de ZnO [16,65].

La méthode sonochimique [66] et sonoélectrochimique [67] sont, parmi d'autres, utilisés dans ce contexte.

Les composites chitosane-ZnO ont été préparés par la méthode de précipitation.

Le chitosane utilisé était de 180 kDa avec un degré de désacétylation de 90%.

Les résultats ont montré que l'introduction de nanoparticules de ZnO dans le chitosane a diminué la cristallinité du chitosane et des nanoparticules de taille de 23.5 nm ont été générées.

Le traitement de tissu de coton a été entretenu par la réticulation du nanocomposite dissous dans une solution acide (acide acétique 2% v/v), en utilisant un agent de réticulation (acrylonitrile), et ceci par la méthode d'immersion suivie par une pression du tissu entre deux rouleaux.

L'activité antibactérienne du textile traité par le chitosane seul et par le nanocomposite a été testée.

Elle a été trouvée plus prononcée sur les bactéries à Gram positif que les bactéries à Gram négative.

L'activité antibactérienne a augmenté considérablement avec l'incorporation du ZnO dans la matrice de chitosane.

Cela indique que la charge positive sur les groupements amines du chitosane a été renforcée [68].

(2) Imprégnation suivie d'une précipitation et / ou d'une réaction redox

Ce procédé est similaire au précédent avec une différence que l'incorporation de l'ion métallique ou du précurseur métallique n'implique aucune interaction chimique entre les groupes fonctionnels du polymère, les ions métalliques ou le précurseur métallique.

Deux variations majeures peuvent avoir lieu avant l'étape finale commune dans laquelle le métal ou l'oxyde de métal est immobilisé par une réaction redox ou une précipitation chimique sur la matrice polymérique.

Ce sont: (a) le trempage du polymère de support avec un métal ou un précurseur d'oxyde métallique, sans réaction chimique entre le support et le métal, et (b)

mélange du polymère (support) à l'état liquide (dissous) avec le précurseur métallique [6].

Dans de nombreux cas, des billes de biopolymère (beads) ont été imprégnées dans des solutions contenant un précurseur chimique et séchées pour produire des nanocomposites.

Des billes de chitosane ont été mélangé avec du tétraéthoxysilane (précurseur de SiO₂) pour initier une hydrolyse et une condensation de silice par addition de fluorure de sodium.

Les microsphères ont finalement été séchées dans des conditions de CO₂ supercritique.

Des billes de chitosane ont été également imprégnés avec un précurseur d'oxyde de titane dans un solvant d'isopropanol; après réaction, les matériaux hybrides ont été rincés avec le même solvant et enfin séchés dans des conditions de CO₂ supercritique.

Ces nanocomposites trouvent une utilisation étendue en tant que catalyseurs.

Une autre étude s'est consacrée à comparer la procédure d'encapsulation et la procédure d'imprégnation pour l'immobilisation de la zéolite dans le chitosane.

Des particules magnétiques Fe₃O₄ supportées par le chitosane ont été synthétisées. Lorsque le chitosane a été réticulé avec du tripolyphosphate, il a été mis en contact avec une solution de précurseur de Fe (II) contenant de l'ammonium ferreux sous atmosphère contrôlée (99,5% d'azote, 0,5% d'oxygène) pour gérer soigneusement la formation de nanoparticules de Fe₃O₄ sur la matrice du biopolymère [6].

Reste à signaler que les méthodes de synthèse des nanocomposites sont classées différemment dans d'autres références suivant le protocole de synthèse [55,69,70].

Ces travaux regroupent les méthodes de mélanges (fondu et solution) et la méthode sol-gel dans le processus ex situ, tandis que les méthodes de polymérisation en solution et en émulsion, polymérisation par greffage (graft polymerization) et polymérisation radicalaire avec transfert atomique (atom transfer radical polymerization) sont classées dans le processus in situ.

I-1.4. Le nanocomposite chitosane-ZnO

I-1.4.1. Le chitosane : propriétés et applications

La chitine, un polymère formé d'une répétition d'unités de N-acétyl-D-glucosamine, est un polymère peu coûteux, le plus abondant dans les milieux marins et le deuxième plus abondant dans la nature, après la cellulose.

On estime qu'environ 200 milliards de tonnes de chitine (au moins 100 milliards dans les océans) sont produites chaque année par les invertébrés tels que les nématodes, les mollusques, les arthropodes, les crustacés, les insectes, mais aussi par des champignons et des algues [71].

La chitine est un polymère possédant des propriétés biomécaniques uniques.

Elle est totalement insoluble dans l'eau et joue un rôle important dans les cycles du carbone et de l'azote et comme source d'énergie, en particulier dans la biosphère marine [71].

La carapace des crustacés est un nanocomposite biologique, constituée d'une matrice organique (chitine cristalline (~11%)), de protéines non cristallines (~49%), de biominéraux (calcite, phosphate (~36%),) et autres sels de lipides (~4%) [72].

La chitine a été découverte par Henry Braconnot, directeur du jardin botanique de France en 1811 [73].

Il a observé une matière dans des champignons qui ne se dissolvaient pas dans l'acide sulfurique.

Braconnot l'a nommé « la fungine » [74], puis chitine (du mot grec khiton) en 1821 [64].

À la fin des années 1830, elle a été isolée des insectes.

En 1859, le chitosane, un dérivé de la chitine, a été produit [74].

Cependant, en raison de la complexité de la molécule et de la difficulté de sa synthèse, l'application de ce polymère a été limitée pendant de nombreuses années. En 1977, la première conférence internationale sur la chitine et le chitosane (ICCC) a réuni des scientifiques travaillant sur les aspects biologiques et chimiques de ces polymères.

Depuis lors, un intérêt majeur a été suscité sur le chitosane [75].

Le chitosane, dérivé de la chitine, est obtenu en éliminant suffisamment de groupements acétyle ($\text{CH}_3\text{-CO}$) pour que la molécule soit soluble dans la plupart des acides dilués. Ce processus, appelé désacétylation, engendre des groupements amines (NH_2) et donne au chitosane une caractéristique cationique en solutions acides (*figure I-4*) [75].

Ceci est particulièrement intéressant dans un environnement acide dans lequel la majorité des polysaccharides sont généralement neutres ou chargés négativement [76].

Différentes méthodes ont été utilisées pour la désacétylation de la chitine et la production de chitosane.

La première méthode consistait à utiliser du NaOH (50% m/m) sous des températures de 100-120 °C.

L'application de températures plus basses et de quantité réduite de NaOH est également rapportée dans différentes études.

L'utilisation de diluants miscibles à l'eau, tels que l'acétone et le tributylammonium (TBA), comme milieu réactionnel est une autre approche pour une distribution uniforme de NaOH dans tout le milieu réactionnel et donc la désacétylation de la chitine.

La désacétylation de la chitine peut également être réalisée par la méthode enzymatique avec les enzymes chitine désacétylases extraits de *Colletotrichum lindemuthianum* et de *Mucor rouxii* [75].

Les caractéristiques les plus importantes du chitosane sont son poids moléculaire (PM) et son degré de désacétylation (DD).

Ces deux caractéristiques gèrent d'une façon remarquable les propriétés et les domaines d'application du chitosane [76].

Ces derniers temps, le chitosane et ses dérivés ont acquis une forte position sur le marché et reçoivent actuellement beaucoup d'attention surtout pour des applications médicales et pharmaceutiques [71], ainsi que dans plusieurs domaines tel

l'agriculture, l'alimentation, la médecine, la cosmétologie, le textile et le traitement des eaux usées [76].

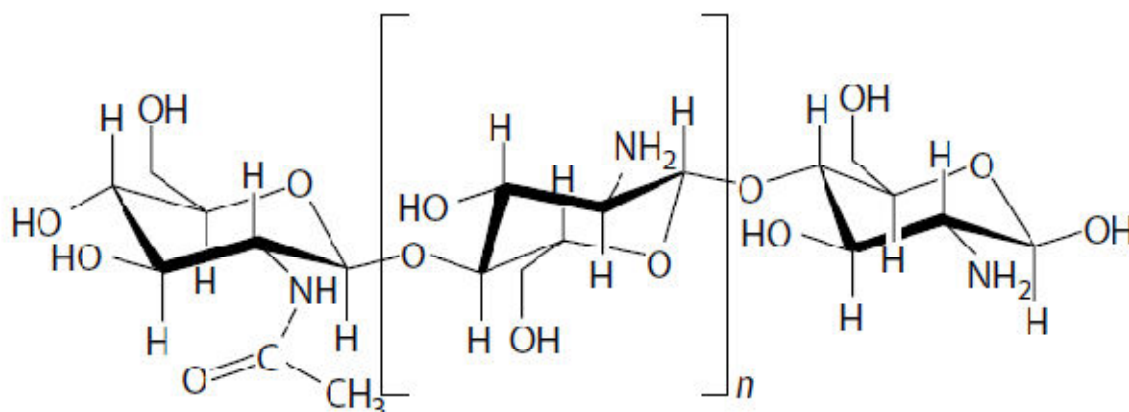


Figure I-4. La structure chimique du chitosane [75].

Ils possèdent une grande variété d'activités biologiques telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité et la non toxicité.

Ils sont antitumoraux, hémostatiques, hypocholestérolémiques, avec des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes, et des effets nutritionnels [71,76].

I-1.4.2. Les propriétés

Récemment, le ZnO et les polysaccharides naturels ont reçu de plus en plus d'attention en tant que composants intéressants pour la conception de nanomatériaux fonctionnels complexes.

Les éléments-clés étant leur haute occurrence et leur faible coût.

La cristallisation de ZnO à médiation polysaccharidique consiste en l'addition de polysaccharide lors de la synthèse des nanostructures de ZnO.

De cette manière, un changement dramatique de la morphologie et de la taille des particules semi-conductrices induit des modifications de leurs propriétés [16].

Nous présentons ci-après les principales propriétés de ce nanocomposite.

I-1.4.2.1. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques utiles pour les applications des nanocomposites, y compris l'absorption de lumière (UV et visible), la photoluminescence, l'indice de réfraction extrême et le dichroïsme, ont fait des nanocomposites une classe importante de matériaux fonctionnels pendant des siècles.

Les propriétés optiques de ces nanocomposites dépendent de la taille et de la distribution spatiale des particules inorganiques dans la matrice polymère [7,55].

Dans le ZnO, la structure électronique de bande de l'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$ tandis que celle du zinc est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Les états liants 2p de l'oxygène forment la bande de valence (BV) et les états 4s du zinc contribuent fortement aux états les plus bas de la bande de conduction (BC).

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (c'est-à-dire que dans sa structure de bande, il y a un alignement du bas de la bande de conduction avec le haut de la bande de valence) où la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV.

Cette énergie nommée le « gap », correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Cette énergie confère au ZnO une large absorption dans le visible.

Quand aux propriétés de photoluminescence (PL), la structure wurtzitique des nanoparticules de ZnO a en général deux bandes d'émission de photoluminescence (PL).

L'un est centré dans la région Ultra-Violet (UV), l'autre est centré sur la région visible des spectres PL.

L'émission d'UV est une émission de bord de bande résultante de la recombinaison des excitons (recombinaison exciton-exciton).

Nous rappelons qu'un exciton est une quasi-particule décrivant l'état excité d'un solide, il peut être considéré comme un état lié entre un électron et une lacune (un trou).

La cause de la bande d'émission d'UV est bien connue et elle est liée à la recombinaison radiative de l'électron de conduction avec le trou de la bande de valence, et en raison de leur implication avec l'énergie de gap.

Cette émission est dépendante de la taille de ZnO due à l'effet du confinement quantique [77].

L'origine de l'émission visible des nanoparticules de ZnO est assez compliquée et n'est pas encore bien comprise.

L'émission visible est considérée comme due à une émission induite par certains défauts.

De nombreux défauts ont été proposés pour être responsables de cette émission, tels que les vacances de zinc (Vzn), les vacances d'oxygène (Vo), le zinc interstitiel (Zni) et l'oxygène interstitiel (Oi).

Parmi eux, les vacances en oxygène sont considérées comme responsables de l'émission visible [78].

Le trou de la bande de valence peut être piégé par divers états de surface et par le tunnel de retour dans la vacance d'oxygène qui contiennent un électron (Vo*).

Ce piégeage se traduit par la formation d'un centre de recombinaison (Vo**).

L'émission visible aura lieu en raison de la recombinaison d'un électron faiblement piégé avec un trou profondément emprisonné au centre de Vo**.

Il est bien connu que les nanoparticules de ZnO peuvent montrer différentes couleurs luminescentes à savoir bleu, vert, jaune et rouge dans les spectres PL en dépendance du dopage, de la longueur d'onde d'excitation, de la morphologie et des méthodes de synthèse et de divers défauts complexes [79].

I-1.4.2.2. Les propriétés optoélectroniques

Depuis le début des années 1980, le domaine de l'optique intégrée et de l'optoélectronique connaît une croissance très rapide.

Aujourd'hui, les technologies optiques sont largement utilisées dans un large éventail d'application telles que les télécommunications, les systèmes médicaux et de sécurité.

La recherche de performances supérieures, de coûts réduits et de fonctionnalités complexes a été la principale motivation.

Les matériaux inorganiques en général et les semi-conducteurs en particulier jouent un rôle clé dans ces développements [80].

L'optoélectronique est l'étude des dispositifs qui interagissent avec de la lumière.

Ces dispositifs transforment la lumière en électricité et vice-versa.

Leur fonctionnement est basé sur l'interaction microscopique des photons et des électrons.

Le processus microscopique de base dans tous les dispositifs optoélectroniques est l'absorption ou la génération d'un photon par un électron.

La génération de photons peut se produire spontanément ou peut être déclenchée par un autre photon.

Nous distinguons les trois processus clés suivants et les types de dispositifs correspondants [81]:

1. Absorption de photons dans les photodétecteurs (conversion du signal optique en un signal électrique).

Un électron de la bande de valence absorbe un photon et passe vers la bande de conduction, entraînant l'apparition d'un trou dans la bande de valence ou création d'une paire électron-trou ou un exciton (**figure I-5-a**);

2. Emission spontanée de photons dans les diodes émettrices de lumière (conversion du signal électrique en un signal optique).

L'électron excité de la bande de conduction retourne vers la bande de valence et se recombine avec le trou (**figure I-5-b**), dans le cas où l'énergie cédée par l'électron est de type radiatif;

3. Emission de photons stimulée dans les diodes laser. L'électron excité retourne vers la bande de valence et se recombine avec un trou (**figure I-5-c**).

Cette émission est déclenchée par un photon incident identique au photon émis, en longueur d'onde et en phase.

Ce processus est appelé recombinaison porteuse stimulée [80].

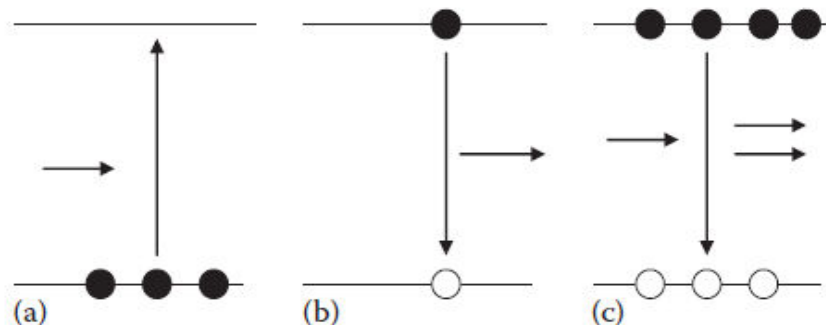


Figure I-5. Mécanisme de l'absorption (a), émission spontanée (b) et émission stimulée (c) d'un photon par un semi-conducteur [80].

I-1.4.2.3. Les propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont les propriétés du matériau qui changent avec la température.

Ils peuvent être étudiés par des techniques d'analyse thermique comprenant DSC, TGA, DTA, TMA, DMA / DMTA, et l'analyse thermique diélectrique.

L'incorporation de particules inorganiques nanométriques dans la matrice polymère peut améliorer la stabilité thermique en agissant comme un isolant thermique supérieur et comme une barrière de transfert de masse aux produits volatils générés pendant la décomposition [7,55].

Ces propriétés ont qualifiés le nanocomposites à base de chitosane à des applications dans le domaine de retardateurs de flamme (flame retardant) [82,83].

I-1.4.2.4. Les propriétés antibactériennes

Les micro-organismes ou microbes sont des organismes microscopiques qui sont généralement trop petit à voir à l'œil nu. Les microbes sont très divers: ils comprennent une variété de micro-organismes comme les bactéries, les champignons, les algues et les virus [84].

Par définition, un agent antibactérien est un composé qui a la capacité de tuer ou d'inhiber la croissance des bactéries, dans la plupart des cas en bloquant le métabolisme et en modifiant la synthèse de substances utiles pour les activités cellulaires [85].

L'activité antibactérienne peut être mise dans une fourchette allant de la plus faible à la plus forte, et donc ralentir et arrêter la croissance de micro-organismes (biostatiques), ou tuer un certain pourcentage de micro-organismes (biocide) au fil du temps ou en un temps très court (<10min) [86].

L'agent antimicrobien fonctionne soit par la libération lente de l'ingrédient actif, soit par un contact de surface avec les microbes.

Les agents antimicrobiens tuent les micro-organismes ou inhibent leur croissance en interférant avec le mécanisme nécessaire de la cellule bactérienne, en provoquant par exemple:

- * Altération des parois cellulaires.
- * Inhibition de la synthèse de la paroi cellulaire.
- * Modification de la perméabilité de la paroi cellulaire.
- * Inhibition de la synthèse des protéines et de l'acide nucléique.
- * Inhibition de l'action des enzymes [84].

Il a été constaté que le chitosane pouvait fournir une destruction positive de micro-organismes, y compris des champignons, des bactéries et même des virus.

Le chitosane est plus efficace pour tuer les champignons et les algues que les bactéries. Son activité antimicrobienne est liée à divers facteurs.

Certes, le degré de désacétylation, la concentration en solution et le pH du milieu influencent tous l'activité antibactérienne du chitosane [86].

Les avantages de l'utilisation du chitosane comme agent antibactérien incluent le fait qu'il n'est pas allergène, biodégradable et favorise la cicatrisation [87].

Cependant, le chitosane a également besoin de quelques heures à quelques jours pour démontrer une réduction significative des bactéries difficiles [86].

D'autres études ont indiqué que le chitosane a une activité antibactérienne plus forte contre les bactéries à Gram-positives que les bactéries à Gram-négatives [74].

De leur part les nanoparticules d'oxyde de zinc sont employées comme agent antibactérien [48,49].

Les nanostructures de ZnO sont un excellent exemple de nanomatériaux d'oxyde métallique développé pour un large éventail de nouveaux usages industriels et biomédicaux en raison de leur grande surface et de leur caractère antibactérien qui leur confèrent plusieurs propriétés intéressantes [88].

Afin de dépasser les inconvénients que pose le chitosane, des modifications ont été apportées au chitosane par son renforcement avec des nanostructures d'oxyde de zinc [89-93].

I-1.4.2.5. Les propriétés anti-UV

La lumière du soleil est la source de toute vie sur terre. Son spectre s'étend d'environ 290 nm à 3000 nm au niveau de la mer.

De faibles doses de rayonnement solaire ultraviolet (UV) sont bénéfiques pour les humains, mais une exposition excessive aux rayons UV peut entraîner des dommages cutanés tels que des coups de soleil, le vieillissement prématuré de la peau, des allergies et même des cancers de la peau [84,94].

Comme la lumière visible, le rayonnement ultraviolet (UV) est un segment du spectre électromagnétique, avec une longueur d'onde allant de 100 à 400 nm, et se subdivise classiquement en trois zones: UV-A (320 à 400 nm), UV-B (290 320 nm) et UV-C (100 à 290 nm) [13, 95].

UV-C est totalement absorbé par l'atmosphère et n'atteint pas la terre. L'UV-A provoque peu de réaction visible sur la peau, mais il a été démontré qu'il diminue la réponse immunologique des cellules de la peau.

UV-B est la gamme de rayonnement UV la plus responsable du développement des cancers de la peau.

Reconnaissant ces faits, il est clairement très important de protéger la peau (et les yeux) des quantités excessives de rayonnement UV.

Cela peut être fait en utilisant des lotions de protection solaire, des chapeaux et des lunettes de soleil ou en portant des vêtements de protection (anti-UV).

Le degré de protection qu'offre une certaine crème solaire ou un certain vêtement contre les effets négatifs de la lumière solaire est communément décrit en termes d'un «facteur de protection solaire» (FPS) ou «sun protection factor» (SPF) [13].

Le «facteur de protection contre les ultraviolets» (PFU) ou «Ultraviolet protection factor» (UPF) est le terme scientifique utilisé pour indiquer la quantité de protection contre les ultraviolets (UV) fournie à la peau par le tissu [94].

Plus la valeur d'UPF est élevée, plus la personne porteuse du tissu peut rester longtemps au soleil jusqu'à ce que la zone de la peau sous le tissu devienne rouge [84].

Les UPF sont classées comme indiqué dans le **tableau I-1**.

Ici, on voit que l'objectif est d'atteindre des facteurs entre 30 et 50 ou plus.

Les textiles dont l'UPF est inférieure à 15 ne sont pas classés [84].

Les oxydes métalliques tels que le ZnO en tant qu'agent bloquant les UV sont plus stables que les agents organiques bloquant les UV.

Par conséquent, le nano-ZnO améliorera la propriété de blocage des UV en raison de sa surface accrue et de son absorption intense dans la région des UV [84].

De sa part, le chitosane modifié par la fonction aldéhyde a montré une valeur UPF de 39 [96].

Le nanocomposite carboxyméthyl chitosane-ZnO a été employé comme agent anti-UV durable avec un UPF de 50+ [24].

Tableau I-1. Classification des textiles par UPF [95-84].

La gamme UPF	Classification de protection	Transmittance du rayonnement UV (%)	Etiquetage UPF
15-24	Bonne	6.7-4.2	15, 20
25-39	Très bonne	4.1-2.6	25, 30, 35
40-50, 50+	excellente	<2.5	40, 45, 50, 50+

I-1.4.3. La synthèse

Les biopolymères tels que le chitosane ont été largement utilisés comme matériau hôte pour la synthèse ex situ de nanocomposites contenant le ZnO.

Comme le processus de capture d'ions métalliques implique la soumission de la solution à pH acide où le chitosane a tendance à devenir soluble, il est important de contrôler la réticulation jusqu'au degré souhaité avant une telle étape.

Les agents réducteurs utilisés pour la réduction sont le formiate de sodium, l'hydrazine, le borohydrure de sodium, l'hydrogène gazeux et autres [6].

La technique ultrason a été utilisé dans la désacétylation de la chitine (préparation du chitosane) [98]. Un résultat pertinent a été réalisé par S. Anandhavelu *et al.* [99] dans l'obtention du nanocomposite chitosane-ZnO lors de la désacétylation de la chitine.

L'analyse de la littérature indique que lors de la synthèse de composites à base de polymère contenant du ZnO nanométrique et microstructuré, Le chitosane est trouvé comme le polymère de choix qui remplit le rôle de:

- 1) régulateur de la croissance des nanocristaux ZnO qui affecte leur vitesse de formation dans une direction spécifique, permettant de produire des ZnO nanométriques et microstructurées de formes et de tailles diverses,
- 2) Un substrat (support) sur lequel sont déposées les particules de ZnO,
- 3) Une matrice neutre dans laquelle le composant actif du composite (ZnO) est dispersé,
- 4) Une matrice actif qui affecte les propriétés du ZnO (par exemple, photoélectrique).
- 5) Protège la surface de ZnO contre l'action de substances agressives susceptibles d'altérer les propriétés du ZnO [97].

Les groupements hydroxyles et amines présentés dans le chitosane sont considérés comme les sites réactifs pour la complexation des ions zinc.

A travers ces interactions, les ions métalliques relient une ou plusieurs chaînes polymères comme un pont.

Les liaisons hydrogène (inter et intra-moléculaires) entre les chaînes de polymères conduisent à la formation de petites structures de ZnO de plusieurs formes (fleur d'édelweiss uniforme par exemple) (**figure I-6**) [16].

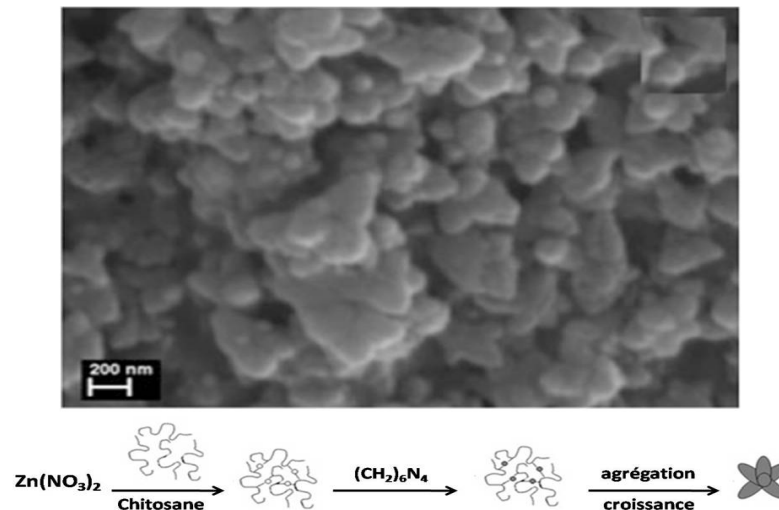


Figure I-6. Image MEB et illustration schématique de la formation possible de nanostructures de ZnO de morphologie de fleur d'édelweiss uniforme à partir de Zn(NO₃)₂ et (CH₂)₆N₄ en présence du chitosane [16].

Le **tableau I-2**, en dessous, présente une synthèse bibliographique des principales méthodes de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO.

I-1.4.4. Les applications

Le nanocomposite chitosane-ZnO est l'un des produits qui continue à attirer plus d'attention dans divers domaines d'applications.

Nous exposons ci-après quelques unes.

Tableau-2. Les principales méthodes de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO.

processus de la synthèse	agent stabilisateur	Protocole expérimental	Méthode de synthèse	applications	reference
Ex situ	Avec et sans stabilisateurs (amidon et glycérol)	Dissoudre le ZnO dans une solution acide avant d'ajouter le chitosane et l'agent stabilisateur	Méthode nano spray dryer et la méthode de précipitation	test antibactérien et antibiofilme	[100]
Ex situ	/	Le mélange de solution de chitosane et ZnO est agiter pour 24 h à 700 rpm, centrifuger, filtré et laver avant d'être calciné à 540 C pour 7 h	Méthode sol-gel	Test antibactérien et photocatalyse	[101]
Ex situ	/	Dissoudre le chitosane dans une solution acide avant d'ajouter le ZnO	Méthode sol-gel	Etude des propriétés mécaniques du film chitosane-ZnO	[102]
Ex situ	/	Dissoudre le ZnO dans une solution acide avant d'ajouter le chitosane. Le mélange est irradié par ultrason pour 30min, suivie d'ajustement du pH à 10 avant d'être chauffé à 60°C pendant 3h	sonochimique	séparation et préconcentration de traces de méthylorange à partir d'échantillons d'eau.	[103, 104]
In situ (lors de la désacétylation de la chitine)	/	Utilisation d'un mélange de ZnCl ₂ et de NaOH ayant les proportions de (15%, 30%), (15%, 45%) et (15%, 60%) pour la désacétylation de la chitine à 70 °C pendant 2 h	précipitation	Synthèse et caractérisation	[99]

In situ (chlorure de zinc dissous dans l'eau)		Chauffage du mélange de solution acide de chitosane et celle du précurseur de Zn ²⁺ (chlorure de zinc dissous dans l'eau) pendant 1h à 80 °C	précipitation	Test antibactérien	[92]
Ex situ	/	Dissoudre le ZnO dans une solution acide avant d'ajouter le chitosane. Le mélange est irradié par ultrason pour 30min, suivie d'ajustement du pH à 10 avant d'être chauffé à T entre 40 et 80°C pendant 3h	sonochimique	Fonctionnalisation antibacterienne et anti-UV ex-situ de tissu en coton	[105]
Ex situ	/	Dissoudre le chitosane dans une solution acide avant d'ajouter la poudre de ZnO. Le mélange est agité pendant 24h	Méthode sol-gel	adsorption de colorant	[106]
In situ (nitrate de zinc dissous dans l'eau)		Chauffage du mélange de solution acide de chitosane et celle du précurseur de Zn ²⁺ (nitrate de zinc dissous dans l'eau) pendant 45min à 80 °C, suivie de l'ajout de solution de soude, réaction pour 24h suivie d'un séchage à 100 °C pour 2h	La méthode de précipitation	Traitement de textile par la méthode de foulardage en employant un agent de réticulation	[68]

I-1.4.4.1. Applications électroanalytiques et électrocatalytiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique ont révélé que les nanostructures de chitosane-ZnO préparées par précipitation chimique et recuites à 300 et 600 °C ont une meilleure conductivité électrique [107].

Cela fait des nanocomposites chitosane-ZnO des candidats très intéressants pour les applications électroanalytiques et électrocatalytiques.

Les électrodes modifiées à base du nanocomposite chitosane-ZnO et ses dérivés sont très utilisées récemment pour des applications électroanalytiques et électrocatalytiques.

Une électrode modifiée avec un nanocomposite à base d'oxyde de graphène réduit/chitosan/Au/ZnO a été utilisée comme capteur pour la détermination sélective et sensible du Losartan (LOS) : un nouveau médicament oral efficace contre l'hypertension artérielle.

Une limite de détection de 0,073 µM sur la plage linéaire dynamique de 0,5µM à 18,0 µM est obtenue.

En outre, l'oxydation électrochimique de LOS a été bien entretenue dans les formulations pharmaceutiques [108].

Un biocapteur (biosensor) à base d'électrode en pâte de carbone modifiée par le nanocomposite chitosane-ZnO/Polypyrrole a été développé pour des applications électroanalytiques.

Une méthode de polarisation cyclique a permis de mesurer avec succès le médicament chlorhydrate d'isoxsuprine.

L'électrode modifiée au nanocomposite a montré une grande amélioration du courant de crête par rapport à l'électrode simple [109].

L'activité photocatalytique de la membrane chitosane incrustée de nanocomposites ZnO/CuO est testée contre le colorant Fast Green (FCF), couramment utilisé dans les applications de cytologie et d'histologie.

Lorsque l'irradiation aux rayons UV était utilisée comme source d'irradiation, les pourcentages de photodégradation des FCF étaient de 71,45 % et 91,21 % en utilisant les membranes chitosane-ZnO et chitosane-ZnO/CuO, respectivement.

Ces résultats indiquent que le meilleur système photocatalytique pour la dégradation du colorant FCF était la membrane chitosane-ZnO/CuO en combinaison avec l'irradiation par rayons UV [110].

I-1.4.4.2. Applications comme film d'emballage actif

L'un des principaux domaines de recherche des industries alimentaires s'est concentré sur le développement de nouvelles techniques d'emballage qui améliore la vie post-récolte des aliments frais en fonction de leur interaction avec l'emballage. Cette technique dite « emballage actif » est défini comme l'incorporation d'un système ou de matériaux actifs dans un film d'emballage ou un contenant pour maintenir la qualité ou l'allongement de la durée de conservation des produits alimentaires [111].

Un revêtement du nanocomposite chitosane-oxyde de zinc (ZnO) sur des films de polyéthylène (PE) a été utilisé pour des applications d'emballage alimentaire actives afin de prolonger la durée de conservation des produits alimentaires.

Les résultats suggèrent que le revêtement PE avec le nanocomposite chitosane-ZnO est une technique prometteuse pour améliorer les propriétés antimicrobiennes des films [112].

I-1.4.4.3. Applications pour l'élimination de colorants

Les colorants synthétiques sont de plus en plus utilisés pour des applications industrielles, en particulier dans l'industrie textile, ce qui entraîne une pollution grave de l'eau due au rejet de colorants non utilisés dans les plans d'eau.

Les composites hybrides de chitosane-ZnO-oxyde de graphène ont été préparés à l'aide d'une stratégie chimique en une seule étape (one-pot), et leurs caractéristiques d'adsorption des colorants sont démontrées.

Le bleu de méthylène et le complexe de chrome ont été étudiés comme modèles polluants [113].

Le nanocomposite chitosane-ZnO préparé par la technique de chauffage par micro-ondes sous 800 W pendant 10 min a été utilisé pour l'élimination du colorant bleu de méthylène.

La modification du chitosane par les nanoparticules de ZnO a amélioré l'élimination du colorant de 81% à 96,7% [114].

La viabilité des films à base de nanocomposite chitosan/poly (alcool vinylique)/ZnO s'est révélée meilleure que celle des films à base de chitosan natif et de PVA pour l'élimination du colorant Noir Acide 1 (Acid Black1 ou AB 1) [115].

I-1.4.4.4. Applications optoélectroniques

Les composants optoélectroniques sont fabriqués à partir d'une large gamme de matériaux.

La sélection des matériaux repose sur un certain nombre de facteurs, notamment les propriétés optiques (indice de réfraction, propriétés d'absorption et d'émission), les propriétés électriques (mobilité et conductivité), la stabilité et les compatibilités des procédés.

Les diodes électroluminescentes (DEL) et les lasers nécessitent des matériaux ayant une grande efficacité d'émission radiative et un gain élevé, tandis que les détecteurs nécessitent une absorption aux longueurs d'onde souhaitées.

Sur la base de ces exigences, les matériaux optoélectroniques sont divisés en trois grandes catégories : organiques, inorganiques et hybrides.

Les nanostructures de ZnO offrent des composants fonctionnels utiles pour diverses nanostructures LED.

Récemment, les réseaux de nanostructures ZnO verticaux ont été largement utilisés comme éléments actifs pour l'émission de lumière ou le laser dans les dispositifs nanophotoniques et comme éléments passifs pour améliorer l'extraction de la lumière des LED à couche mince conventionnelle [116].

Des composites et des nanocomposites à base de nanostructures de ZnO ont été synthétisés et étudiés pour leurs propriétés optoélectroniques.

Des nanocomposites à base de 2-aminothiophénol et 2-thiophène carboxaldéhyde comme ligand ont été étudiés pour leur utilisation pour la fabrication de LED, de cellules solaires, de lasers et de détecteurs [117].

Les nanocomposites polymère-inorganique ont été étroitement liés à la conception de dispositifs électroniques et optoélectroniques avancés.

L'échelle dimensionnelle pour les appareils électroniques est maintenant entrée dans la nano-gamme [7-55].

Le nanocomposite chitosane-ZnO:Na synthétisée par la méthode simple de précipitation à la température ambiante est proposé pour des applications comme dispositif optoélectronique.

Il a montré une émission jaune intense sous une excitation à 350 nm [118].

Un nanocomposite hybride fluorescent de nanosphères creuses du chitosane-ZnO, préparé par la croissance in situ de nanosphères creuses de ZnO d'une dimension inférieure à 5 nm à travers la matrice de chitosane, devrait être utilisé comme dispositif de marquage biologique fluorescent [119].

Les nanocomposites chitosane-ZnO ont été également synthétisés comme des marqueurs luminescents pour les matériaux cellulosiques. Ils peuvent être utilisés comme dispositif d'imprimé sécurisé [120].

I-1.4.4.5. Applications à la fonctionnalisation de textile

La fonctionnalisation est l'apport de propriétés supplémentaires au textile.

Les fonctions recherchées sont soit des fonctions pour améliorer le confort (contrôle de l'odeur, thermorégulant, antistatique ...), soit des fonctions pour faciliter son emploi ou son entretien (antitache, antistatique, défroissabilité, séchage rapide, imperméable ...) et soit des fonctions de sécurité et de santé, pour répondre à de nouvelles réglementations (protection contre la chaleur et la flamme, le risque chimique, les UV (cancers de la peau), les acariens (allergies), antimoustiques, antibactérien ...) [84].

Le nanocomposite chitosane-ZnO a trouvé d'énormes applications dans ce domaine. Plusieurs tentatives ont été faites pour incorporer ce polymère dans les textiles [86].

Les revêtements de chitosane sur les fibres conventionnelles semblent être la perspective la plus réaliste puisqu'ils ne provoquent pas de réponse immunologique. Les fibres de chitosane sont également commercialisées [84].

Cependant, le chitosane a une mauvaise durabilité sur les tissus en raison des faibles liaisons entre le chitosane et le tissu [121].

En général, un agent de réticulation doit être utilisé dans le finissage de textile en présence de chitosane pour fournir aux textiles une finition durable en liant le chitosane à la structure cellulosique [122].

Les nanoparticules de ZnO sont également utilisées dans l'industrie textile.

Des nanoparticules de ZnO d'une taille moyenne de 38 nm ont été imprégnées sur des tissus de coton en utilisant la méthode de foulardage (pad-dry-cure).

Une inactivation efficace (réduction > 90%) de *Staphylococcus aureus* (à Gram positif) et de *Klebsiella pneumoniae* (à Gram négatif) a été obtenue après un contact de 24 heures.

Dans une autre étude, une solution d'enduction a été formulée avec de la poudre de ZnO, en plus d'un agent réticulant approprié et un agent de dispersion.

La résistance microbienne des tissus enduits de ZnO a été grandement améliorée [86].

Cependant, il existe un problème lié au fait que l'oxyde de zinc est une poudre insoluble, qui ne peut pas être dispersé dans l'un des liants connus dans la production de finition textile [123].

Le composite chitosan-ZnO préparé par méthode hydrothermique à partir du chitosane commercial a été réticulé au tissu de coton.

Le tissu traité a présenté de très bonnes activités antimicrobiennes et une meilleure durabilité que le tissu de coton traité au chitosane pur [124].

Le nanocomposite chitosan/ZnO peut être utilisé comme agent antibactérien dans les industries textiles à travers une synthèse écologique.

Le nanocomposite chitosan/oxyde de zinc (CS/ZnO) a été entretenue en utilisant l'extrait de feuille de *S. lycopersicum* par une méthode bio-inspirée.

Ce nanocomposite a été utilisé pour le revêtement antibactérien de textile en coton et testé contre les bactéries *S. aureus*, *B. subtilis* et *E. coli* [125].

À côté de l'utilisation antibactérienne du nanocomposite chitosane-ZnO, ce nanocomposite trouve d'autres applications comment revêtement.

Des revêtements antisalissures à base de chitosane avec des pourcentages variables de nanoparticules de ZnO ou de ZnO-SnOx, avec ou sans réticulation du chitosane au glutaraldéhyde (GA), ont été mis au point.

L'incorporation des nanostructures dans la matrice du chitosane a amélioré la stabilité thermique du revêtement [126].

I-2. LA FONCTIONNALISATION DE TEXTILE

Les textiles ont été utilisés pendant des siècles pour répondre aux besoins domestiques et d'habillement.

Les utilisations de textiles dans ces deux secteurs dominant encore jusqu'à aujourd'hui.

Les textiles ont également été utilisés pour répondre à diverses fonctions techniques telles que pour les cordes, les voiles, etc. [84].

À l'aube du XXI^e siècle, l'industrie du textile et du vêtement a commencé à se concentrer davantage sur le confort et la protection de l'environnement à travers la fonctionnalisation des textiles [127].

Un textile technique peut se définir comme tout produit ou matériau textile dont les performances techniques et les propriétés fonctionnelles prévalent sur les caractéristiques esthétiques ou décoratives.

Les « textiles techniques » sont le fruit d'innovations variées portant sur les matériaux et les procédés de fabrication [84].

À partir de là, les produits textiles qui répondent à des exigences techniques ou fonctionnelles sont appelées textiles techniques [95].

Ces produits ne sont pas limités aux termes techniques ou industriels.

Des termes tels que les textiles de performance, les textiles fonctionnels et les textiles de haute technologie (high-tech) sont également utilisés dans certains contextes [128].

Ce type de textile offre une large gamme de propriétés: légèreté, résistance, renforcement, filtration, ignifugation, conductivité, isolation, flexibilité, antimicrobien, nano-absorption, etc. [129].

Les produits textiles techniques ou fonctionnels sont disponibles dans plusieurs formes: des fils, ruban, tissé, tricoté, tressé, noué et non-tissé.

Les secteurs du marché des textiles techniques se subdivisent en 11 segments: [84], à savoir : sports et plein air, protection, médecine, santé et hygiène, transport et aérospatiale, vêtements et chaussures, intérieurs, construction et architecture, industrie, emballage, agriculture, horticulture et foresterie.

La recherche se poursuit dans 12 principaux domaines d'application [129] :

- Agrotech - Produits textiles pour l'agriculture, la sylviculture, l'horticulture et le jardinage.
- Buildtech - Produits textiles pour la construction de membranes, structures légères et solides, travaux de terrassement, génie hydraulique et construction de routes.
- Clothtech - Innovations dans la fabrication de chaussures et de vêtements.
- Géotech - Produits dans la construction routière, le génie civil, et les sites de barrages et de déchets.
- Hometech - Innovations dans la fabrication de meubles, de meubles rembourrés, de revêtements de sol et les tapis.
- Indutech - Produits pour la construction mécanique et pour les industries chimiques et électriques.
- Medtech - Innovations dans les produits médicaux et d'hygiène.
- Mobiltech - Textiles pour la construction navale et aérospatiale ainsi que pour l'industrie automobile, ferroviaire et voyage dans l'espace.
- Oeko-tex - Produits pour la protection de l'environnement, l'élimination des déchets et le recyclage.
- Packtech - Innovations dans l'emballage, la couverture et le transport.
- Protech - Innovations dans la protection des personnes et des biens.
- Sportech - Innovations dans le monde du sport et des loisirs.

I-2.1. Les objectifs de la fonctionnalisation

Nous présentant ci-après les principales fonctions désirées de la fonctionnalisation des textiles.

I-2.1.1. La fonction antibactérienne

La relation textile / microbe peut être préoccupante dans deux domaines: la détérioration des fibres causées par les microbes et la détérioration des textiles en tant que porteurs de micro-organismes [130].

Le dernier a récemment eu un intérêt particulier à la fois dans les applications médicales et dans la vie quotidienne [131].

Les infections sont causées par des micro-organismes pathogènes qui sont capables d'envahir le corps d'un être humain, où ils se multiplient et causent des lésions tissulaires [86].

Les fibres textiles, les processus chimiques et la structure des substrats textiles fournissent une place adéquate pour la croissance des micro-organismes, particulièrement en présence de conditions d'humidité et d'environnement chaud en contact avec le corps humain [132].

La croissance des microbes sur les textiles pendant l'utilisation et le mauvais stockage affecte les textiles et entraîne des risques potentiels pour la santé du porteur [133].

Parmi les microbes, les bactéries sont des organismes unicellulaires qui poussent très rapidement sous la chaleur et l'humidité. Ils tachent le tissu et dégradent ses propriétés de performance.

L'infestation microbienne présente des dangers pour la matière vivante et non vivante. Les systèmes hospitaliers et de santé sont confrontés à la présence de micro-organismes [134]. Plus particulièrement, ces lieux peuvent servir de ports microbiens et de sites de transfert (vecteurs), offrant des environnements idéaux pour la prolifération et la propagation de micro-organismes tels que les bactéries et les champignons.

Malgré les nombreuses précautions prises pour prévenir la transmission d'organismes nuisibles dans les hôpitaux, telles que les protocoles de nettoyage des mains, d'entretien ménager et de lessive, le risque de la propagation de la contamination des surfaces et des textiles aux patients et le personnel est considérable [135].

Bien que l'utilisation d'antimicrobiens soit connue depuis des décennies, ce n'est que depuis quelques années que plusieurs tentatives ont été faites pour fabriquer des textiles antimicrobiens, en particulier par la fonctionnalisation.

Une finition antimicrobienne est une innovation récente dans la fonctionnalisation. Elle empêche la croissance des bactéries, et les produits utilisés dans cette finition ont été prouvés être respectueux de l'environnement et de la santé et à la prévention des maladies.

Les textiles antimicrobiens utilisés dans les produits vestimentaires sont principalement adoptés pour lutter contre les mauvaises odeurs et protéger les utilisateurs contre la contamination des agents / fluides biologiques [86,136].

Cependant, il existe différents types de finissages antimicrobiens appropriés pour différentes applications et différents niveaux de protection.

Les applications médicales d'apprêt antimicrobien exigent de puissants antimicrobiens bactéricides qui agissent rapidement pour aider à maintenir des environnements stériles.

Dans le cas d'applications institutionnelles telles que les uniformes et le tissu d'hôtellerie / restauration, l'antimicrobien ne devraient avoir qu'un effet bactériostatique pour contrôler les taches et les odeurs.

Les vêtements et les textiles de maison, tels que les vêtements de sport, le linge de lit, les bonneteries, les sous-vêtements, les tapis, etc., utiliseront également l'activité antimicrobienne pour contrôler les odeurs et les taches [86].

Le choix du système antimicrobien approprié dépendra donc d'un certain nombre de considérations.

La première détermination est le type d'activité antimicrobienne désiré.

La seconde est la façon dont le système est appliqué (par foulardage (padding), extrusion, ou en incorporant une fibre synthétique contenant l'agent antimicrobien) et la troisième est l'efficacité et la durabilité de l'agent antimicrobien [84].

I-2.1.2. La fonction Anti-UV

Les agents anti-UV inorganiques sont généralement des oxydes semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , SiO_2 et Al_2O_3 .

Comparés aux absorbeurs d'UV organiques existants, les agents UV inorganiques sont préférés en raison de leurs caractéristiques uniques telles que la non-toxicité et la stabilité chimique à la fois à haute température et à l'exposition aux UV [84,95].

I-2.1.3. La fonction thermorégulatrice

Les vêtements et de nombreux autres produits textiles sont des matériaux essentiels pour se sentir à l'aise et, plus fondamentalement, pour assurer les conditions physiques autour de notre corps qui sont adaptés à notre survie.

A cet égard, le rôle principal de ces matériaux est comme une couche ou des couches de barrières pour garder le corps humain dans un environnement thermique approprié et pour aider son propre équilibre thermique et confort sous diverses combinaisons de conditions environnementales et d'activités physiques.

Un nombre de fonctions, c'est-à-dire la conductivité thermique et le transfert de chaleur, sont impliqués dans la gestion thermique du système textile en plus de la perméabilité à l'air, perméabilité à la vapeur d'eau (l'humidité) et regain d'humidité des matériaux influençant le confort des textiles et des vêtements [137].

M. Gouda *et al.* [138] ont préparé un film de chitosane renforcé par les oxydes de titane et de zirconium pour son application comme revêtement multifonctionnelle (anti-UV, antibactérien et thermorégulateur) de tissu en coton par la technique thermique (dry-cure).

I-2.1.4. La fonction anti-insectes

Les textiles qui protègent contre les insectes ont un potentiel de marché important, non seulement pour ces applications dans les zones tropicales où les maladies à transmission vectorielle constituent une menace majeure pour la santé mais aussi dans les pays européens où la présence de moustiques peut être nuisible [139].

Auparavant, des balles de camphre étaient placées dans les armoires pour éloigner les insectes des vêtements faits de fibres protéiques comme la laine et la soie. Comme les activités de plein air telles que le jogging en forêt, la pêche et le camping deviennent de plus en plus populaires, le besoin de vêtements antimoustiques a surgi.

Les moustiques, avec leurs gémissements agaçants et les piqûres qui dérangent, agacent les gens.

Les sprays répulsifs contre les moustiques sont largement utilisés pour aider dans la lutte contre les moustiques en été.

Pour être efficace en permanence, la plupart des formules anti-moustiques doivent être réappliquées sur la peau toutes les 30 à 60 minutes.

Les chercheurs en textiles ont mis au point une alternative aux pulvérisations de moustiques: un revêtement anti-moustique [86].

I-2.1.5. La fonction retardatrice de flamme

De nombreux textiles, aussi bien naturels que synthétiques, sont susceptibles d'être brûlés, ce qui est totalement inacceptable dans la majorité de leurs applications finales [140,141], en particulier dans les applications techniques où les normes d'incendie réglementaires prévalent.

L'exigence principale est de réduire la facilité d'allumage et, si elle est enflammée, d'augmenter la probabilité d'auto-extinction d'un incendie et, par conséquent, d'empêcher sa propagation.

Les tissus techniques cellulosiques (par exemple le coton) sont généralement utilisés dans des applications telles que les vêtements de travail, et dans certains meubles dont le caractère ignifuge (résistant au feu) durable est généralement dicté par des normes réglementaires [142].

Dans les vêtements de travail, la durabilité après plusieurs lavages à haute température (≥ 75 °C) est essentielle, bien que cela concerne moins les tissus de d'ameublement (couverture, couvre-matelas, ...etc.) [143].

I-2.2. Évaluation des effets fonctionnels

Le confort des vêtements peut être évalué ou prédit par des méthodes objectives (sont moins coûteuses) et subjectives (coûteuses et longues dont les résultats peuvent servir de paramètres d'entrée pour les modèles de prévision utilisés dans les méthodes d'évaluation objective) qui dépendent de l'utilisation finale du textile technique.

Ces méthodes comprennent différents niveaux de tests et évaluations telles que l'évaluation des propriétés physiques du matériau textile, la détermination des propriétés thermiques de vêtements, la perméabilité à la vapeur d'eau ...etc. [86,144].

Si on parle des tissus pour des applications médicales hautement spécialisées, les exigences de performances sont souvent complexes et nécessitent l'optimisation d'un certain nombre de propriétés de tissus, telles que:

* Propriétés de traction: souvent besoin d'être optimisé, renforcé lorsqu'il est utilisé comme blouses chirurgicales où les forces de traction sont exercées en raison du mouvement du corps.

* Perméabilité à l'air du tissu: affecte le confort, ce qui est particulièrement important dans les pansements, où un échange d'air élevé empêche la surchauffe, limite la croissance bactérienne et aide au processus de guérison.

* Flexibilité du tissu: affecte également le confort et permet un moulage facile à la forme des membres dans les pansements ou les bandages orthopédiques et sur le corps dans les champs opératoires.

* Propriétés d'interaction avec les liquides : telles que l'absorbance (ou hydrofuge), l'évacuation et la pénétration sont importantes dans de nombreuses utilisations finales.

* Dans les applications des soins de blessures, une haute capacité d'absorption est souhaitée, ce qui assure le confort tout en fournissant une barrière à l'infection bactérienne [86]

La propriété antimicrobienne est l'une des fonctions biologiques les plus importantes pour les textiles [86].

Deux protocoles de test antibactérien majeurs sont largement employés: le test de diffusion sur gélose (tel que la méthode d'essai AATCC 147 (Association of Textile Chemists and Colorists, 2004)) et le test de suspension (test de provocation), tel que la méthode d'essai AATCC 100, ASTM E2149-10 (American Society for Testing and Materials, 2001) et JIS L 1902 (Japanese Industrial Standard) [145].

La méthode d'essai AATCC 147 est une méthode qualitative qui permet une différenciation rapide entre l'activité active (zone claire d'inhibition de la croissance autour de l'échantillon) et les activités antimicrobiennes passives (la zone d'inhibition n'est que sous l'échantillon mais pas autour de lui).

Toutes les autres méthodes mentionnées ci-dessus sont des méthodes d'essai quantitatives.

Suivant le protocole de ASTM E2149, les tissus doivent être immergés dans un grand volume de liquide non nutritif et secoués pendant une période de temps prédéterminée.

Ce n'est peut-être pas très réaliste puisque cette situation arrive rarement dans la vie courante.

JIS L 1902 est assez similaire à la méthode d'essai AATCC 100.

Une suspension diluée de micro-organismes est placée dans des éprouvettes contenant l'échantillon.

Les colonies microbiennes sur les tissus sont ensuite dénombrées après la période de contact.

Les principales différences entre la méthode JIS L 1902 et la méthode d'essai AATCC 100 comprennent un milieu microbien beaucoup moins nutritif est utilisé dans la méthode JIS L1902 avec trois essais requis, alors qu'un seul test suffit selon la méthode d'essai AATCC 100.

Un point remarquable est que les inhibiteurs secs sur les tissus peuvent ne pas être aussi efficaces que lorsqu'ils sont testés seuls selon les méthodes d'essai JIS L 1902 et AATCC 100, étant donné que les tissus sont maintenus humides pendant les

essais et que les agents antimicrobiens fonctionnent généralement mieux en présence de liquide.

Les méthodes AATCC 147-2004 et AATCC 100-2004 spécifient deux bactéries *Klebsiella pneumoniae* (ATCC n ° 4325) et *Staphylococcus aureus* (ATCC n ° 6538) comme organismes d'essai.

Tandis que plusieurs études ont utilisés ces méthodes contre d'autre type de microorganismes, tels que *Corynebacterium* (CDC G5840) et *C. m ucifaciens* (DMMZ 2278) [86].

I-2.3. Les méthodes de fonctionnalisation

Le finissage textile (*Textile finishing*) fait référence au traitement d'un tissu de base par un procédé de finissage mécanique ou chimique pour améliorer l'apparence, l'esthétique, les propriétés et la performance afin de répondre aux exigences fonctionnelles du produit final.

Historiquement, les premiers textiles fonctionnels provenaient d'Amérique centrale et d'Amérique du Sud où le latex de caoutchouc naturel exsudait les troncs de certains arbres.

Cette substance laiteuse est étalée sur les tissus et drapée sous la lumière du soleil, ce qui coagule le latex pour produire un textile souple, élastique et imperméable aux liquides qui est ensuite utilisé pour les housses imperméables, les sacs et les contenants.

La découverte des Amériques au XVI^e siècle a conduit à ce que cette connaissance se généralise en Europe et à la fin du XVIII^e siècle, une industrie du caoutchouc avait été établie.

Le caoutchouc naturel a pu être dissous dans le naphta pour produire une solution visqueuse qui a été utilisée pour fabriquer un tissu imperméable breveté par Charles MacIntosh en 1823, même si le tissu a été inventé par le chirurgien James Syme.

En raison de leurs propriétés supérieures, le caoutchouc et d'autres matériaux polymères sont devenus les revêtements préférés [84].

Dans l'industrie du textile, le traitement des textiles par voie humide comporte trois étapes, à savoir le prétraitement, la coloration et le finissage. Avant tout processus de finissage mécanique ou chimique pour ajouter des propriétés fonctionnelles au substrat, un prétraitement des tissus pour le finissage est primordial.

Cette étape vise l'élimination des impuretés (telle que les colorants naturels dans les fibres naturelles comme le coton, le lin, le jute ou la laine), les taches d'huile, les saletés particulières, etc [143].

Le finissage est l'étape finale du processus de fabrication du tissu qui ajoute de la valeur au tissu.

Les matériaux textiles peuvent être finis avec divers agents de fonctionnalisation afin d'obtenir de nouvelles propriétés de surface comme antimicrobien, anti-rayonnement UV, l'hydrophobie, la résistance à la lessive ou une protection contre la décoloration [146].

De manière générale, les catégories de finissage fonctionnel peuvent être classées dans quatre classes qui sont utilisés individuellement ou en combinaison les unes avec les autres: mécaniques, chimiques, physico-chimiques et des finissages biotechnologiques [139-141].

Les finitions mécaniques et chimiques sont des finitions classiques et ces deux types sont en fait complémentaires.

Par exemple, les résultats obtenus en finition mécanique sont grandement influencés par les antécédents chimiques du tissu, et pour tirer le meilleur de la finition chimique, une sélection rigoureuse des traitements mécaniques appropriés est essentielle [143].

Dans la section suivante, nous détaillons les procédés et techniques de fonctionnalisation.

I-2.3.1. Les méthodes mécaniques

Le finissage mécanique implique l'application de principes physiques tels que le frottement, la tension, la température, la pression, etc. [137].

Dans cette catégorie on trouve les procédés d'enduction traditionnels qui sont largement utilisés dans l'industrie textile.

Ces procédés comprennent deux principales techniques d'application (**figure I-7**): (i) La méthode de rembourrage ou de foulardage (the padding process) qui consiste à tremper le tissu dans la solution de traitement et à le faire passer à travers des rouleaux.

Le niveau de revêtement requis est atteint en ajustant la pression appliquée par les rouleaux pour éliminer la liqueur indésirable ;

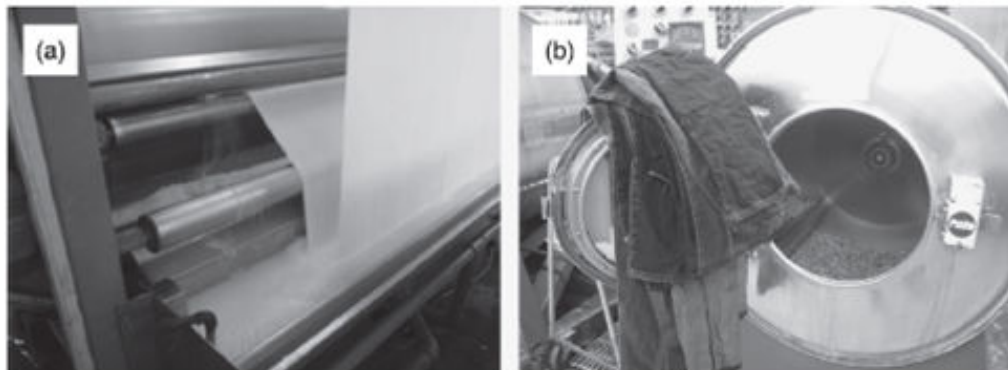


Figure I-7. La méthode de rembourrage ou de foulardage (the padding process) (a) et la méthode de traitement par épuisement (the exhaust process) (b) [147].

et (ii) La méthode de traitement par épuisement (the exhaust process) qui consiste à enfermer le tissu dans des bâteaux en acier individuels contenant la solution de traitement.

Les tissus sont chauffés dans un dispositif rotatif à 120 °C. Les échantillons sont ensuite séchés dans un four appelé « stenter » à 120 °C pendant 2 minutes.

Ces deux méthodes sont universellement applicables et ont été largement utilisées pour conférer des fonctions à tous les substrats textiles [147].

I-2.3.2. Les méthodes chimiques

Traditionnellement, bon nombre des propriétés fonctionnelles données aux textiles sont atteintes au stade final de la finition, où le traitement chimique des fibres change leur apparence et améliore leurs propriétés fonctionnelles et celles de confort et la durabilité vis-à-vis le lavage et l'abrasion. La finition est communiquée au moyen de produits chimiques de différentes compositions.

Une grande variété des propriétés fonctionnelles peut être créée sur les textiles au moyen de finissage chimique [86].

Ces méthodes chimiques comprennent le greffage [148,149], le processus d'amination [150], le greffage par polymérisation (grafting polymerization), la formation de base de Schiff [151], de liaison covalente et l'échange d'ions / chélation [86].

La formation de liaisons covalentes est limitée dans certaines fibres naturelles et régénérées telles que le coton, la laine et la viscose.

En raison de la nature hétérogène des réactions de greffage, seuls les produits hautement réactifs tels que l'aldéhyde, le composé alkyle halogéné, l'époxyde, le chlorure d'acyle, etc. pourraient être utilisés pour une modification covalente.

Ces dernières années, la formation de polymères IPN (réseau inter-pénétrant de surface ou surface inter-penetrating network) est apparue comme une alternative viable aux techniques de greffage synthétique pour améliorer les propriétés des polymères semi-cristallins thermoplastiques comme le poly (éthylène téréphtalate) (PET).

La formation d'IPN était classiquement utilisée pour fabriquer de nouveaux matériaux composites destinés à des applications telles que les matériaux de construction, l'isolation sonore et les matériaux d'amortissement avant d'être appliquée au textile [86].

I-2.3.3. Les méthodes physico-chimiques

Il existe différentes méthodes physico-chimiques dans leur approche pour appliquer les finitions fonctionnelles aux textiles.

Les méthodes physico-chimiques comprennent l'altération de la surface des fibres par une énergie élevée telle que la technique plasma et la microencapsulation.

Il est également possible de combiner une technique physico-chimique (telle que le traitement de surface au laser) avec des méthodes chimiques (telles que la polymérisation par greffage) pour améliorer les propriétés fonctionnelles des textiles. L'utilisation du traitement au plasma dans les textiles a été plutôt lente et n'a été reprise que dans les années 1980 [152].

Le plasma offre des effets de traitement de surface exceptionnellement et efficaces en raison de son rang physico-chimique à basse température, au faible coût énergétique et environnemental [153].

L'étude ou l'utilisation potentielle de la finition plasma des textiles peut aboutir à des résultats futuristes tels que l'amélioration hydrophile / hydrophobe des textiles hydrofuges et oléofuges, des textiles antibactériens par enrobage de particules fonctionnelles dans le plasma, un revêtement ignifuge utilisant des vapeurs de monomères, l'électroconductivité des textiles par revêtement plasma de surface.

C. Wang *et al.* [24] ont présenté dans leur travail le revêtement d'un tissu de coton prétraité par un plasma d'oxygène froid par le composite ZnO/carboxyméthyl chitosane (ZnO/CMCS) en utilisant la méthode de foulardage. Les résultats ont conduit à un revêtement antibactérien et anti-rayonnement UV durable.

De sa part, la microencapsulation est un domaine en pleine croissance qui a trouvé de nombreuses applications potentielles dans un large éventail de secteurs industriels, tels que les produits cosmétiques, pharmaceutiques et médicaux, l'électronique, le traitement des déchets, l'imprimerie, l'alimentation, l'agriculture, la biotechnologie, la chimie et le textile [131,154].

Le chitosane est un exemple du polymère utilisé ces derniers temps pour les techniques d'encapsulation [155].

Des microcapsules à base de chitosane contenant un extrait d'huile de graine de pamplemousse ont été greffées sur de la cellulose en utilisant de l'acide citrique monohydraté comme agent de réticulation. D'autre part, des microcapsules de vanilline / chitosane ont été appliquées sur le tissu de coton avec toujours de l'acide citrique comme réactif de réticulation [156].

Actuellement, des microcapsules peuvent être trouvées dans divers domaines textiles tels que les cosméto-textiles, textiles médicaux et paramédicaux pour diverses propriétés fonctionnelles telles que les effets esthétiques, la protection, le confort et les soins de la peau.

Sur le marché très concurrentiel du textile, ce revêtement fonctionnel offre des avantages supplémentaires aux utilisateurs sans modifier la structure et les caractéristiques de base du produit.

I-2.3.4. Les méthodes biotechnologiques

Les tendances récentes de la biotechnologie industrielle montrent que les avantages économiques vont de pair avec les applications de cette technique.

Les enzymes sont les agents biologiques les plus importants qui sont maintenant utilisés dans l'industrie textile.

Aujourd'hui, les enzymes sont utilisées pour traiter et modifier les fibres, en particulier lors des prétraitements textiles et pour fonctionnaliser les textiles par la suite, c'est les procédés de finition catalysés par une enzyme (Enzyme catalysed finishing processes).

Les enzymes sont des protéines qui, en tant que biocatalyseur, activent et accélèrent les réactions chimiques, qui nécessitent normalement plus d'énergie.

Des enzymes peuvent être générées des bactéries, les levures et les champignons. L'application enzymatique, une fois confiée aux industries de l'alimentation et du papier, devient une technique de plus en plus importante dans l'industrie textile. Cette technique est avérée un moyen écologique (eco-friendly) et rentable pour préparer le substrat de coton [157].

I-2.3.5. La méthode aux ultrasons

L'application de l'énergie ultrasonore est le domaine émergeant le plus important dans l'industrie textile et joue un rôle important dans le concept de technologie propre pour le traitement des textiles [158].

Récemment, la méthode sonochimique a été appliquée avec succès pour le revêtement de tissus de coton avec des oxydes métalliques.

Une irradiation aux ultrasons a été utilisée pour déposer des nanoparticules de MgO et Al₂O₃ sur les surfaces de tissus de coton.

Brièvement, une bande de coton a été immergée dans une dispersion de MgO / Al₂O₃ dans un mélange l'éthanol / éthylène glycol mis dans un ballon de sonication, puis irradié pendant deux heures avec une sonde ultrasonique à haute intensité.

Environ 1% des nano-oxydes peuvent être déposés sur les tissus de coton. Les tissus traités présentent une forte activité antibactérienne (réduction de plus de 90% à la fois de *Escherichia coli* et de *Staphylococcus aureus* dans l'heure qui suit le contact).

En plus, l'énergie produite par les ultrasons augmente la dispersibilité des colorants et des adjuvants et stimule la capacité émulsifiante et la solubilité des colorants, ce qui entraîne une homogénéisation plus poussée des adjuvants et des colorants.

Plus loin encore, le processus sonochimique détient le potentiel d'être mis à l'échelle industrielle pour des dimensions plus grandes.

Cette technique a montré de bons résultats ainsi que sa mise en œuvre dans les machines existantes est possible [86].

Les principaux avantages écologiques du traitement par ultrasons en finition sont les températures basses de procédé (économie d'énergie), le temps de fonctionnement plus court (économies d'énergie) et la minimisation de la consommation auxiliaire.

I-3. GENERALITES SUR LES ULTRASONS

Les premières étapes de la sonochimie ont été prises au début du 20^{ème} siècle.

En 1927 un article intitulé «Les effets chimiques des ondes de son à haute fréquence» a été publié, une enquête préliminaire conduite par Richards et Loomis [159].

De nos jours, le terme «sonochimie» est utilisé pour décrire les effets des ultrasons sur les réactions chimiques et les différents traitements.

Le nom est dérivé du préfixe sono indiquant le son en parallèle aux techniques établies depuis longtemps qui utilisent la lumière (photochimie) et l'électricité (électrochimie) pour réaliser l'activation chimique.

Cependant contrairement à la plupart des autres technologies chimiques qui nécessitent un attribut spécial du système afin de fonctionner, par exemple : l'utilisation des micro-ondes (espèces dipolaires), de l'électrochimie (milieu conducteur) et de la photochimie (présence d'un chromophore), la sonochimie nécessite seulement que le système irradié aux ultrasons (soniqué) soit un liquide. [160].

Dans ce sens, la sonochimie peut être considérée comme une technique d'activation générale comme la thermochimie (chaleur) et la piézochimie (pression) [161]. L'avantage majeur de la sonochimie par rapport à d'autres technologies chimiques (par exemple les micro-ondes, les fluides supercritiques) est que l'équipement requis est relativement peu coûteux.

De plus, on peut trouver des applications potentielles couvrant presque toute la gamme de la technologie chimique [162].

Dans le domaine de la synthèse chimique, les progrès étaient trop limités durant les années 1950 et 1960.

Au cours de ces premières années, les expériences étaient souvent réalisées sans réelle connaissance du contexte physique sous-jacent à l'action de l'ultrason.

Dans les laboratoires de chimie, un bain de nettoyage à ultrasons était souvent l'instrument utilisé en raison de sa disponibilité et les résultats ont été obtenus sans beaucoup d'attention accordée aux conditions. Ainsi, la reproductibilité était un problème.

La situation a changé dans les années 1980 quand une nouvelle vague d'activité a commencé par l'utilisation de l'ultrason comme un outil réel en chimie [160].

Un intérêt croissant pour les utilisations spécifiques de l'ultrason pour effectuer la synthèse organique, inorganique et organométallique a abouti à l'organisation de plusieurs grandes conférences et groupes d'intérêts spéciaux.

C'est en 1986 que le tout premier symposium international sur la sonochimie a eu lieu à l'Université Warwick (Royaume-Uni) [161].

Bien que les premières utilisations pour les ultrasons en chimie visaient la synthèse chimique, de nos jours beaucoup d'autres applications existent parmi les techniques environnementales et de remédiations (biologiques et chimiques), la science des matériaux (nanomatériaux, nouveaux matériaux catalytiques, extraction améliorée, cristallisation et nouvelles méthodes dans la technologie des polymères), l'électrochimie (électrosynthèse et électroanalyse) et la biotechnologie (modification des activités enzymatiques et cellulaires) [161].

I-3.1. La puissance du son

Le son, sujet d'étude général, se retrouve traditionnellement dans le programme de physique, mais n'est pas normalement un sujet abordé dans les cours de chimie, il est donc peu familier aux chimistes praticiens [163].

Le son est transmis à travers un milieu en induisant un mouvement vibratoire des molécules à travers lesquelles il voyage.

Ce mouvement peut être visualisé plutôt comme les ondulations produites quand un caillou est tombé dans une piscine d'eau plate.

Les ondes se déplacent mais les molécules d'eau reviennent à leurs positions normales après le passage de l'onde.

Une représentation alternative est fournie par l'effet d'une secousse soudaine de la fin d'un ressort horizontal étiré.

Ici, l'énergie vibratoire est transmise à travers le ressort sous la forme d'une onde de compression qui traverse toute sa longueur.

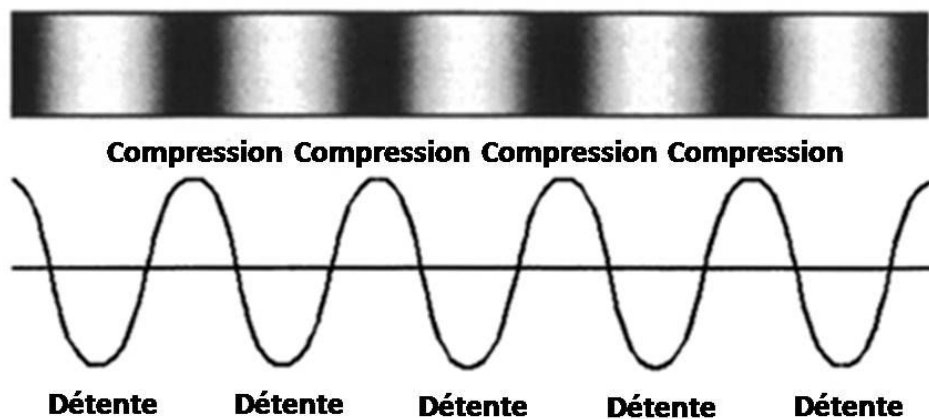


Figure I-8. Mouvement sonore dans un milieu liquide [161].

Ceci est juste une onde de compression unique et elle ne correspond pas au son lui-même parce que le son est une série entière de telles ondes de compression séparées par des ondes de raréfaction (étirement) entre les deux (**Figure I-8**) [161].

Les fréquences et puissances ultrasoniques peuvent être décrites comme suit.

La fréquence peut être considérée comme la hauteur (ou note) du son et est le nombre d'ondes qui passent un point fixe dans l'unité de temps.

La puissance est le volume (ou l'intensité) du son [160].

Le son à basse fréquence devient audible à environ 16 Hz (1 Hz = 1 Hertz = 1 cycle par seconde) mais lorsque la fréquence du son augmente (devenant plus aigu), cette sensation est perdue.

Le seuil d'audition humaine est atteint, normalement autour de 18kHz pour les adultes, le son au-delà de cette limite est inaudible et est défini comme ultrasonore [161,163].

La large classification des ultrasons comme son au-dessus de 20 kHz et jusqu'à 100MHz peut être subdivisé en trois régions distinctes [164]:

- (1) Ultrasons de puissance conventionnelle (20 à 100 kHz) généralement utilisés pour le traitement et la sonochimie.
- (2) Gamme de fréquences étendue pour la sonochimie (100 kHz à 2 MHz)
- (3) Ultrason à haute fréquence de basse puissance (5 à 10 MHz) utilisée à des fins de diagnostic.

La sonochimie utilise normalement l'ultrason de puissance dans la gamme de fréquences inférieure entre 20 et 40 kHz simplement parce que c'est la gamme employée dans l'équipement commun de laboratoire [165].

A ces fréquences, une énergie acoustique suffisante peut être générée pour induire une cavitation dans les liquides, l'origine des effets chimiques [161,163].

I-3.2. La cavitation: l'origine des effets sonochimiques

Les effets chimiques des ultrasons ne peuvent être le résultat d'un couplage direct du champ sonore avec les espèces chimiques impliquées au niveau moléculaire puisque les fréquences sonores les plus couramment utilisées (20-40 kHz) sont trop faibles même pour l'excitation de mouvement rotatif [166,167].

Ainsi, il n'y a pas d'interaction directe entre l'onde ultrasonore et la matière.

De plus, la densité d'énergie d'un champ acoustique est seulement de l'ordre de 10^{-2} eV par μm^3 .

Il doit donc y avoir une interaction indirecte via un processus de concentration d'énergie qui peut alors affecter les molécules.

La raison pour laquelle l'ultrason de puissance est capable de produire des effets chimiques est bien le phénomène de cavitation. La cavitation est la production de microbulles dans un liquide qui se forment lorsqu'une forte pression négative est appliquée sur le liquide.

Il existe deux méthodes de base pour induire la cavitation dans les liquides.

D'une part, la cavitation se produit si une tension suffisamment élevée est générée dans un liquide.

Cela peut être réalisé par l'écoulement du fluide (cavitation hydrodynamique) ou par ultrasons (cavitation acoustique).

D'autre part, une cavitation peut se produire si une quantité suffisamment élevée d'énergie est déposée localement dans un liquide, par ex. avec un laser [161].

Comment l'ultrason de puissance peut-il produire la cavitation?

Comme toute onde sonore, l'ultrason est transmis par des ondes qui compriment et étirent alternativement la structure moléculaire du milieu traversé.

Ainsi, la distance moyenne entre les molécules dans un liquide varie à mesure que les molécules oscillent autour de leur position moyenne.

Si une pression négative suffisamment importante est appliquée au liquide (ici c'est la pression acoustique sur la raréfaction), la distance entre les molécules peut dépasser la distance moléculaire critique nécessaire pour maintenir le liquide intact. Lorsque cela se produit, le liquide se dégrade et des vides sont créés, c'est-à-dire que des bulles de cavitation se forment.

Ce point s'appelle le seuil de cavitation [168].

I-3.2.1. L'événement de cavitation

Lorsque des ultrasons de très faible puissance traversent un liquide et que la puissance est progressivement augmentée, on arrive à un point où la cavitation commence.

Ce seuil dit de cavitation peut souvent être détecté par l'apparition d'un bruit de "pétitement".

Ce n'est que lorsque les puissances sont au-dessus du seuil de cavitation que la sonochimie peut se produire car seulement les grandes énergies associées à l'effondrement cavitationnel peuvent être libérées dans le fluide [161].

La deuxième étape est la croissance de la bulle (comme indiqué dans le diagramme schématique (**figure I-9**), qui se produit à travers la diffusion de vapeur de soluté dans le volume de la bulle.

Les bulles se dilatent progressivement dans la région de la raréfaction et se contractent lors des compressions. La troisième étape est l'effondrement de la bulle, qui se produit lorsque la taille de la bulle atteint sa valeur maximale libérant ainsi une énorme énergie [**12,159**].

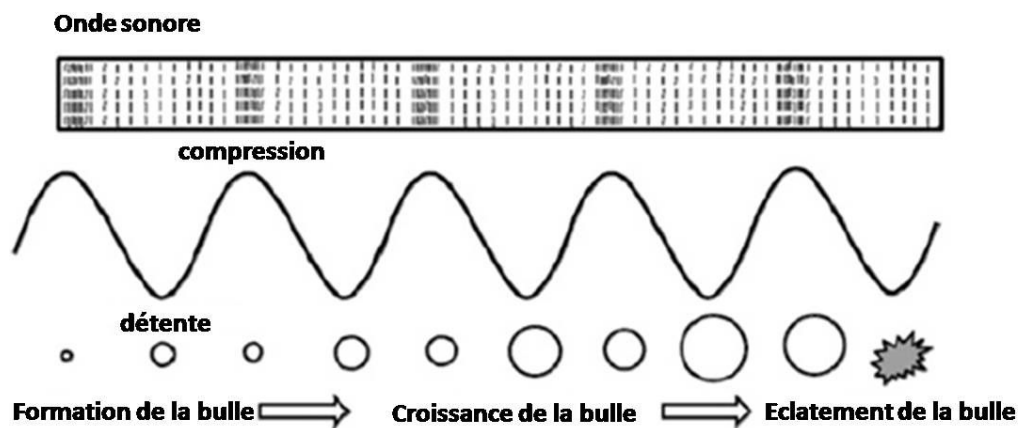


Figure I-9. Développement des bulles de cavitation [**12**].

A partir de là, le mécanisme du point chaud (hot spot) est adapté, l'une des théories qui expliquent pourquoi, à l'effondrement d'une bulle, les liaisons chimiques sont rompues.

La théorie prétend que des températures très élevées (5000-25000 K) sont obtenues lors de l'effondrement de la bulle.

Comme cette implosion se produit en moins d'une nanoseconde, on obtient des vitesses de refroidissement très élevées, supérieures à 10^{10} Ks^{-1} [**169**].

Ce taux de refroidissement élevé entrave l'organisation et la cristallisation des produits.

Pour cette raison, dans tous les cas traitant des précurseurs volatils, où les réactions en phase gazeuse sont prédominantes, on obtient des nanoparticules amorphes. Alors que l'explication de la création de produits amorphes est bien comprise, la raison pour les produits nanostructurés n'est pas claire.

Une explication est que la cinétique rapide ne permet pas la croissance des noyaux. Si, d'autre part, le précurseur est un composé non volatil, la réaction se produit dans un anneau de 200 nm entourant la bulle d'effondrement [**159**].

Dans ce cas, la réaction sonochimique se produit dans la phase liquide. Les produits sont parfois des particules nanoamorphes et, dans d'autres cas, nanocristallins.

Cela dépend de la température dans la région de l'anneau où la réaction a lieu.

La température dans cet anneau est inférieure à celle de l'intérieur de la bulle d'effondrement, mais supérieure à la température de la masse de la solution.

La température dans la région de l'anneau est estimée à 1900°C [**170,171**].

Il existe deux types de cavitation: stable et transitoire [**160**].

Les cavités stables sont celles qui oscillent, souvent non linéairement, sur une certaine taille d'équilibre avec une durée de vie de plusieurs cycles.

Les cavités transitoires (**figure I-10**) n'existent généralement que pendant une durée de vie de quelques cycles acoustiques au cours desquels elles s'élargissent jusqu'à 2 à 3 fois leur taille initiale, alimentés par la vapeur pompée dans la bulle lorsque sa surface se dilate et se contracte avec la pression changeante dans le liquide.

On pensait autrefois que les effets spectaculaires attribuables à la cavitation étaient entièrement dus à l'effondrement des cavités transitoires [170].

On pense maintenant que l'oscillation des bulles de cavitation "stables" apporte une contribution significative à l'effet sonochimique global [161].

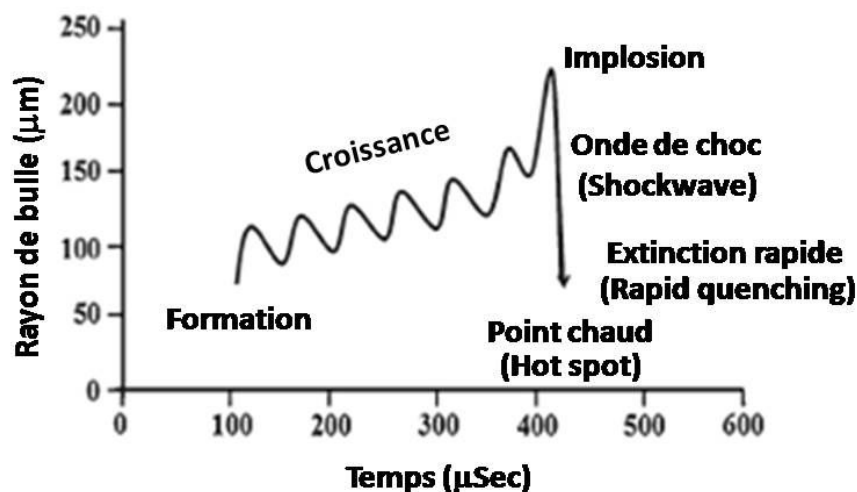


Figure I-10. Cavitation transitoire [166].

I-3.2.2. Paramètres affectant la cavitation

Les paramètres qui affectent la cavitation peuvent être subdivisés en acoustique (fréquence, intensité, impulsion), solvant (viscosité, tension de surface, pression de vapeur, conductivité thermique, compressibilité, vitesse du son, matière dissoute) et externe (bulles de gaz, température, pression) [161].

I-3.2.1.1. Facteurs acoustiques

* La fréquence

A mesure que la fréquence d'irradiation augmente, la phase de raréfaction se raccourcit et ceci aura trois conséquences:

(1) Il sera nécessaire d'augmenter l'amplitude (la puissance) d'irradiation pour maintenir une quantité équivalente de cavitation dans le système.

En d'autres termes, plus de puissance est requise à une fréquence plus élevée si les mêmes effets de cavitation doivent être maintenus, par ex. il faut dix fois plus de puissance pour faire de l'eau caviter à 400 kHz qu'à 10 kHz.

Ceci est la raison principale pour laquelle les fréquences généralement choisies pour les applications ultrasonores à haute puissance (par exemple, émulsification, nettoyage) sont comprises entre 20 et 40 kHz.

Par la suite, ce sont ces fréquences qui ont été adoptées pour la sonochimie [160].

(2) Lorsque la fréquence ultrasonique est augmentée dans la région de MHz, il devient plus et plus difficile de produire de la cavitation dans les liquides. L'explication la plus simple pour ceci, en termes qualitatifs, est qu'à très haute fréquence le cycle de raréfaction (et de compression) est extrêmement court.

La production d'une cavité dans le liquide nécessite un temps finit pour permettre aux molécules d'être séparés de sorte que lorsque le cycle de raréfaction approche et devient plus court que cette cavitation devient difficile et ensuite impossible à réaliser.

(3) À basse fréquence, où un long cycle acoustique existe, de grandes bulles sont créées.

À haute fréquence, le cycle acoustique est court et donc les bulles sont plus petites. La conséquence de bulles plus petites est un effondrement de cavitation moins violent.

En outre, les effets physiques et chimiques à l'intérieur et à l'extérieur de l'effondrement de la bulle de cavitation dépendent également de la fréquence [161].

***L'intensité**

L'intensité acoustique doit dépasser une valeur seuil pour induire une cavitation.

Aux basses fréquences, les intensités requises sont faibles (dans l'eau saturée en air, la valeur est d'environ 1 W / cm^2 à 20 kHz).

Une intensité considérablement plus élevée est nécessaire pour obtenir la cavitation à des fréquences plus élevées.

L'intensité de la sonication est directement liée à l'amplitude de la vibration de la source ultrasonore.

En général, une augmentation de l'intensité produira une augmentation des effets sonochimiques [161].

I-3.2.1.2. Le solvant

Il existe plusieurs paramètres de solvants qui peuvent influencer la cavitation: la viscosité, la tension de surface, la pression de vapeur, la conductivité thermique, la compressibilité, la vitesse du son et la matière dissoute [161].

I-3.2.1.3. Facteurs externes

* **Gaz des bulles** : Les instructions du fabricant pour l'utilisation des bains de nettoyage à ultrasons suggèrent toujours que l'instrument fonctionne pendant une courte période jusqu'à ce que l'eau dans le bain soit dégazée par ultrasons avant de l'utiliser pour le nettoyage.

En effet, le bain ne produit pas ses effets cavitationnels optimaux tant que le gaz n'est pas éliminé [161].

* **La température extérieure** : L'augmentation de la température ambiante diminue la viscosité et la tension de surface ainsi qu'augmenter la pression de vapeur du solvant. Ainsi, le seuil de cavitation devient plus faible et une intensité plus faible est nécessaire pour induire une cavitation.

Un facteur supplémentaire à prendre en compte est le fait qu'à des températures plus élevées, approchant le point d'ébullition du solvant, un grand nombre de bulles de cavitation sont générées simultanément.

Ceux-ci agissent comme une barrière à la transmission du son et amortissent l'énergie ultrasonique efficace qui pénètre dans le milieu liquide.

De grands effets sonochimiques ne peuvent être atteints si le liquide est à son point d'ébullition [161].

* **La pression externe** : L'augmentation de la pression externe signifie qu'une plus grande pression de raréfaction est nécessaire pour déclencher la cavitation.

Par conséquent, la formation de bulles dans de telles conditions nécessitera une intensité acoustique supérieure à celle requise sous la pression atmosphérique.

Plus important encore, l'augmentation de la pression externe donnera lieu à une plus grande intensité d'effondrement cavitaire et par conséquent à un effet sonochimique accru [161].

I-3.2.3. Effets physiques et chimiques de la cavitation acoustique

L'action de la cavitation, soit pulsation (bulle stable) ou effondrement violent (bulle transitoire), a des effets dramatiques dans un solvant.

Il y a trois théories différentes à propos de l'effondrement de la cavitation, à savoir : le point chaud, la théorie électrique et la théorie du plasma.

Mais, pour chaque théorie, il n'y a aucun doute que l'origine des effets sonochimiques est la cavitation [172].

Le gaz chauffé dans la bulle d'effondrement est entouré d'une coquille liquide à une température de 1500-2000 K.

La théorie du plasma développée par Lepoint *et al* suppose que l'effondrement cavitaire crée un microplasma fortement chargé d'énergie à l'intérieur de la bulle qui s'effondre.

La théorie électrique développée par Margulis se concentre sur le développement de champs électriques forts lors d'un effondrement asymétrique de la bulle.

Un tel effondrement entraîne une décharge électrique produite sous la forme de fragments de bulles.

Cependant, la théorie la plus populaire et la plus largement acceptée est la théorie dite du point chaud (Hot Spot).

Selon cette théorie, l'effondrement cavitationnel violent crée des conditions localisées sévères: des températures de 2000-5000 K et des pressions de 1800-3000 atm à l'intérieur de la cavité d'effondrement ont été déduites de données expérimentales [161].

Cette théorie semble être la plus simple explication de la plupart des effets observés. L'effondrement de la cavitation à partir d'une bulle transitoire à 20 kHz avec un rayon maximum de 10-50 μm (en fonction de l'amplitude de pression acoustique) crée un point chaud constitué d'une cavité remplie de gaz ayant un rayon de 1 μm ou moins (*figure I-10*).

Une enveloppe liquide d'environ 200 nm d'épaisseur entoure cette cavité gazeuse [161].

I-3.2.3.1. Les effets physiques

* **A l'intérieur de la bulle** : Dans les quelques μs du début de l'effondrement (en fonction de la fréquence et de l'intensité) le mouvement des parois des bulles implosives atteint la vitesse du son.

La conduction de la chaleur ne peut pas suivre l'augmentation de température due au chauffage adiabatique qui en résulte.

Les calculs numériques du chauffage adiabatique se traduisent par des valeurs pour les températures des gaz à l'intérieur de la bulle de plusieurs milliers de Kelvin et des pressions de 1000-4000 atm selon les conditions appliquées.

Ainsi, des conditions extrêmes sont générées au sein d'une microcavité de courte durée de vie.

La concentration d'énergie produite par l'effondrement de la cavitation atteint environ neuf ordres de grandeur [161].

Comme déjà mentionné, l'effondrement de la cavitation dépend de la fréquence et la taille des bulles diminue avec la fréquence croissante. Aux basses fréquences, l'augmentation de température est limitée et l'effondrement se poursuit isothermiquement sur une période considérable.

La fréquence croissante devrait diminuer cette tendance à mesure que les bulles deviennent plus petites et que le temps d'effondrement est plus court (c'est-à-dire l'effondrement se fera de plus en plus adiabatement).

Par conséquent, la température d'effondrement augmentera avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à une valeur maximale autour de 300 kHz [171].

* **En dehors de la bulle** : Lorsque la bulle s'effondre du rayon maximum, la vitesse de la paroi se rapproche de la vitesse du son.

Quand il atteint la taille submicronique, le gaz piégé à l'intérieur décélère soudainement le mouvement de la paroi.

Cela se traduit par la libération d'une forte onde de pression et une onde de choc (shockwave) est générée (*figure I-10*) [161,171].

Si la bulle s'effondre de manière inhomogène, c'est-à-dire de manière non sphérique, le liquide va se précipiter dans la bulle générant un jet de liquide (liquid jet) (*figure I-11*).

Ceci est particulièrement le cas si l'effondrement se produit à proximité d'une limite (par exemple au voisinage d'une interface liquide ou d'une surface solide).

Des vitesses de jet de l'ordre de 100 m/s ont été observées pour des bulles générées par laser qui s'effondraient près d'un mur [161].

Des bulles de cavitation stables fortement oscillantes ainsi que des bulles transitoires effondrées induisent un écoulement de fluide et favorisent les forces de rayonnement sur les particules.

Cet effet est appelé micro-flux (microstreaming).

Des vitesses d'écoulement de fluide de plusieurs mesures peuvent être atteintes au voisinage d'une bulle d'effondrement [161,171].

Il convient de mentionner qu'il existe également d'autres effets physiques dus à la cavitation qui sont moins pertinents en termes d'effets chimiques mais importants d'un point de vue physico-chimique et fondamental, (a) l'émission de radiations telles que le son (harmoniques, sous-harmoniques) et (b) la lumière (sonoluminescence). [161,163].

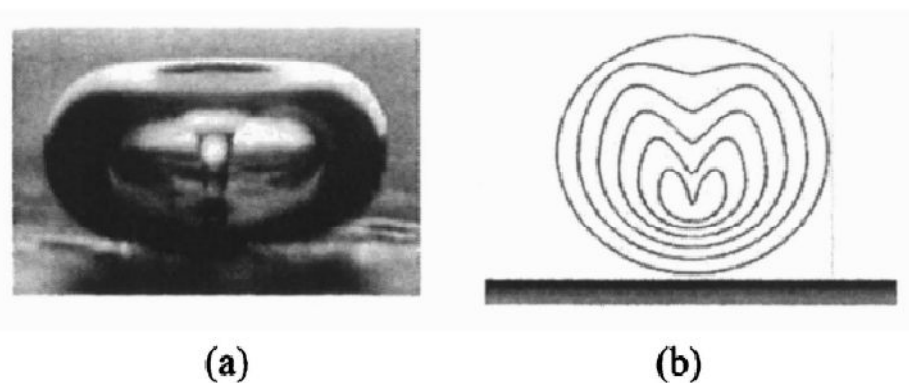


Figure I-11. Formation d'un jet de liquide dans un effondrement près d'une surface solide. (a) Photo d'un jet, (b) Représentation schématique de la formation d'un jet [161].

I-3.2.3.2. Les effets chimiques

Du point de vue de la bulle en tant que microréacteur, il y a quatre sites de réaction possibles associés à l'effondrement ou l'implosion de la bulle (**figure I-12 et tableau I-3**): l'intérieur de la cavité, le voisinage immédiat de la bulle (coque), le milieu liquide autour de la bulle [164] et les gouttelettes liquides à l'intérieur de la bulle [161].

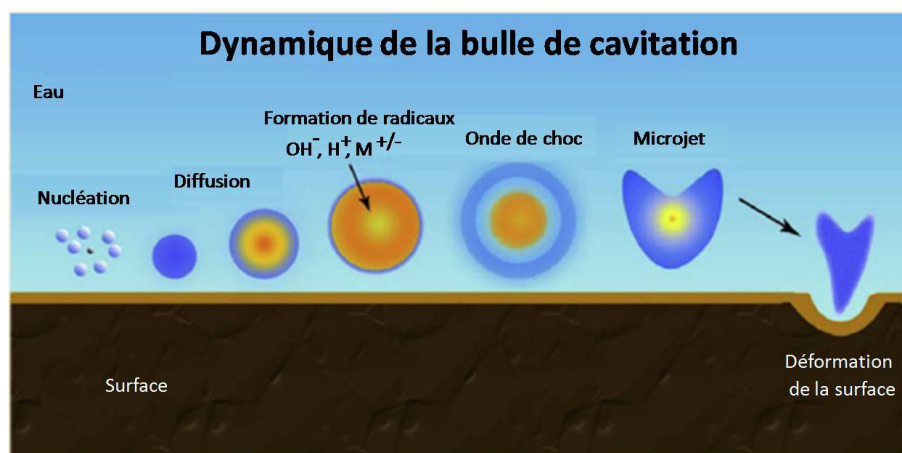


Figure I-12. Le processus de cavitation acoustique et son effet [173].

Sur la base des effets physiques qui viennent d'être décrits et observés pendant l'effondrement des bulles, il existe plusieurs effets chimiques possibles sur les sites de réaction.

Ceux-ci sont divisés en deux groupes: les effets radicaux et mécaniques [161].

Tableau I-3. Sites de réaction d'une bulle effondrée et les réactions sonochimiques induites [161,164].

Site de réaction	Effets chimiques
Phase de gaz chaud (à l'intérieur de la bulle)	<ul style="list-style-type: none"> • La sonolyse de solvants ou de composés volatils (formation de radicaux / molécules activées). • Réactions radicalaires.
Coque liquide (autour de la bulle)	<ul style="list-style-type: none"> • Les gradients de pression / température et les champs électriques provoquent la sonolyse des composés non volatils. • Les réactions provoquées par les radicaux expulsés de l'intérieur de la bulle.
Milieu liquide (entourant la bulle)	<ul style="list-style-type: none"> • Réactifs solides ou dissous pouvant réagir avec des espèces réactives expulsées de l'intérieur de la bulle. • Réactions radicalaires consécutives. • Formation d'une émulsion de liquides non miscibles. • Mélange intense de gaz à bulles et de liquide. • Effets mécaniques sur les solides et les métaux (érosion de surface, nettoyage, activation des métaux, dégradation des polymères, transport accru des particules). • Transfert de masse et de chaleur accéléré et écoulement de fluide.
Gouttelettes de liquide (à l'intérieur de la bulle)	<ul style="list-style-type: none"> • Haute pression / température provoque la sonolyse des composés non volatils. • Le liquide est chauffé (peut-être en produisant un fluide supercritique). • Réactions de radicaux produits en phase gazeuse chaude.

I-3.2.4. Les transducteurs à ultrason

Les transducteurs à ultrasons sont des systèmes oscillatoires capables de transformer l'énergie mécanique ou électrique aux ondes sonores.

Il existe essentiellement 3 classes: au gaz, à liquide ou électromécanique.

Le type le plus commun est électromécanique basé sur la technique magnétostrictive, ou plus souvent, piézoélectrique qui sont généralement utilisés pour alimenter les systèmes de sonication à bain et corne (sonde) [161].

Les termes corne et sonde à ultrasons (*figure I-13*) font référence à la tige ultrasonore qui transmet les ondes ultrasonores dans le liquide une fois imprégné dedans. Nous nous intéressant ici au bain à ultrason.

La conception standard d'un bain à ultrasons utilisé dans le laboratoire pour la sonochimie implique des transducteurs sur la base d'un réservoir en acier inoxydable.

Les vibrations de la base du réservoir agissent alors comme la source d'ultrason.

Le bain à ultrasons simple est la source d'irradiation ultrasonique la plus largement disponible et la moins chère pour le laboratoire de chimie.

C'est pour cette raison que tant de sonochimistes commencent leurs études en utilisant des bains à ultrasons [170].

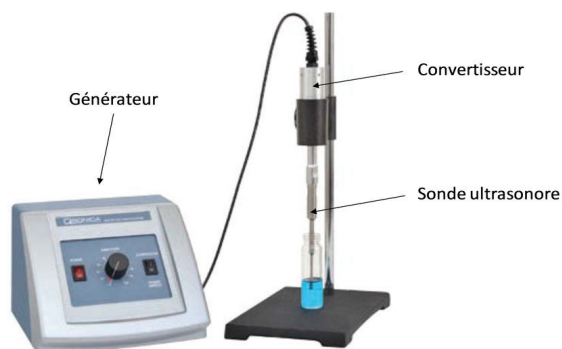


Figure I-13. Sonde à ultrason.

La construction d'un bain à ultrasons est très simple (**figure I-14**).

Il se compose généralement d'un réservoir en acier inoxydable de section rectangulaire avec un ou plusieurs transducteurs (en fonction de la taille du bain) solidement fixés sous la base.

Généralement, des transducteurs piézoélectriques sont utilisés et ceux-ci sont liés avec de la résine époxy.

La plupart des réservoirs, en particulier ceux de plus grandes tailles, ont également une forme de bain thermostatique de laboratoire [170].

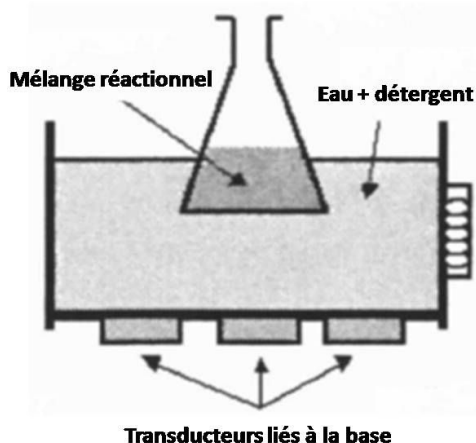


Figure I-14. Schéma du bain de nettoyage à ultrason.

Le liquide dans le bain sera normalement de l'eau contenant une petite quantité de tensioactif.

Ceci est appelé le milieu de couplage parce qu'il agit comme le conducteur pour l'énergie ultrasonore à partir des transducteurs vers l'eau et de là dans n'importe quel récipient trempé dans l'eau.

Lorsque l'eau est utilisée, la limite supérieure pour les températures de fonctionnement ne peut évidemment pas dépasser 100 °C, mais des expériences ont montré que la température optimale pour le nettoyage dans les systèmes aqueux est d'environ 50 °C [161].

L'aspect le plus important de la sonochimie est peut-être la production de cavitation et cela dépend à la fois du milieu et de la température du système.

En général, une température plus élevée entraînera une plus faible solubilité dans le milieu.

En conséquence, il y aura une réduction du nombre de bulles de cavitation. En effet, chaque solvant a son propre comportement de cavitation vis-à-vis de la température (voir **tableau-4**) [161].

Le contrôle de la température dans les bains autour des températures ambiantes est médiocre parce que le passage des ultrasons de puissance à travers le liquide du bain génère une petite quantité de chaleur.

Le système peut fonctionner sous contrôle thermostatique à des températures supérieures à celles atteintes lors de l'équilibrage thermique du bain dans les conditions normales de fonctionnement.

Il est également d'une importance vitale d'enregistrer la température à l'intérieur du récipient de réaction pendant la sonication car celle-ci tend généralement à être de quelques degrés au-dessus du bain lui-même en raison du chauffage ultrasonore à travers les parois du récipient réactionnel immergé [161,170].

Tableau I-4. Effet de la température sur la cavitation dans divers solvants.

Liquide	PE (°C)	Intensité maximale de la cavitation	T °C auquel la cavitation atteint le maximum	Gamme de T °C (70-100% cavitation)
Eau	100	100	35	20-50
Éthanol	78	46	21	15-27
Benzène	80	43	19	10-32
Éthylèneglycol	197	61	93	75-120

CONCLUSION

Nous avons évoqué dans ce chapitre trois sujets majeurs de ce travail pour porter le maximum de détails au lecteur concernant les nanocomposites, la fonctionnalisation des textiles et le traitement à ultrason.

L'importance des nanocomposites, et la nanotechnologie en général, prend de l'ampleur ces dernières années et les recherches dans ce sujet ne cessent de trouver

des applications dans pratiquement tous les domaines technologiques, environnementales, santé.... et autres.

Un des ces domaine et le traitement des textiles pour leurs conférer des propriétés innovantes, allant de l'effet antibactérien, anti UV, cosmétique, anti-feux... et autre. La méthode d'irradiation par ultrason est l'une des méthodes économiques et eco-freind qui peut assurer, en même temps, la synthèse des nanocomposites et la fonctionnalisation des textiles en un temps très court et une consommation réduite de l'énergie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.K. Dutta, Rohit Srivastava & Joydeep Dutta, *Adv Polym Sci*, 2013, 1-50.
- [2] C.N.R. Rao, A. Muller & A.K. Cheetham, dans C.N.R. Rao, A. Muller, A.K. Cheetham (Ed.), *The Chemistry of Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications*, Wiley, Weinheim, 2004, p. 1-11.
- [3] O. Witschger, dans Benoît Heré-Bazin (Ed.), *Les nanoparticules Un enjeu majeur pour la santé au travail?*, EDP Sciences, France, 2007, p. 45-104.
- [4] R.H.R.M. Osgood & Jr.J.P.H.Warlimont, *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer, Berlin, 2005.
- [5] M. Stefan, S.V. Nistor & D. Ghica, dans V. Kuncser et L. Miu (Ed.), *Size Effects in Nanostructures Basics and Applications*, Springer, Berlin, 2014, p. 3-25.
- [6] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard & A. K. SenGupta, *J Nanopart Res*, 2012, p. 715-739.
- [7] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y Habibi & R Kumar, *Prog. Polym. Sci*, 2013, p. 1232-1261.
- [8] R. Denning, dans N.A.G. Johnson & I. M. Russell (Ed.), *Advances in wool technology*, Woodhead, Cambridge, 2009, p. 248-262.
- [9] G.E.J. Poinern, *A Laboratory Course in Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, London, 2015, p. 1-13.
- [10] J. Li, Q. Wu & J. Wu, dans M. Aliofkhaezrai (Ed.), *Handbook of Nanoparticles*, Springer, Switzerland, 2016, p. 295-328.
- [11] W. Yi-ming, L. Jian-hua & H. Ruo-yu, *J. Cent. South Univ*, 2012, p. 863-868.
- [12] S.K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*, Capital Publishing, Amsterdam, 2015, p.77-109.
- [13] Y. K. Kim, dans R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles Improving Comfort, Performance and Protection*, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2015, p. 463-485.
- [14] S. Chawla, M. Saroha & R.K. Kotnala, *Electron. Mater. Lett*, 2014, p. 73-80.
- [15] Kh. A. Abdullin, N. B. Bakranov, D. V. Ismailov, J. K. Kalkozova, S. E. Kumekov, L. V. Podrezova & G. Cicero, *Semiconductors*, 2014, p. 487-491.
- [16] N. Preda, M. Enculescu, I. Zgura, M. Socol, C. Florica, A. Evanghelidis, E. Matei & I. Enculescu, dans V. K. L. Miu(ed.), *Size Effects in Nanostructures Basics and Applications*, Springer, Berlin, 2014, p.109-165.
- [17] A. Yadav, V. Prasad, A.A. Kathe, S. Raj, D. Yadav, C. Sundamoorthy & N. Vigneshwaran, *Bull. Mater. Sci*, 2006, p. 641-645.
- [18] S. Faraji & F.N. Ani, *J Electroceram*, 2016, p. 122-128.

- [19] S.H. Chang, C.C. Yang, T-h. Hu, S. y. Chen & I.Y-y. Bu, dans S.-H. Chang *et al.* (Ed.), *Advanced Materials*, Springer, Switzerland, 2014, p. 347-353.
- [20] T.M. McBeath & M.J. McLaughlin, *Plant Soil*, 2014, p. 843-855.
- [21] P. Farazmand, M. Khanlary, S. Fehli, A.S. Elahi & M. Ghoranneviss, *J Inorg Organomet Polym*, 2015, p. 942-947.
- [22] S.K. Shukla, S.R. Deshpande, S.K. Shukla & A. Tiwari, *Talanta*, 2012, p. 283-287.
- [23] R.S. Yadav, P. Mishra & A.C. Pandey, *Inorganic Materials*, 2010, p. 163-167.
- [24] C. Wang, J. Lv, Y. Ren, Q. Zhou, J. Chen, T. Zhi, Z. Lu, D. Gao, Z. Ma & L. Jin, *Carbohydr. Polym*, 2016, p. 106-113.
- [25] A.P. Voitovich, G.E. Malashkevich & N.V. Tarasenko, dans B. Di Bartolo *et al.* (Ed.), *Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale*, NATO Science for Peace and Security, Springer, Dordrecht, 2013, p. 177-193.
- [26] Y-B. Hahn, *Korean J. Chem. Eng*, 2011, p. 1797-1813.
- [27] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L.C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan & D. Mohamad, *Nano-Micro Lett*, 2015, p. 219-242.
- [28] E.S. Kumar, S.Singh & M.S.R. Rao, dans M.S.R. Rao & T. Okada (Ed.), *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*, Springer, India, 2014, p. 1-38.
- [29] V.V. Pokropivny & M.M. Kasumov, *Tech. Phys. Lett*, 2007, p. 44-95.
- [30] N. Pandey & R. K. Srivastava, *J. Electron. Mater*, 2015, p. 56-62.
- [31] I. M. Lipatova, *Russ. J. Gen. Chem*, 2013, p. 205-213.
- [32] N. Vrinceanu, D. Tanasa, C.M. Hristodor, F. Brinza, E. Popovici, D. Gherca, A. Pui, D. Coman, A. Carsmariu, I. Bistricianu & G. Broasca, *J Therm Anal Calorim*, 2013, p. 1107-1119.
- [33] J.L. Gomez & O. Tigli, *J Mater Sci*, 2013, p. 612-624.
- [34] R. Suntako, *Bull. Mater. Sci*, 2015, p. 1033-1038.
- [35] R. Suryanarayanan, dans M.S.R. Rao & T. Okada (Ed.), *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*, Springer, India, 2014, p. 289-307.
- [36] I. Fajzulin, X. Zhu & M. Moller, *J. Coat. Technol. Res*, 2015, p. 617-632.
- [37] C. Katepetch, R. Rujiravanit & H. Tamura, *Cellulose*, 2013, p. 1275-1292.
- [38] V. BILGIN, *J. Electron. Mater*, 2009, p. 1969-1979.
- [39] H. KASHANI, *J. Electron. Mater*, 1998, p. 876-883.
- [40] M.A. Shiryayev, S.A. Eremin & A.N. Baranov, *Nanotechnol Russ*, 2014, p. 99-115.
- [41] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar & A. Umar, *Nano-Micro Lett*, 2015, 97-120.
- [42] S Tyagi, S. Devi & A.K. Paul, dans V.K. Jain & A. Verma (Ed.), *Physics of Semiconductor Devices*, Springer, Switzerland, 2014, p. 707-708.
- [43] Y. Zhu, D. Liu, Y. Lai & M. Meng, *J Nanopart Res*, 2014, p. 2305-2318.
- [44] S.A. Ovalle-Serrano, V.S. Carrillo, C. Blanco-Tirado, J.P. Hinestroza & M.Y. Combariza, *Cellulose*, 2015, p. 1841-1852.
- [45] S.P. Chaudhari, A.B. Bodade & G.N. Chaudhari, *Korean J. Chem. Eng*, 2013, p. 2001-2007.
- [46] A. Bagabas, A. Alshammari, M.F.A Aboud & H. Kosslick, *Nanoscale Res. Lett*, 2013, p. 516-526.
- [47] B.C. Heng, X. Zhao, E.C. Tan, N. Khamis, A. Assodani, S. Xiong, C. Ruedl, K.W. Ng & J.S-C. Loo, *Arch Toxicol*, 2011, p. 1517-1528.

- [48] I.M. El-Nahhal, S.M. Zourab, F.S. Kodeh, A.A. Elmanama, M. Selmane, I. Genois & F. Babonneau, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, p. 3970-3975.
- [49] D.D. Smet & M. Vanneste, dans W.C. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates*. Woodhead, Cambridge, 2019, p. 237-261.
- [50] X. Meng, M. Zhang & B. Adhikari, *Food Bioprocess Technol*, 2014, p. 126-132.
- [51] J.A. Tanna, R.G. Chaudhary, H.D. Juneja, N.V. Gandhare & A.R. Rai, *BioNanoSci*, 2015, p. 123-134.
- [52] S. Azizi, M.B. Ahmad, N.A. Ibrahim, M.Z. Hussein & F. Namvar, *Int. J. Mol. Sci*, 2014, p. 11040-11053.
- [53] S. Kalia, S. Kango, A. Kumar, Y. Haldorai, B. Kumari & R. Kumar, *Colloid Polym Sci*, 2014, p. 2025-2052.
- [54] M. Yousefi, E. Noori, D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari & T. Gholami, *J Clust Sci*, 2014, p. 397-408.
- [55] Y. Haldorai & J-J. Shim, *Adv Polym Sci*, 2015, p. 249-282.
- [56] D.W. Chae & B.C. Kim, *Macromol. Res*, 2010, p. 772-776.
- [57] S. Aryabadie, M. Sadeghi-Kiakhani & M. Arami, *Fibers Polym*, 2015, p. 2529-2537.
- [58] R.Y. Hong & Q. Chen, *Adv Polym Sci*, 2015, p. 1-38.
- [59] S. Doakhana, M. Montazer, A. Rashidia, R. Moniri & M.B. Moghadam, *Carbohydr. Polym*, 2013, p. 737-748.
- [60] C. Pholnak, C. Sirisathitkul, S. Soontaranon & S. Rugmai, *Natl Acad Sci Lett*, 2016, p. 125-129.
- [61] L. Shi, Y. Zhao, X. Zhang, H. Su & T. Tan, *Korean J. Chem. Eng*, 2008, p. 1434-1438.
- [62] D. Arif, M.B.K. Niazi, N. Ul-Haq, M.N. Anwar & E. Hashmi, *Fibers Polym*, 2015, p. 1519-1526.
- [63] H.E. Nasr, S.M. Sayyah, D.M. Essa, S.H. Samaha & A.M. Rabie, *Carbohydr. Polym*, 2009, p. 36-45.
- [64] I. Kardas, M.H. Struszczyk, M. Kucharska, L.A.M. van den Broek, J.E.G. van Dam & D. Ciechanska, dans P. Navard (Ed.), *The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE)*, Springer, Wien, 2012, p. 329-373.
- [65] R. Shukla, D.P. Dutta, J. Ramkumar, B.P. Mandal & A.K. Tyagi, dans R. Vajtai (Ed.), *Handbook of Nanomaterials*, Springer, Berlin, 2013, p. 517-551.
- [66] A.B. Patil & B.M. Bhanage, dans M. Aliofkhaezai (Ed.), *Handbook of Nanoparticles*, Springer, Switzerland, 2016, p. 143-166.
- [67] G. Yang & J-J. Zhu, dans M. Ashokkumar (Ed.), *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*, Springer, Singapore, 2015, p. 1-30.
- [68] K. Rajendran & T. Sivalingam, *Ind Crops Prod*, 2013, p. 160-167.
- [69] S.H. Zhu & Y. Bai, *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2008, p. 1886-1901.
- [70] S.N. Bhattacharya, M.R. Kamal & R.K. Gupta, *Polymeric Nanocomposites Theory and Practice*, Hanser, Munich, 2008.
- [71] R.A.A. Muzzarelli, dans S. MUSUMECI & M.G. PAOLETTI (Ed.) *Binomium chitin-chitosan : recent issues*, Nova Biomedical Books, New York, 2009, p.1-26.
- [72] R.A.A. Muzzarelli, dans N.S. Gupta (Ed.), *Chitin: Formation and Diagenesis*, Springer, Dordrecht, 2011, p.1-34.
- [73] R.A.A. Muzzarelli, *CHITIN*, Pergamon Press, Oxford, 1977.

- [74] M.Z. Karagozlu, F. Karadeniz & S-K. Kim, dans S-K. Kim (Ed.), *Chitin and Chitosan derivatives Advances in Drug Discovery and Developments*, CRC Press, Boca Raton, 2014, p. 183-190.
- [75] H.E. Junginer & A.M.M. Sadeghi, dans Se-K. Kim (Ed.), *Chitin and Chitosan derivatives Advances in Drug Discovery and Developments*, CRC Press, Boca Raton, 2014, p.15-68.
- [76] S-K. Kim & J. Venkatesan, dans Se-K. Kim (Ed.), *Chitin and Chitosan derivatives Advances in Drug Discovery and Developments*, CRC Press, Boca Raton, 2014, p. 1-14.
- [77] A.K. Sood, Z.L. Wang, D.L. Polla, N.K. Dhar, T. Manzur & A.F.M. Anwar, dans O. Sergiyenko (Ed.), *Optoelectronic devices and properties*, InTech, Croatia, 2011, p.173-196.
- [78] Y. Lu & J. Zhong, dans T. Steiner (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, ARTECH House, Boston, 2004, p. 187-224.
- [79] S.B. Rana, A. Singh & N. Kaur, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, p. 44-52.
- [80] N. Peyghambarian & M. Fallahi, dans S-S. Sun & L.R. Dalton (Ed.), *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, 2017, p.1-24.
- [81] J. Piprek, dans S-S. Sun & L.R. Dalton (Ed.), *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, 2017, p. 25-46.
- [82] A. El-Shafei, M. ElShemy & A. Abou-Okeil, *Carbohydr. Polym*, 2015, p. 83-90.
- [83] A.R. Horrocks & B.K. Kandola, *Flame resistant composites and nanocomposites*, in F. Selcen Kilinc eds. *Handbook of fire resistant textiles*, Woodhead, Oxford, 2013, p. 283-315.
- [84] A. Jalal Uddin, dans R. Alagirusamy & A. Das (Ed.), *Technical textile yarns: Industrial and medical applications*, Woodhead, Cambridge, 2010, p. 259-293.
- [85] J. Bueno, dans M. Rai & Kateryna Kon (Ed.), *Nanotechnology in diagnosos, treatment and prophylaxis of infectious diseases*, Academic Press, London, 2015, p. 19-38.
- [86] S. Liu & G. Sun, dans V.T. Bartels (Ed.), *Handbook of medical textiles*, Woodhead , Cambridge, 2011, p. 336-354.
- [87] U. Wollina, M.B Abdel-Naser & S. Verma, dans U-C. Hipler & P. Elsner (Ed.), *Biofunctional Textiles and the Skin*. Basel, Karger, 2006, p. 1–16.
- [88] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H.Hasan & D. Mohamad, *Nano-Micro Lett*, 2015, p. 219-242.
- [89] F.C.de F. Barros, V.de O.S. Neto, T.V. Carvalho, R.S. Vieira, G.M.M. Silva & R.F. do Nascimento, dans V.K. Thakur & M.K. Thakur (Ed.), *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*, Springer, India, 2015, p. 497-531.
- [90] C.N. Cheaburu-Yilmaz, O. Yilmaz & C. Vasile, dans V.K. Thakur & M.K. Thakur (Ed.), *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*, Springer, India, 2015, p. 341-386.
- [91] E.A. López-López, M.A. Hernández-Gallegos, M. Cornejo-Mazón & H. Hernández-Sánchez, dans H. Hernández-Sánchez & G. F. Gutiérrez-López (Ed.), *Food Nanoscience and Nanotechnology*, Springer, New York, 2015, p. 59-68.
- [92] S. Siahrostamiand & A. Vojvodic, *J. Phys. Chem. C*, 2015, p. 1032-1050.

- [93] P.K. Dutta, R. Srivastava & J. Dutta, *Adv Polym Sci*, 2013, p. 1-50.
- [94] A. Becheri, M. Durr, P.L. Nostro & P. Baglioni, *J Nanopart Res*, 2008, p. 679-689.
- [95] M. Zimniewska & J. Batog, dans R.M. Kozłowski (Ed.), *Handbook of natural fibres Volume 2: Processing and applications*, Woodhead, Cambridge, 2012, p. 141-164.
- [96] X. He, R. Tao, T. Zhou, C. Wang & K. Xie, *Carbohydr. Polym*, 2014, p. 558-565.
- [97] A.L. Tolstov & O.V. Gres, *Theor. Exp. Chem*, 2013, p. 353-367.
- [98] J. Hafsa, M.A. Smach, B. Charfeddine, K. Limem, H. Majdoub & S. Rouatbi, *Ann. Pharm. Fr*, 2016, p. 27-33.
- [99] S. Anandhavelu & S. Thambidurai, *Carbohydr. Polym*, 2011, p. 1565-1569.
- [100] G.S. Dhillon, S. Kaur & S.K. Brar, *Int Nano Lett*, 2014, p. 107-118.
- [101] A. Nithya & K. Jothivenkatachalam, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015, p. 10207-10216.
- [102] A.C. Jayasuriya, A. Aryaei & A.H. Jayatissa, *Mater. Sci. Eng., C*, 2013, p. 3688-3696.
- [103] M. Khajeh & A.R. Golzary, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc*, 2014, p. 189-194.
- [104] S.M. Dehaghi, B. Rahmanifar, A.M. Moradi & P.A. Azar, *J. Saudi Chem. Soc*, 2014, p. 348-355.
- [105] M.M. AbdElhady, *Int. J. Carbohydr. Chem*, 2012, p. 1-7.
- [106] R. Salehi, M. Aramia, N.M. Mahmoodi, H. Bahrami & S. Khorramfar, *Colloids Surf. B COLLOID SURFACE B*, 2010, p. 86-93.
- [107] S. Anandhavelu & S. Thambidurai, *Ionics*, 2013, p. 903-909.
- [108] K. Ghanbari & A. Sivandi, *Curr. Anal. Chem*, 2020, p. 996-1009.
- [109] A. Hassanein, N. Salahuddin, A. Matsuda, G. Kawamura & M. Elfiky, *Mater. Sci. Eng., C*, 2017, p. 494-501.
- [110] E. Alzahrani, *Anal. Chem. Insights*, 2018, p. 1-13.
- [111] J.M. Lagaron, A. Lopez-Rubio, M.J. Fabra & R. Pérez-Masia, dans A.G. Gaonkar, N. Vasisht, A.R. Khare & R. Sobel (Ed.), *Microencapsulation in the Food Industry: A Practical Implementation Guide*, Academic Press, London, 2014, p. 399-406.
- [112] T.V. Duncan, *J. Colloid Interface Sci*, 2011, p. 1-24.
- [113] A. Sanmugam, D. Vikraman, H.J. Park & H-S. Kim, *Nanomaterials*, 2017, p. 363-377.
- [114] M.H. Mostafa, M.A. Elsayy, M.S.A. Darwish, L.I. Hussein & A.H. Abdaleem, *Mater. Chem. Phys*, 2020, 122914-122923.
- [115] S. Kumar, B. Krishnakumar, A.J.F.N. Sobral & J. Koh, *Carbohydr. Polym*, 2019, p. 559-563.
- [116] C-H. Lee & Gyu-Chul Yi, dans G-C. Yi (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications*, Springer, Berlin, 2012, p. 37-63.
- [117] C. Narula, I. Kaur & N. Kaur, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015, p. 791-800.
- [118] T.A. Safeera & E.I. Anila, *Int. J. Biol. Macromol*, 2017, p. 1833-1846.
- [119] E. Yan, C. Wang, S. Wang, L. Sun, Y. Wang, L. Fan & D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol*, 2011, p. 458-461.

- [120] S.E-S. Saeed, M.M. El-Molla, M.L. Hassan, E. Bakir, M.M.S. Abdel-Mottaleb & M.S.A. Abdel-Mottaleb, *Carbohydr. Polym*, 2014, p. 817-824.
- [121] S-H. Lim & S.M. Hudson, *Carbohydr. Polym*, 2004, p. 227-234.
- [122] K.F. El-tahlawy, M.A. El-bendary, A.G. Elhendawy & S.M. Hudson, *Carbohydr. Polym*, 2005, p. 421-430.
- [123] I.M. Lipatova, *Russ. J. Gen. Chem*, 2013, p. 205-213.
- [124] K. Rajendran & T. Sivalingam, *Ind Crops Prod*, 2013, p. 160-167.
- [125] S. Preethi, K. Abarna, M. Nithyasri, P. Kishore, K. Deepika, R. Ranjithkumar, V. Bhuvaneshwari & D. Bharathi, *Int. J. Biol. Macromol*, 2020, p. 2779-2817.
- [126] S. Kumar, F. Ye, B. Mazinani, S. Dobretsov & J. Dutta, *Int. J. Mol. Sci*, 2021, p. 4513-4526.
- [127] J. SHEN, dans N.A.G. Johnson & I.M. Russell (Ed.), *Advances in wool technology*, Woodhead, Cambridge, 2009, p. 147-177.
- [128] S. Mondal, *Appl. Therm. Eng*, 2008, p. 1536-1550.
- [129] C. Byrne, dans A.R. Horrocks & S.C. Anand (Ed.) *Handbook of Technical Textiles*, Woodhead, Cambridge, 2000, p. 1-23.
- [130] A. Hebeish, F.A. Abdel-Mohdy, M.M.G. Fouda, Z. Elsaid, S. Essam, G.H. Tammam & E.A. Drees, *Carbohydr. Polym*, 2011, p. 1684-1691.
- [131] J. BORSA, dans R.M. Kozłowski (Ed.), *Handbook of natural fibres: Processing and applications*, Woodhead, Cambridge, 2012, p. 428-452.
- [132] X. Cheng, K. Ma, R. Li, X. Ren & T.S. Huang, *Appl. Surf. Sci*, 2014, p. 138-143.
- [133] M. Periolatto, F. Ferrero & C. Vineis, *Carbohydr. Polym*, 2012, p. 201-205.
- [134] F. Mirshahi, A. Khosravi, K. Gharanjig & J. Fakhari, *Iran Polym J*, 2013, p. 843-851.
- [135] D. Zhang, G. Zhang, L. Chen, Y. Liao, Y. Chen, H. Lin & H. Morikawa, *Fibers. Polym*, 2014, p. 1842-1849.
- [136] R.A. Arain, Z. Khatri, M.H. Memon & I-S. Kim, *Carbohydr. Polym*, 2013, p. 326-331.
- [137] E. Onder & N. Sarier, dans R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles Improving Comfort, Performance and Protection*, Woodhead, Cambridge, 2015, p. 17-98.
- [138] M. Gouda & S.M.A.S. Keshk, *Evaluation of multifunctional properties of cotton fabric based on metal/chitosan film*, *Carbohydr. Polym*, 2010, p. 504-512.
- [139] L. Van Langenhove & R. Paul, dans R. Paul, *Functional Finishes for Textiles Improving Comfort, Performance and Protection*, Woodhead, Cambridge, 2015, p. 333-360.
- [140] R.M. Kozłowski, dans R.M. Kozłowski (Ed.), *Handbook of natural fibres: Processing and applications*, Woodhead, Cambridge, 2012, p. 30-59.
- [141] M. Neisius, T. Stelzig, S. Liang & S. Gaan, dans R. Paul, *Functional Finishes for Textiles Improving Comfort, Performance and Protection*, Woodhead, Cambridge, 2015, p. 429-461.
- [142] A. Yadav, V. Prasad, A.A. KATHE, S. Raj, D. Yadav, C. Sundamoorthy & N. Vigneshwaran, *Bull. Mater. Sci*. 2006, p. 641-645.
- [143] R. Conway, dans A.R. Horrocks & S.C. Anand (Ed.) *Handbook of Technical Textiles: Technical Textile Processes*, Woodhead, Cambridge, 2016, p. 189-210.

- [144] G. Song, dans V.T. Bartels (Ed.) Handbook of medical textiles, Woodhead , Cambridge, 2011, p. 198-215.
- [145] T. Ristić, L.F. Zemljič, M. Novak, M.K. Kunčič, S. Sonjak, N.G. Cimerman & S. Strnad, dans A. Méndez-Vilas (Ed.), Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, FORMATEX, 2011, p. 36-51.
- [146] Y. Li, Y. Zou, D. An, Y. Hou, Q. Zhou & L. Zhang, Investigation of Antibacterial Properties of Nano-ZnO Assembled Cotton Fibers, *Fibers Polym.* 2013, p. 990-995.
- [147] O. Hauck, N. Allen, G.C. Lees, H. Rowe & J. Verran, Preliminary Studies Into Wash-Fast Antimicrobial Treatments of Polyester, Woodhead, Cambridge, 2010, p.122-125.
- [148] V. Popescu, A. Muresan, G. Popescu, M. Balan & M. Dobromir, *Carbohydr. Polym*, 2016, p. 94-105.
- [149] M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig & M. Arami, *J Ind Eng Chem*, 2015, p. 78-85.
- [150] A.R. Shirvan, N.H. Nejad & A. Bashari, *Fibers. Polym*, 2014, p. 1908-1914.
- [151] F. Ferrero, M. Periolatto & S. Ferrario, *J. Clean. Prod*, 2015, p. 244-252.
- [152] M. Joshi & B.S. Butola, dans M.L. Gulrajani, *Advances in the dyeing and finishing of technical textiles*, Woodhead , Cambridge, 2013, p. 355-401.
- [153] C-E. Zhou & C. Kan, *Cellulose*, 2014, p. 2951-2962.
- [154] S.K. Ghosh, dans S.K. Ghosh (Ed.), *Functional Coatings*, Wiley, Germany, 2006, p. 1-26.
- [155] R. Tylingo, S. Mania & J. Szwacki, *React. Funct. Polym*, 2016, p. 64-72.
- [156] F. Fan, W. Zhang & C. Wang, *Cellulose*, 2015, p. 1427-1438.
- [157] B. Jena, B.P. Das, A. Khandual, S. Sahu & L. Behera, *Mater. Today: Proc*, 2015, p. 1776-1791.
- [158] S. Islam & F. Mohammad, dans S.S. Muthu (Ed.) *Textile Science and Clothing Technology*, Springer, Singapore, 2014, p. 63-82.
- [159] Y. Mastai & A. Gedanken, dans C.N.R. Rao, A. Muller & A.K. Cheetham (Ed.) *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley, Weinheim, 2004, p. 113-164.
- [160] M.D. Luque de Castro & F.P. Capote, dans M.D. Luque de Castro & F. Priego Capote (Ed.), *Analytical applications of ultrasound*, Elsevier, Oxford, 2007, p. 1-33.
- [161] T. Mason & D. Peters, *Practical Sonochemistry: Uses and Applications of Ultrasound*, Woodhead, Cambridge, 2002.
- [162] A.B. Patil & B.M. Bhanage, dans M. Aliofkhaezrai (Ed.), *Handbook of Nanoparticles*, Springer, Switzerland, 2016, p. 143-166.
- [163] P. Cintas, G. Cravotto, A. Barge & K. Martina, *Top Curr Chem.* 2015, p. 239-284.
- [164] M. Sillanpää, T-D. Pham & R.A. Shrestha, *Ultrasound Technology in Green Chemistry*, Springer, Heidelberg, 2011.
- [165] Z. Sharifalhosseini, M.H. Entezari, R. Jalal, *Ultrason Sonochem*, 2015, p. 466-473.
- [166] G. Jun, J. LiPing & Z. JunJie, *Sci. China Chem*, 2012, p. 2292-2310.

- [167] J.J. Wu & G-J. Lee, dans M. Ashokkumar (Ed.), Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, Springer, Singapore, 2015, p. 1-33.
- [168] H. Kuttruff, Ultrasonics: Fundamentals and Applications, Elsevier, England, 1991.
- [169] C.N.R. Rao & K. Biswas, Essentials of Inorganic Materials Synthesis, Wiley, Canada, 2015, p. 47-52.
- [170] S.V. Ley & C.M.R. Low, Ultrasound in Synthesis, Springer, Berlin, 1989.
- [171] R.E. APFEL, dans L.A. Crum, T.J. Mason, J.L. Reisse & K.S. Suslick (Ed.), Sonochemistry and Sonoluminescence, Springer, Dordrecht, 1999, p. 1-24.
- [172] H.M. Santos, C. Lodeiro & J-L. Capelo-Martinez, dans J-L. Capelo-Martinez (Ed.), Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications, Wiley, Weinheim, 2009, p. 1-15.
- [173] N. Pokhrel, P.K. Vabbina & N. Pala, Ultrason Sonochem, 2016, p. 104-128.

CHAPITRE II

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour l'élaboration des nanocomposites chitosane-ZnO lors de la fonctionnalisation du textile usagé.

Les techniques de caractérisation et l'étude des propriétés des nanocomposites générés sont également détaillées.

On commencera par présenter le matériel nécessaire ainsi que l'appareillage expérimental consacré à la réalisation de ce travail à savoir : les différents produits chimiques, le bain à ultrason et la préparation des tissus usagés de coton.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons en commençant par le traitement in situ des tissus usagés de coton par la méthode de précipitation et par la méthode à ultrasons puis les techniques physico-chimiques et optiques.

II-1. APPAREILLAGE ET MATERIAUX EXPERIMENTAUX

II-1.1. Produits chimiques

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivants:

Deux types de chitosanes de caractéristiques différentes (poids moléculaire et degré de désacétylation) ont été utilisés, à savoir :

- Un chitosane commercial (CC) (**figure II-1**) fournie par Sigma-Aldrich (numéro de produit C3646), obtenue des carapaces de crabes avec un degré de désacétylation de 96 % et un poids moléculaire moyen de 1260 kDa basé sur la précision du service technique de Sigma-Aldrich.

Ce chitosane est utilisé comme produit de poids moléculaire (PM) et degré de désacétylation (DD) élevé.

- Un chitosane synthétisé (SC) obtenue des carapaces de crevettes « *aristeus antennatus* » (**figure II-2**), 86% désacétylé (obtenue par titrage potentiométrique) avec un PM de 385 kDa (obtenue par la mesure de la viscosité en utilisant un viscosimètre de type Ubbelohde). La procédure de préparation de ce chitosane est détaillée dans [1]. Ce chitosane est utilisé comme produit de poids moléculaire (PM) et degré de désacétylation (DD) moyens.

Le sulfate de zinc hexahydraté ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) comme précurseur de zinc, l'hydroxyle de sodium comme agent réducteur, l'acide acétique et l'acétone provenant de Sigma-Aldrich, sont de qualité analytique et ont été utilisés sans aucune purification.

Les souches de référence de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) et *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) utilisés dans l'étude antibactérienne ont été obtenues de l'institut Pasteur d'Alger.



Figure II-1. Le chitosane commerciale, (a) son flacon et (b) la poudre de chitosane

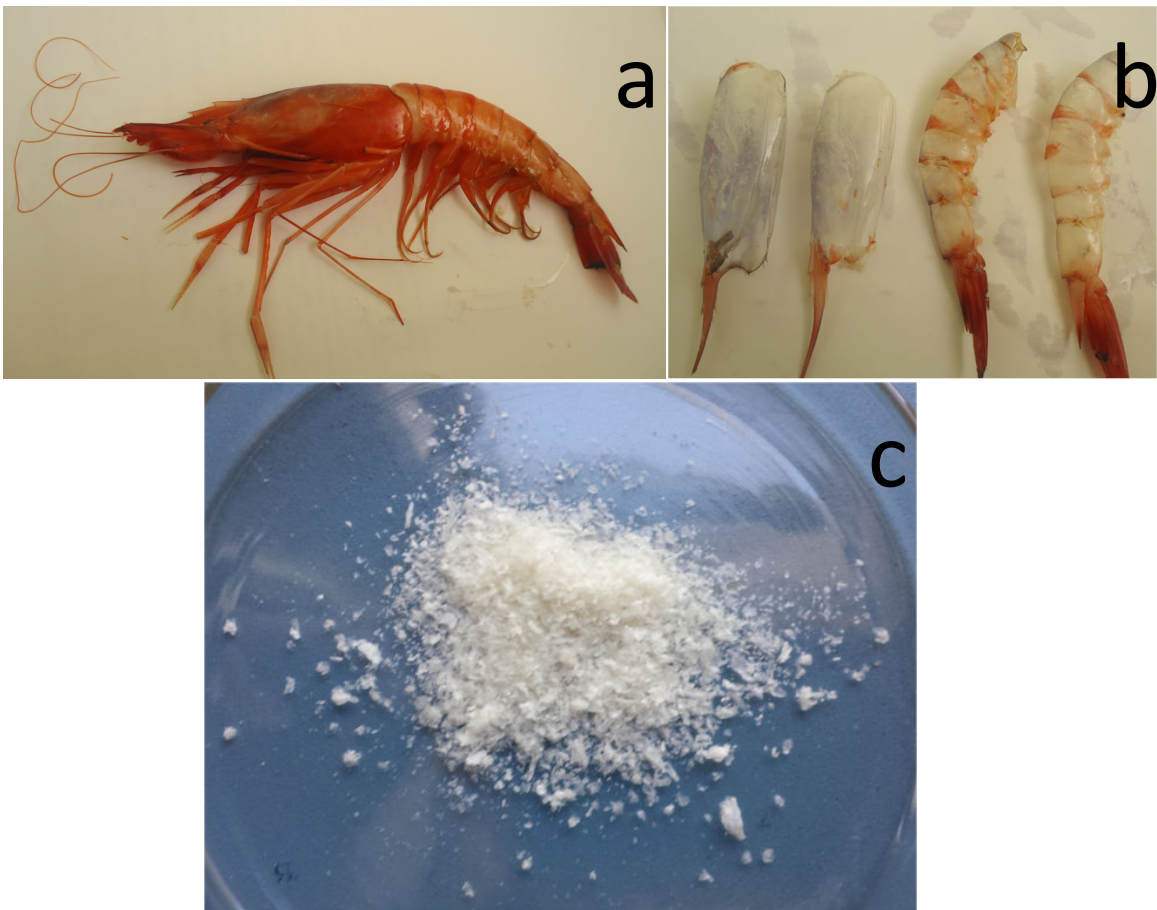


Figure II-2. Le chitosane préparé à partir des carapaces de crevette rouge (a) la crevette rouge, (b) les carapaces utilisées et (c) la poudre de chitosane générée.

II-1.2. Préparation du bain à ultrason

Un bain à ultrasons numérique (WiseClean, modèle WUC - D06H avec un panier en acier inoxydable) a été utilisé.

Ce bain à ultrasons comporte trois transducteurs avec une fréquence de fonctionnement de 40 kHz.

Les vibrations de la base du réservoir agissent alors comme source d'ultrason.

Le liquide dans le bain est l'eau de robinet contenant une petite quantité de tensioactif (1 ou 2%).

L'ajout du tensioactif facilite la cavitation, il réduit la tension superficielle de l'eau pour faciliter une meilleure distribution de la cavitation dans l'eau du bain [2].

Le bain à ultrason a été soumis au test de la feuille d'aluminium (**figure II-3**) [2].

Pour s'assurer de sa puissance sonochimique et pour localiser la position de l'effet sonochimique maximal.

Ce test consiste à introduire une pièce de feuille d'aluminium dans le bain pour 30 secondes.

Une fois retirée, la feuille doit être largement perforée indiquant l'efficacité de la sonochimie du bain.

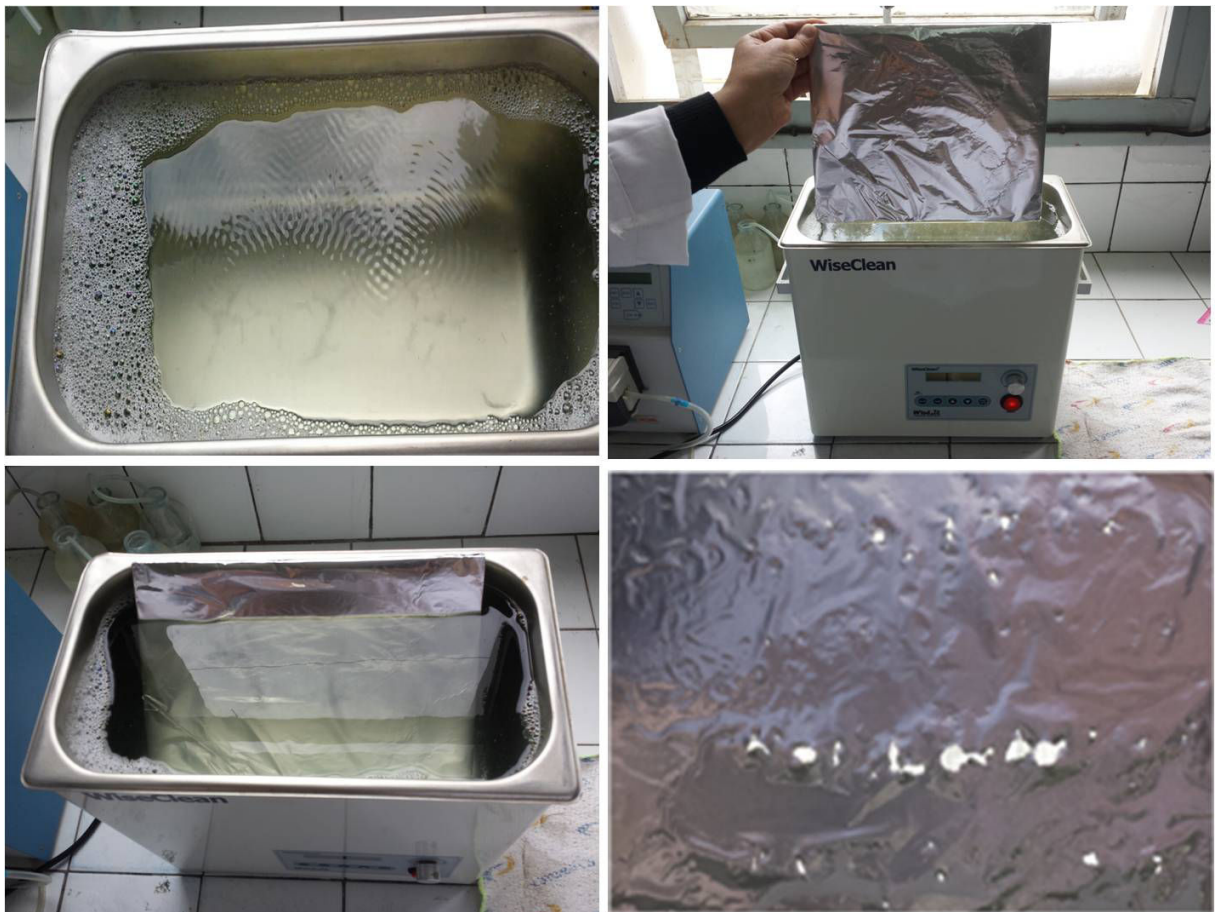


Figure II-3. Le test de la feuille d'aluminium.

Un certain nombre de séries horizontales distinctes de perforations apparaissent sur la feuille après quelque 30 secondes d'immersion et les perforations maximales se produisent au maximum intensité.

La puissance ultrasonique dans le liquide du bain n'est pas uniforme le long de sa hauteur à partir de la base.

C'est parce que l'ultrason, comme tout son, passe à travers l'eau sous la forme d'une onde et l'onde a des positions d'amplitude maximale à des multiples de la demi-longueur d'onde du son.

La position du récipient réactionnel dans le bain est ajustée pour donner un effet sonochimique maximum.

Cette position est calculée à partir de l'équation (1) [2]:

$$V = f \lambda \quad (1)$$

Où (v) est la vitesse du son à travers l'eau qui est approximativement 1500 ms^{-1} , (f) est la fréquence de 40.000 cycles par seconde (40 kHz) et (λ) est la longueur d'onde de l'ultrason dans l'eau qui sera d'environ 4 cm.

On peut s'attendre donc à ce que l'effet maximal se produit à des intervalles verticaux de 2 cm à partir de la base.

C'est la distance trouvée entre deux perforations verticales successives sur la feuille d'aluminium sujette du test précédent (voir la **figure II-4**).

D'après ce test, le récipient réactionnel doit être fixé à 2 cm de la base du bain à ultrason.



Figure II-4. Perforations verticales et successives de la feuille d'aluminium.

La température à l'intérieur de la cuve à réaction est de $35 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant la sonication.

Cependant, le passage des ondes d'ultrason à travers le liquide du bain génère une petite quantité de chaleur qui conduit à l'augmentation de la température.

Pour assurer l'efficacité de la sonication et la reproductibilité des résultats, la température du bain est maintenue à la valeur désirée par addition de la glace.

Afin de contrôler la température du milieu réactionnel, un thermomètre à thermocouple a été introduit dans le récipient le long de l'expérience.

II-1.3. Préparation du tissu de coton utilisé

Un tissu utilisé 100% coton presque neuf a été obtenu à partir d'un marché local de vêtements d'occasion.

Des morceaux de $127 \times 127 \text{ mm}^2$ ont été coupés et lavés dans un bain contenant 1 % de dodécylsulfate de sodium (SDS) à 40°C pendant 1 h sous agitation.

Après rinçage à l'eau distillée, les tissus ont été séchés à l'air et pesés individuellement.

Le tissu avant et après lavage est présenté dans la **figure II-5**.

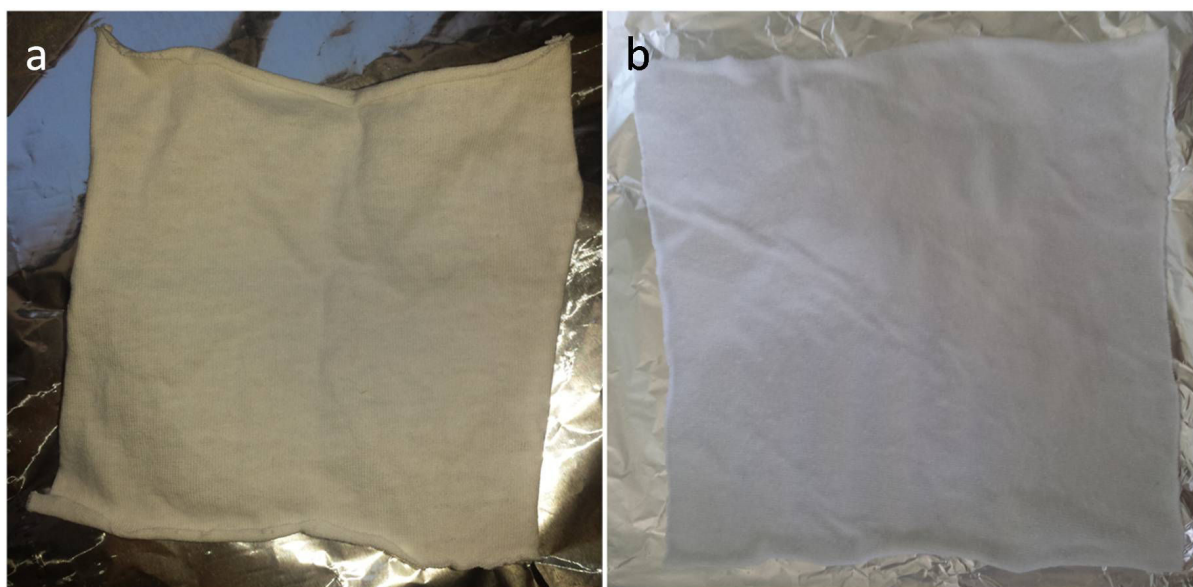


Figure II-5. Un morceau du tissu de coton usagé de $127 \times 127 \text{ mm}^2$ (a) avant et (b) après lavage.

II-2. TRAITEMENT IN-SITU DU TISSU EN COTON ET GENERATION DES NANOCOMPOSITES

II-2.1. Par la méthode de précipitation

La méthode de précipitation, appelé aussi méthode de co-précipitation, est une méthode chimique simple de synthèse des nanoparticules inorganiques sur une hôte de polymère, formant ainsi un nanocomposite.

Elle consiste à mélanger les solutions de l'hôte (matrice) et la solution de précurseur d'ion métallique pour une certaine durée et sous une certaine température avant d'ajouter la solution de l'agent réducteur.

A cette étape, un précipité apparaît qui n'est que l'ensemble du nanocomposite. Dans notre étude, le nanocomposite chitosane-ZnO est élaboré au cours de traitement d'un tissu usé de coton pour des fins environnementale et économiques.

Le tissu de coton utilisé a été traité in-situ avec du chitosane-ZnO nanocomposite par la méthode de précipitation comme suit: 0,3 g de chitosane (CC ou SC) a été ajouté à 90 mL d'acide acétique à 1 % (v/v) sous agitation jusqu'à la dissolution complète. Pour assurer un maximum de protonation des groupements amines, le pH de la solution a été ajusté à 5,5. Un morceau du tissu utilisé (127x127 mm²) a été ajouté au bécher à 75±5 °C pour assurer une bonne rétention du chitosane sur le tissu.

Le bécher est mis dans un bain d'huile de paraffine pour assurer une bonne dispersion de la chaleur dans le mélange (**figure II-6a**).

Après 5 min, 0,536 g de ZnSO₄.7H₂O dissous dans 40 mL d'eau distillée a été ajouté goutte à goutte au mélange sous agitation pendant 60 min à la même température. Après refroidissement à température ambiante, un précipité blanc est généré au fond du bécher par l'ajout lent de NaOH de 2 M sous agitation jusqu'à ce que le pH atteigne 10 (**figure II-6b et II-6c**).

Le tissu utilisé a été laissé dans la solution pendant 24 h à 27 °C sans agitation pour assurer l'achèvement du processus de réduction des ions Zn²⁺ retenus par le chitosane à la surface du tissu et pour permettre au précipité de se décanter.

Le tissu a ensuite été retiré de la solution, lavé à l'eau distillée et séché pendant la nuit à 80 °C.

Le nanocomposite précipité de chitosane-ZnO qui reste au fond du bécher a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché pendant la nuit à 80 °C.

Il a été désigné par CC-ZnO(P) pour le nanocomposite généré à partir du chitosane CC et par SC-ZnO(P) pour celui généré à partir du chitosane SC.

A titre de comparaison, la fonctionnalisation du tissu de coton utilisé avec du chitosane pur (CC ou SC) a été effectuée selon le protocole précédent sans ajouter la solution de sulfate de zinc.



Figure II-6. Le dispositif de la méthode de précipitation (a) et le précipité généré une fois le pH du mélange atteint 10 (b) et (c).

II-2.2. Par la méthode d'irradiation aux ultrasons

L'utilisation normale du bain à ultrason dans la réaction chimique implique l'immersion de récipients de réaction en verre standard dans le bain.

Une fois que la position correcte pour le récipient de réaction a été identifiée, il est simple de disposer un support et des pinces afin de le placer dans la position requise (à 2 cm de la base du bain).

Tous les bains à ultrasons se réchauffent sous l'influence des transducteurs de la base, ce qui pose certains problèmes en termes d'efficacité et de reproductibilité des résultats obtenus en sonochimie.

Pour obtenir des résultats reproductibles, le bain a été thermostaté à 35 ± 5 °C en utilisant la glace en maintenant le volume total de l'eau dans le bain constant.

Le tissu en coton utilisé a été traité *in-situ* avec le nanocomposite chitosane-ZnO par irradiation ultrasonore comme suit : 0,3 g de chitosane (CC ou SC) a été dissous dans 90 mL de solution d'acide acétique à 1 %. Le pH de la solution a été ajusté à 5,5 pour assurer un maximum de groupes aminés protonés.



Figure II-7. Le dispositif de la méthode par ultrason (a) et le précipité généré une fois le pH du mélange atteint 10 (b) et (c).

Un morceau de tissu de coton utilisé ($127 \times 127 \text{ mm}^2$) a été ajouté au récipient et exposé aux irradiations ultrasonores à $35 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min.

Ensuite, 0,536 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 40 mL d'eau distillée a été ajouté lentement au récipient sous agitation mécanique.

L'irradiation a été maintenue pendant 20 min à une fréquence de 40 kHz et une amplitude de 75% (**figure II-7a**).

Après cela, le pH de la solution a été ajusté à 10 par addition lente de NaOH (2 M), jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc (**figure II-7b et II-7c**).

Le traitement par ultrasons s'est poursuivi pendant 1h à $35 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le tissu utilisé a ensuite été retiré de la solution, lavé à l'eau distillée et séché à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant toute la nuit.

Le nanocomposite précipité de chitosane-ZnO qui reste au fond du récipient a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché pendant la nuit à 80 °C.

Il a été désigné par CC-ZnO(U) pour le nanocomposite produit à partir de chitosane CC et par SC-ZnO(U) pour celui générée à partir du chitosane SC.

Simultanément et à titre de comparaison, la fonctionnalisation du tissu en coton utilisé avec du chitosane pur (CC ou SC) a été effectuée selon le protocole précédent sans ajouter la solution de sulfate de zinc.

II-3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

Les nanocomposites générés lors du traitement des tissus de coton utilisé ont été récupérés (**figure II-8**), séchés et broyés en poudre fine avant d'être analysés.

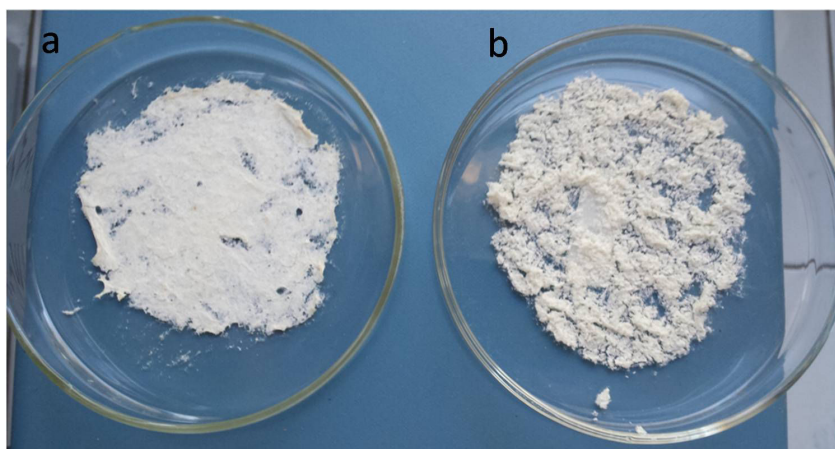


Figure II-8. Les nanocomposites, (a) à base du chitosane commercial (CC) et (b) à base du chitosane synthétisé (SC), générés lors du traitement des tissus de coton utilisé par la méthode à ultrason.

Ils ont été analysés par des moyens d'analyses physico-chimiques.

Pour l'étude des liaisons chimiques entre le chitosane et le ZnO, la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée. La structure cristalline a été déterminée par la Diffraction des Rayons X (DRX), la morphologie et l'analyse élémentaire par la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), les propriétés optiques et optoélectroniques par la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis), la photoluminescence (PL) et la détermination des valeurs de la force d'oscillateur des nanocomposites en connaissant la concentration du zinc dans chaque nanocomposite.

Cette dernière est déterminée par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Tous les spectres de cette étude ont été tracés et traités à l'aide du logiciel ORIGIN 8.0 (OriginLab Inc., États-Unis) [3].

II-3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou Spectroscopie IRTF est une technique d'analyse non destructrice permettant d'identifier rapidement les groupements fonctionnels et donc la « famille chimique » d'un échantillon solide.

Le principe de cette technique est la mesure de la quantité de lumière absorbée par un échantillon.

La FTIR mesure l'absorbance de la lumière infrarouge par un échantillon et génère un spectre « empreinte » basé sur les groupements fonctionnels du matériau.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) des chitosanes CC et SC et des nanocomposites récupérés CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U) ont été enregistrés en mode absorbance sur le spectrophotomètre JASCO FT-IR-4100.

Les échantillons ont été préparés en pastilles KBr et les mesures ont été enregistrées entre 350 et 4000 cm^{-1} .

II-3.2. La diffraction des Rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (sur poudre) est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative.

Cette technique permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, position atomique, ...).

Le principe de cette technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de « diffraction ».

On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

La structure cristalline de tous nos produits, à savoir les deux chitosanes (CC et SC) et les nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U) a été déterminée par la diffraction des rayons X (DRX) avec une acquisition effectuée de 15° à 70° à l'aide du diffractomètre à poudre Bruker D2 PHASER.

Pour estimer la forme des nanostructures de ZnO, on a calculé la taille des cristaux à partir des pics de diffraction (100), (002), (101) et (102) à l'aide de la formule Debye-Scherrer, Equation (2).

La taille moyenne de la cristallite a été prise à partir du pic le plus intense (le pic de diffraction (101)).

$$D_{hkl} = 0.89\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta \quad (2)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, 1,541838 nm, β est la largeur à mi-hauteur en radian du pic de diffraction (hkl) et θ est l'angle de diffraction ($^\circ$).

II-3.3. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en solution limpide, en utilisant une lumière sensiblement monochromatique.

On peut ainsi, par exemple, déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, de manière non destructrice vis-à-vis de l'échantillon.

Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. On peut aussi l'utiliser pour déterminer la concentration précise d'un composé absorbant à partir de son coefficient d'extinction molaire.

Les spectres UV-Vis des échantillons ont été enregistrés à la température ambiante dans le spectrophotomètre Specord 210 plus ANALYTIK JENA.

Les chitosanes CC et SC ont été dissous dans des solutions d'acide acétique à une concentration de 0,1 % (p/v).

Alors que 5 mg des nanocomposites ont été suspendus dans 5 mL d'éthanol absolu et irradiés par ultrason pendant 20 min avant l'analyse pour homogénéiser leur dispersion dans le liquide.

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés entre 200 et 800 nm.

II-3.4. La photoluminescence (PL)

La spectroscopie de fluorescence est une méthode optique qui s'appuie sur le phénomène de luminescence, à savoir, le rayonnement émis par des molécules qui, après avoir été excitées par une onde électromagnétique, reviennent à leur niveau d'énergie inférieur.

La luminescence est divisée en 2 catégories selon la nature de l'état excité : la fluorescence et la phosphorescence.

Il est très difficile, voire impossible, d'observer le phénomène de phosphorescence dans un milieu liquide.

Il n'est généralement pas observé dans les gaz ou les solides.

Le temps de vie de cet état peut atteindre la seconde, voire plus.

Comme l'état excité est instable, la molécule retourne rapidement à son état fondamental, en restituant l'énergie en excès.

Si cette dernière est émise sous forme de lumière et dans un temps très bref (généralement entre 10^{-10} et 10^{-8} s), le phénomène est appelé « fluorescence ».

On distingue la fluorescence de Stokes, elle correspond à la réémission de photons de plus faible énergie que celui absorbé, donc de plus grande longueur d'onde que les photons absorbés.

Si une énergie thermique est ajoutée à un état excité ou, si un composé a beaucoup de niveaux vibrationnels fortement peuplés, une émission à des longueurs d'onde plus courtes que celle utilisée pour l'excitation peut se produire, on parle, alors, de fluorescence anti-stokes, souvent observée dans les gaz dilués à haute température.

La fluorescence de résonance est la réémission de photons ayant la même énergie que les photons absorbés.

Ce type de fluorescence n'est jamais observé en solution du fait des interactions avec le solvant qui entraîne des désactivations par collision, mais peut se produire dans les gaz ou les cristaux.

La lumière d'excitation est en général une lumière UV.

Pratiquement, dans un spectrofluorimètre, le faisceau incident est une radiation dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur et que l'on envoie sur un échantillon.

La lumière émise par l'échantillon est recueillie dans une direction perpendiculaire et analysée à l'aide d'un second monochromateur et d'un détecteur approprié.

Le spectre d'émission dépend de la nature de la molécule fluorescente et des interactions mises en jeu entre cette molécule et son voisinage.

La méthode est donc extrêmement sélective, puisque le signal obtenu est caractéristique non seulement d'une molécule, mais aussi de son environnement.

Les spectres de photoluminescence (PL) des échantillons ont été enregistrés à température ambiante dans le spectrofluorimètre RF-6000 Shimadzu.

La source excitatrice est une lampe *xénon* (Xe) de longue durée, supérieure à 2 000 H.

La collecte des données s'effectue à une vitesse de scan de 6000 nm/min avec un intervalle de 1 nm. Les spectres PL ont été enregistrés entre 200 et 800 nm.

Les chitosanes CC et SC ont été dissous dans des solutions d'acide acétique à une concentration de 0,1 % (p/v).

Alors que 5 mg des nanocomposites ont été suspendus dans 5 mL d'éthanol absolu et irradiés par ultrason pendant 20 min avant l'analyse pour homogénéiser leur dispersion dans le liquide.

II-3.5. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) permet de doser un ou plusieurs éléments pré-définis (métaux ou non-métaux) dans un échantillon donné.

La SAA est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde.

L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'onde.

Bien que le principe des mesures soit différent, la sensibilité des appareils actuels permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures à la ppb.

La concentration du zinc dans chaque nanocomposite a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) à l'aide de l'appareil analyst 300 Perkin Elmer.

Pour ce faire, 5 mg de nanocomposite ont été dissous dans 1 mL du mélange aqua regia (70 % HCl + 30 % HNO₃), et les concentrations des ions Zn²⁺ libérés ont été

déterminées après plusieurs dilutions avec de l'eau distillée en utilisant une courbe d'étalonnage.

II-3.6. Analyse morphologique au MEB et élémentaire à l'EDS

Dans un microscope électronique à balayage, un faisceau d'électrons vient balayer la surface et interagir avec l'échantillon.

Des interactions se produisent entre les électrons incidents et les atomes de la cible, engendrant des émissions secondaires.

En utilisant des détecteurs appropriés, il est alors possible de faire des images de la surface (électrons secondaires pour des images topographiques ou électrons rétrodiffusés pour des images de composition) ou des analyses de la composition élémentaire de l'échantillon (en analysant les rayons X).

La morphologie des nanocomposites chitosane-ZnO a été étudiée à l'aide du microscope électronique à balayage FEI quanta 650 (MEB) équipé d'une analyse à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

Cet appareil est un microscope électronique à balayage à canon à effet de champ type Schottky.

Il permet d'observer des échantillons dans trois modes différents :

- Haut vide, pour les échantillons conducteurs et ceux qui vont nécessiter une préparation, ainsi qu'une métallisation.
- Pression contrôlée, pour les échantillons non-conducteurs. Ce mode peut éviter de réaliser une préparation.
- Environnemental, ce mode permet l'observation d'échantillons hydratés à l'aide d'une platine refroidissante par effet Peltier, permettant de faire varier la température de -25°C à +55°C.

II-4. CARACTERISATION DES TISSUS EN COTON TRAITES

Afin de confirmer la présence des nanocomposites à travers les tissus de coton traités, ces derniers ont été l'objet d'une analyse par la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'étude des liaisons chimiques entre le chitosane et le ZnO en utilisant le tissu non traité comme fond de base pour n'avoir que le spectre du revêtement.

La morphologie, l'analyse élémentaire et la cartographie des tissus de coton traités ont été étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

Tous les spectres de cette étude ont été tracés et traités à l'aide du logiciel ORIGIN 8.0 (OriginLab Inc., États-Unis) [3].

II-4.1. La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF des tissus traités nécessite l'utilisation d'un appareil qui peut exécuter l'analyse sans aucune préparation de l'échantillon.

Pour cela, le spectromètre PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR a été utilisé.

Les spectres IRTF des tissus traités ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde de 600-4000 cm^{-1} .

Le tissu non traité a été utilisé comme arrière-plan.

II-4.2. Analyse morphologique au MEB et élémentaire à l'EDS

La morphologie des tissus traités avant et après 20 lavages a été étudiée à l'aide du microscope électronique à balayage FEI quanta 650 (MEB) équipé d'une analyse à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

L'analyse à l'EDS est entretenue pour avoir la composition élémentaire des échantillons et aussi pour avoir une analyse cartographique, notamment pour les éléments de zinc et d'azote comme indicateurs de la présence de l'oxyde de zinc et du chitosane à travers le tissu traité, respectivement.

II-5. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE ET DURABILITE DES TESTS

II-5.1. Les souches microbiennes testées

Les souches bactériennes utilisées dans notre étude sont *Staphylococcus aureus*, bactérie à Gram positif (ATCC 25923), et *Pseudomonas aeruginosa*, bactérie à Gram négatif, (ATCC 27853).

Cette dernière est très connue par sa forte résistivité.

Ces germes pathogènes font partie de la collection ATCC et ont été délivrés par l'institut Pasteur d'Alger.

Ces souches ont été conservées dans le glycérol à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Des cultures fraîches de chaque bactérie sur la gélose Mueller Hinton sont utilisées dans les tests antibactériens envisagés.

II.5.2. Evaluation de l'activité antibactérienne des nanocomposites

L'activité antibactérienne des chitosanes et des nanocomposites a été évaluée qualitativement par la technique de diffusion en puits.

Cette technique est entretenue suivant les étapes suivantes :

1- Préparation de la culture fraîche des bactéries dans des conditions aseptiques (**figure II-9**);



Figure II-9. La culture des bactéries sur la gélose Mueller Hinton.

2- Ecoulement de la gélose nutritive fondue dans des boîte de pétrie dans des conditions aseptiques en mettant 15 ± 2 mL de gélose dans chaque boîte (**figure II-10**);



Figure II-10. Préparation des boîtes de pétrie.

2- Préparation de la suspension de la bactérie à testé diluée à 0,5 McFarland [4] dans de l'eau physiologique (**figure II-11**);



Figure II-11. Une suspension de bactérie à testé diluée à 0,5 McFarland [4].

3- Ecouvillonnage de la gélose avec la suspension bactérienne (**figure II-12**);

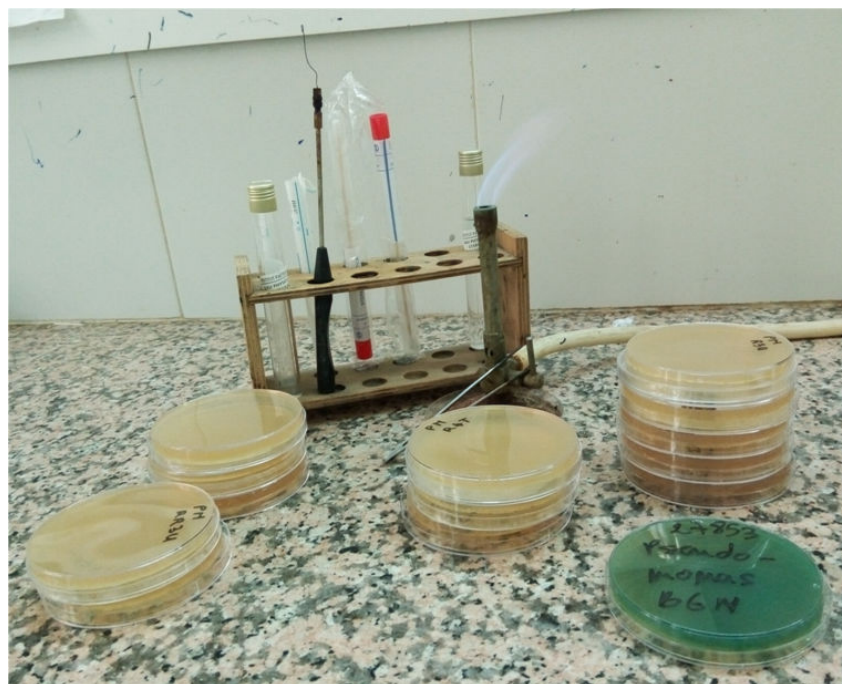


Figure II-12. Préparations pour l'écouvillonnage.

4- Creuser des puits de 10 mm dans la gélose à l'aide d'un tube de Wasserman stérile (**figure II-13**).

Ces tubes sont mis dans l'éthanol et stérilisés à la flamme puis refroidie avant d'être utilisés.

Quatre puits sont obtenus dans chaque boîte de pétrie en creusant un puits au centre de chaque quart de la boîte.



Figure II-13. Perforation de puits de 10 mm de diamètre dans la gélose.

5- Une quantité de 2, 5, 15 et 30 mg de chaque produit (CC, SC, CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U)) est mise dans ces puits (**figure II-14**).

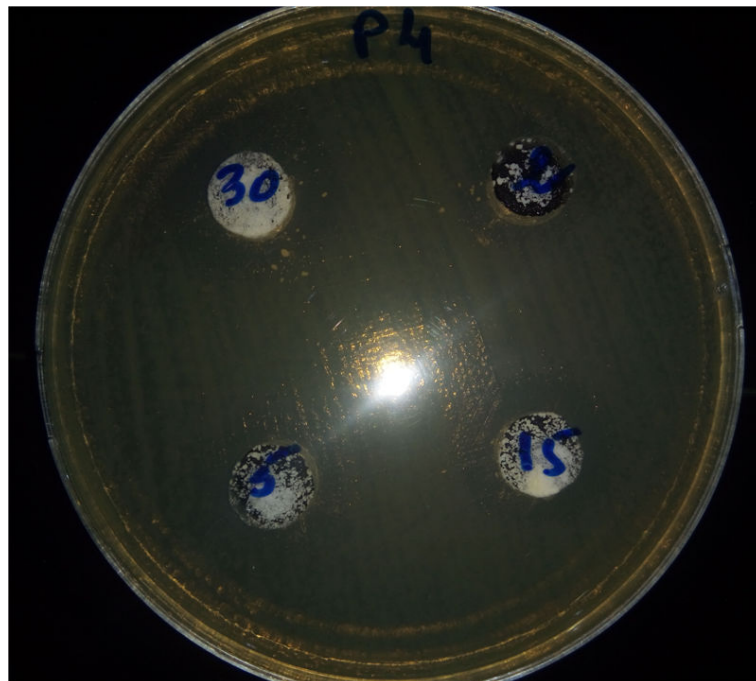


Figure II-14. Mise de la poudre des nanocomposites dans les puits.

6- Incubation des boîtes à 37 °C pendant 24 h (**figure II-15**);



Figure II-15. Incubateurs bactériologiques de marque Memmert 854.

Ainsi, la croissance de la bactérie autour des puits est inhibée et le diamètre de toute la zone est mesuré.

Le diamètre de la zone d'inhibition est obtenu en soustrayant le diamètre du puits du diamètre total mesuré.

L'homogénéité de la zone d'inhibition dépend de la dispersion de la poudre dans le puits. La ciprofloxacine est utilisée comme témoin positif (**figure II-16**).

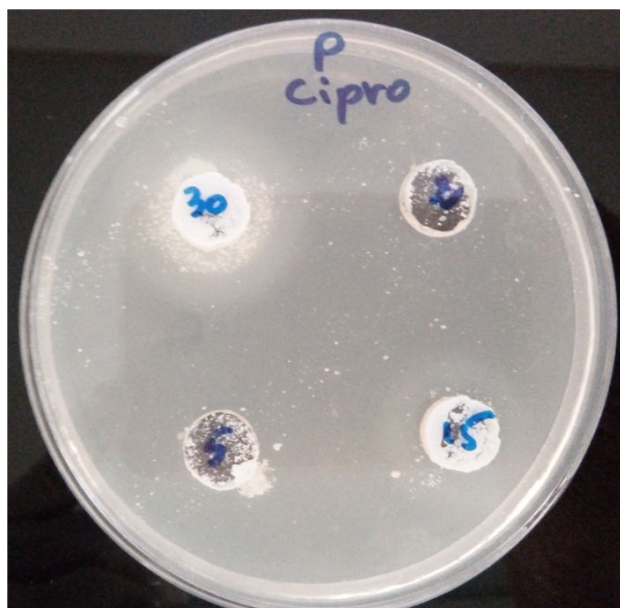


Figure II-16. Test antibactérien de la ciprofloxacine contre la *P. eruginosa* après incubation 24h à 37 °C.

La zone d'inhibition est la zone claire présentant l'absence de croissance du micro-organisme.

La présence d'activité antibactérienne est indiquée par la présence d'une zone d'inhibition et donc l'absence de croissance bactérienne directement autour de l'échantillon d'essai [5,6].

II-5.3. Evaluation de l'activité antibactérienne des tissus traités

L'activité antimicrobienne des tissus traités a été évaluée qualitativement par la méthode de diffusion sur disque (**figure II-17**).

La gélose a été inoculée avec les organismes d'essai dilués à 0,5 McFarland [4] avec un écouvillon.

Des disques de tissus non stériles d'un diamètre de 15 mm ont été transférés à la surface de la gélose nutritive à l'aide d'une pince stérilisée à la flamme et refroidie.

A l'aide de la même pince, on presse doucement l'échantillon sur la surface de l'agar pour assurer un contact intime entre eux.

Le diamètre de la zone d'inhibition a été mesuré après 24 heures d'incubation à 37 °C.

L'évaluation de ce test et donc de l'activité antibactérienne des tissus traités est basée sur le niveau de croissance en dessous et autour de l'échantillon.

Une zone d'inhibition se produit à la suite de la diffusion de l'agent antimicrobien de l'échantillon.

Ainsi, la zone d'inhibition autour du matériau d'essai est mesurée et toute croissance présente sous l'échantillon est notée [7].

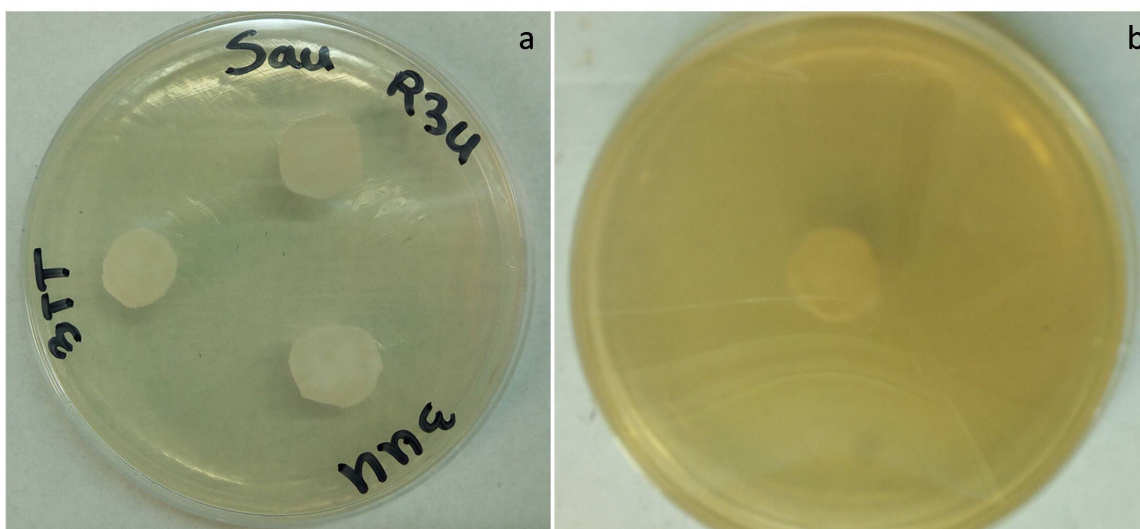


Figure II-17. Test d'évaluation de l'activité antimicrobienne des tissus traités par la méthode de diffusion sur disque (a) contre la bactérie *S. Aureus* et (b) contre la bactérie *P. aeruginosa*.

La durabilité du traitement contre les lavages répétés a été évaluée en lavant les tissus de coton selon la norme 138-2005 développée par « The American Textile Chemists and Colorists Association (AATCC) » [8].

Le nom complet de cette norme est Méthode de test AATCC 138-2005 Nettoyage: Lavage des revêtements textiles (AATCC Test Method 138-2005 Cleaning: Washing of Textile Floor Coverings).

C'est une méthode de lavage à la main en utilisant une brosse (*figure II-18*).

La procédure de lavage suivant cette méthode est comme suit :

1- Bien mouiller chaque échantillon en le trempant pendant 1 min dans de l'eau du robinet à 50 ± 3 °C et extraire l'excès d'eau.

2- Fixez l'échantillon par un moyen approprié (dans notre expérience, l'échantillon est fixé à la main).

3- Pour chaque 645 mm^2 de la surface de l'échantillon, appliquer 0,30 mL de la solution de 1,0 % de laurylsulfate de sodium préchauffée à 50 ± 3 °C sur la surface à laver.

Par exemple, un échantillon de 200x200 mm nécessiterait environ 20 mL de cette solution de nettoyage.

4- Frotter à la main toute la surface de l'échantillon à l'aide d'une brosse à récurer, en utilisant 5 coups complets dans chaque direction.

Un coup complet implique un mouvement vers l'avant et vers l'arrière.

Frottez 5 coups le long d'une dimension et répétez avec 5 coups à travers le spécimen.

5- Rincer soigneusement chaque échantillon avec de l'eau du robinet propre à 50 ± 3 °C et retirer l'excès d'eau par pression.

6- Placer chaque échantillon dans le four réglé à 105 ± 5 °C. Ne pas retirer l'échantillon jusqu'à ce qu'il soit sec.



Figure II-18. Lavage du tissu traité suivant la norme AATCC 138-2005 Nettoyage : Lavage des revêtements textiles.

7- Refroidir l'échantillon après séchage avant de permettre le travail d'essai.
Le conditionnement à la température standard du laboratoire et à l'humidité relative est recommandé.

Cette opération est répétée 20 fois successivement pour accomplir les 20 lavages du test de la durabilité de la fonctionnalisation antibactérienne.

Le pourcentage de durabilité (%) a été calculé à l'aide de l'équation (3) :

$$\text{Pourcentage de durabilité (\%)} = (D1/D2) \times 100 \quad (3)$$

Où

D1 : Diamètre de la zone d'inhibition après 20 lavages (mm)

D2 : Diamètre de la zone d'inhibition avant les lavages (mm)

Les tests antibactériens de chaque échantillon ont été répétés trois fois et une analyse statistique a été effectuée à l'aide du programme ORIGIN 8.0 (OriginLab Inc., États-Unis) [3].

Les données ont été exprimées comme moyennes du diamètre de la zone inhibitrice en écarts-types millimétriques analysés par une analyse unidirectionnelle de la variance (ANOVA).

La principale préoccupation qui doit être traitée, par exemple, avec l'analyse des modèles de variance (ANOVA), est le s^2 (terme d'erreur quadratique moyenne ou *mean square error* term).

Cette valeur doit être aussi petite que possible.

La valeur P de 0,05 a été considérée comme significative tout au long de l'étude.

II-6. ETUDE THEORIQUE

II-6.1. Méthode de calcul

Les systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse, comportent 109 atomes pour les nanocomposites et 199 atomes pour les systèmes cellulose-nanocomposite.

La méthode de calcul choisie doit être capable de traiter des systèmes de taille importante avec précision.

De plus, elle doit être capable d'optimiser la géométrie sans contrainte de symétrie et de calculer l'énergie et les fréquences de vibration de chaque système.

C'est pourquoi nous avons opté pour la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dont l'utilisation pour l'étude des nanocomposites a été largement validée puisqu'elle donne un bon compromis entre sa performance en précision et le temps de calcul.

La fonctionnelle B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr), qui incluent l'échange Hartree-Fock, est adaptée vu qu'elle est capable de décrire avec précision les systèmes contenant les atomes légers ($Z < 36$).

Elle est efficace pour les calculs des structures et des fréquences harmoniques.

En outre, B3LYP est l'approche commune pour l'étude des nanostructures [9].

La base d'orbitales atomiques (basis set) LanL2DZ est utilisée vu qu'elle convient bien à l'étude des systèmes contenant des métaux [10].

Un PC portable Intel® Core™ i7-8565U CPU avec 16 GB de RAM a été utilisé pour conduire tous les calculs.

II-6.2. Procédure

Toutes les optimisations de géométrie (recherche de la structure d'équilibre) ont été réalisées par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride d'échange-corrélation B3LYP associée à la base de LanL2DZ en utilisant le logiciel Gaussian 09 [11].

Les structures qu'on a à travailler avec sont :

- deux clusters d'oxyde de zinc identiques en termes de nombre d'atome de zinc et d'oxygène et différents de forme.

Cela est pour modéliser les deux formes des nanostructures de ZnO obtenues expérimentalement ;

- Un nombre limité de monomères de glucosamine pour modéliser le chitosane ;
- Un nombre limité de monomères de cellulose pour modéliser le tissu de coton.

Pendant tout le processus d'optimisation, la chaîne de chitosane a été laissée se déplacer librement pendant que les deux nanostructures d'oxyde de zinc et la surface cellulosique étaient gelées.

Les fréquences harmoniques de vibration ont été calculées pour vérifier qu'elles sont toutes positives comme indication sur la stabilité effective de chaque géométrie.

II-6.2.1. Les clusters de ZnO

Il est recommandé de découper les clusters d'oxydes métalliques de manière à ce qu'ils soient neutres et stœchiométriques (même nombre d'atome de métal que d'oxygène) et qu'ils contiennent le moins de liaisons pendantes possible [12].

Les propriétés électroniques et chimiques (y compris le comportement d'adsorption) des oxydes métalliques sont souvent dominées par les atomes de surface possédant un faible nombre de coordination [13].

Par conséquent, un cluster de taille moyenne contenant neuf atomes de Zn et neuf atomes de O (ZnO_9) a été utilisé pour étudier les interactions entre le chitosane et les atomes de faible numéro de coordination présents dans un cristal réel et qui sont susceptibles d'être très réactifs.

Deux formes de ce cluster sont adaptées pour modéliser les formes des nanostructures obtenues expérimentalement; La forme longiligne de $(\text{ZnO})_9$ représentée dans la **figure II-19a** a été utilisée pour modéliser la forme de nanotige de ZnO, tandis que la forme nanosphérique de ZnO est modélisée par la surface de $(\text{ZnO})_9$ terminée par les ions Zn (**figure II-19b**).

La forme longiligne de $(\text{ZnO})_9$ (désignée par $(\text{ZnO})_9$ N) et la forme de surface de $(\text{ZnO})_9$ (désignée par $(\text{ZnO})_9$ S) ont été créées par le logiciel Accelrys Materials Studio

8.0 [14] sur la base de la forme hexagonale et du groupe spatial P6₃mc, où les angles α , β et γ sont 90°, 90° et 120°. Les paramètres du réseau sont $a = b = 3,25330$ Å et $c = 5,20730$ Å pour le (ZnO)₉ de forme longiligne, et $a = b = 3,24950$ Å et $c = 5,20690$ Å pour le (ZnO)₉ de forme surface, tel obtenu des résultats expérimentaux.

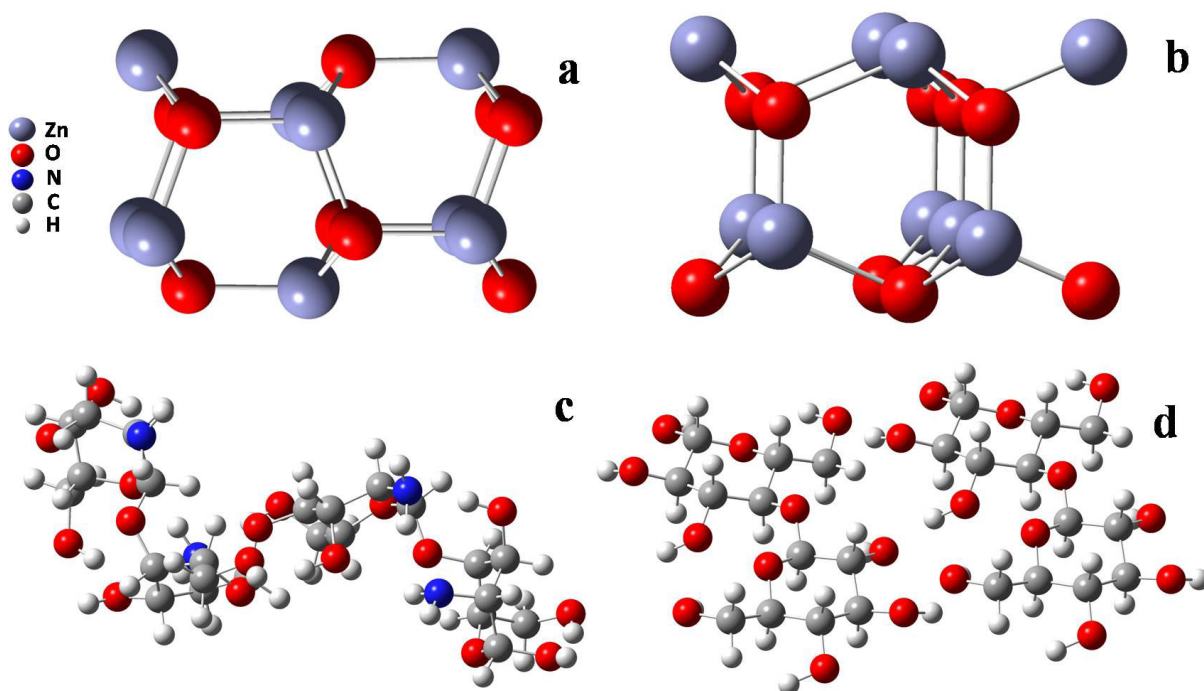


Figure II-19. Structures initiales du cluster (ZnO)₉ de forme longiligne (a), (ZnO)₉ de forme de surface (b), chaîne de chitosan optimisée (c) et la cellulose (d).

II-6.2.2. La chaîne de chitosane

Pour réduire le coût du calcul, le chitosane était représenté par une chaîne de quatre monomères de glucosamine.

La structure optimisée de chitosane est présentée à la **figure II-19c**.

II-6.2.3. La surface du tissu de coton

Pour étudier l'interaction entre le nanocomposite chitosane-ZnO et le tissu de coton, la surface du tissu de coton a été représentée par une surface de cellulose contenant quatre unités monomériques (**figure II-19d**) obtenues de la bibliothèque moléculaire (Glyco3D – CERMAV-CNRS).

La géométrie des systèmes cellulose-nanocomposite a été optimisée.

Le système cellulose-(chitosane-(ZnO)₉ de forme nanotige) a été désigné par le nanocomposite cellulose-N et le système cellulose-(chitosan-(ZnO)₉ de forme sphérique) a été désigné par le nanocomposite cellulose-S.

Les positions initiales du chitosane, (ZnO)₉, de la cellulose et du nanocomposite dans les systèmes étudiés sont générées par le module Amorphous Cell MS Builder

du logiciel Accelry Materials Studio 8.0 [14], en utilisant le champ de force COMPASS et sans optimisation géométrique.

L'emplacement du chitosane entre la surface de la cellulose et les nanostructures de $(\text{ZnO})_9$ coïncide bien avec notre principe expérimental où les tissus sont recouverts de chitosane avant la formation du ZnO.

II-6.3. Etude de la nature des liaisons

Pour étudier la nature des liaisons, la fonction d'onde générée à partir de calculs DFT a été fournie comme entrée pour l'analyse topologique par la théorie de l'atome dans les molécules (Atoms In Molecules(AIM)), développée par R. Bader [15].

L'analyse QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) a été réalisée en utilisant le logiciel Multiwfn 3.7 [16].

Les énergies d'interaction corrigées (EI) ont été calculées également.

II.6.4. Etude des propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des nanocomposites telles que l'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE) peuvent être de bons indicateurs sur leur pouvoir électrocatalytique.

Afin d'étudier l'effet de la forme de la nanostructure de ZnO incluse dans le nanocomposite sur ses propriétés électrocatalytique, les propriétés électroniques chez les nanocomposites chitosane-ZnO de forme longiligne et de forme de surface ont été calculées.

Afin d'évaluer l'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE), tous les nanocomposites sont entièrement optimisés en géométrie cationique et anionique où leurs résultats théoriques de calcul d'énergie sont comparés à ceux de leurs états neutres.

CONCLUSION

Ce chapitre présente les détails de la partie expérimentale qui nous a conduit à traiter un tissu de coton utilisé pour une fonctionnalisation antibactérienne durable, tout en exploitant les nanocomposites récupérés pour leurs propriétés électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques.

Ce chapitre présente les différentes méthodes de caractérisations utilisées soit pour les nanocomposites soit pour les tissus.

La procédure du calcul théorique en vue de l'étude des interactions inter-nanocomposite et inter-système cellulose-nanocomposite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche atomes dans les molécules (AIM) est également développée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Mekahlia & B. Bouzid, Phys. Procedia, 2009, p. 1045-1053.
- [2] T. Mason & D. Peters, Practical Sonochemistry: Uses and Applications of Ultrasound, Woodhead, Cambridge, 2002.
- [3] J.G. Moberly, M. T. Bernards & K. V. Waynant, J Cheminform, 2018, p. 5-7.
- [4] M.J. Ferraro, J.M. Swenson, Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard, CLSI document M02-A10. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute; 2009.
- [5] O. Hauck, N. Allen, G.C. Lees, H. Rowe & J. Verran, Preliminary Studies Into Wash-Fast Antimicrobial Treatments of Polyester, Woodhead, Cambridge, 2010, p.122-125.
- [6] C. Dwivedi, I. Pandey, H. Pandey, P.W. Ramteke, A.C. Pandey, S.B. Mishra & S. Patil, dans A.M. Grumezescu (Ed.), Nano- and Microscale Drug Delivery Systems. Elsevier, Amsterdam, 2017, p. 147-162.
- [7] Méthode de Test AATCC 147-2004, Manuel technique de AATCC, 2010, p. 251-252.
- [8] Méthode de Test AATCC 138-2005, Manuel technique de AATCC, 2010, p. 230-231.
- [9] E. Shakerzdeh, E. Tahmasebi & H.R. Shamlouei, Synth. Met. 2015, p. 17-24.
- [10] C.L. Vieira, F.O.S. Neto, V.H. Carvalho-Silva, R. Signini & J. Environ. Chem. Eng, 2019, p. 103070-103082.
- [11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel *et al*, Gaussian 09, Revision A.02 (Gaussian, Inc.: Wallingford CT), 2009.
- [12] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara & H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett, 1998, p. 445-452.
- [13] J. Chang & E.R. Waclawik, J Nanopart Res, 2012, p.1012-1026.
- [14] Material Studio Modeling Environment, Release 8, Accelrys Software Inc., San Diego, Calif, USA, 2014.
- [15] R.F.W Bader, Chem Rev, 1991, p. 893-928.
- [16] T. Lu, F. Chen J Comput Chem. 2012, p. 580-592.

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATION

Comme nous l'avons déjà mentionné, ce travail consiste à valoriser le nanocomposite chitosane-ZnO résultant du traitement antibactérien durable d'un tissu de coton utilisé, pour ces propriétés optiques et optoélectroniques pour des applications électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de caractérisation physico-chimique des nanocomposites tout en montrant l'effet de la méthode de synthèse et les caractéristiques du chitosane de départ sur leur forme, taille et propriétés optiques, optoélectroniques, électroanalytiques et électrocatalytiques.

Le mécanisme de formation de ces nanocomposites est aussi bien détaillé.

D'autre part, l'effet du traitement in situ des tissus de coton utilisé par ces nanocomposites pour acquérir des propriétés antibactériennes durables est bien détaillé tout en présentant les résultats de caractérisation du revêtement avant et après plusieurs lavages.

L'effet de la méthode de traitement et les caractéristiques du chitosane de départ sur la durabilité de traitement est également détaillé dans ce chapitre.

Pour confirmer les résultats expérimentaux et pour mieux voir les types d'interaction entre le chitosane et les nanostructures de ZnO d'un côté et le nanocomposite et le tissu de coton, les résultats de l'étude par la DFT et la méthode AIM sont présentés dans ce chapitre.

III-1. VALORISATION DES NANOCOMPOSITE CHITOSANE-ZnO

III-1.1. Mécanisme de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO

Dans notre travail, le nanocomposite chitosane-ZnO a été préparé dans l'approche de l'immobilisation des nanoparticules par un polymère en employant le chitosan comme agent complexant.

Le principe de synthèse repose sur l'immobilisation des cations de zinc sur la matrice de chitosane par la formation du complexe chitosane-Zn²⁺ avant l'initiation des deux processus de formation des nanoparticules de ZnO : la nucléation et la croissance. L'idée était de laisser le chitosane réagir en premier lieu avec l'ion métallique dans des conditions appropriées avant l'ajout de l'agent réducteur.

En raison de la configuration électronique de $3d^{10}$, le Zn (II) adopte généralement un mode de coordination tétraédrique avec les ligands [1,2].

Wang X *et al.* [1] a proposé différentes structures moléculaires des complexes chitosane-Zn(II) en fonction de leur rapport molaire.

Le rapport unité glucosamine-cation métallique adapté dans notre travail est inférieur à 1:1.

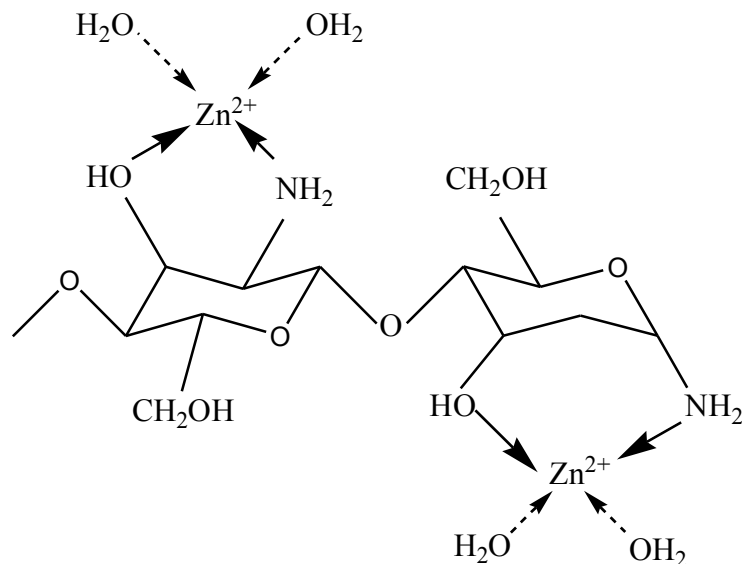


Figure III-1. La structure probable du complexe chitosan-Zn²⁺.

En se basant sur l'analyse FTIR qui démontre l'affectation des groupes N et OH par cette réaction, la structure la plus probable du complexe formé est le modèle de pont et la sphère de coordination de Zn²⁺ est complétée par des molécules d'eau (**figure III-1**).

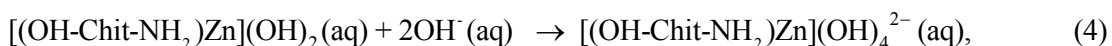
La réaction peut être décrite dans les équations 1 et 2 ci-dessous.

En ajoutant la solution aqueuse alcaline forte (NaOH), les molécules d'eau sont substituées par le OH et le [(OH-Chit-NH₂)Zn](OH)₂ est formé selon l'équation 3 à pH d'environ 6 à 9 [3].

Le composé instable [(OH-Chit-NH₂)Zn](OH)₂ est dissous immédiatement à [(OH-Chit-NH₂)Zn](OH)₄²⁻ avec l'excès des OH⁻ (équation 4) [3,4].

En augmentant le pH de la solution au-dessus du pH = 9,5 (le point isoélectrique de ZnO) [2], le produit formé [(OH-Chit-NH₂)Zn](OH)₄²⁻ changerait au nanocomposite (OH-Chit-NH₂)ZnO par déshydratation (équation 5).

La conversion complète de [(OH-Chit-NH₂)Zn](OH)₄²⁻ en (OH-Chit-NH₂)ZnO aura lieu pendant le séchage à 80 °C pendant la nuit [3,5].



Le mécanisme illustré de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO est présenté dans la **figure III-2**.

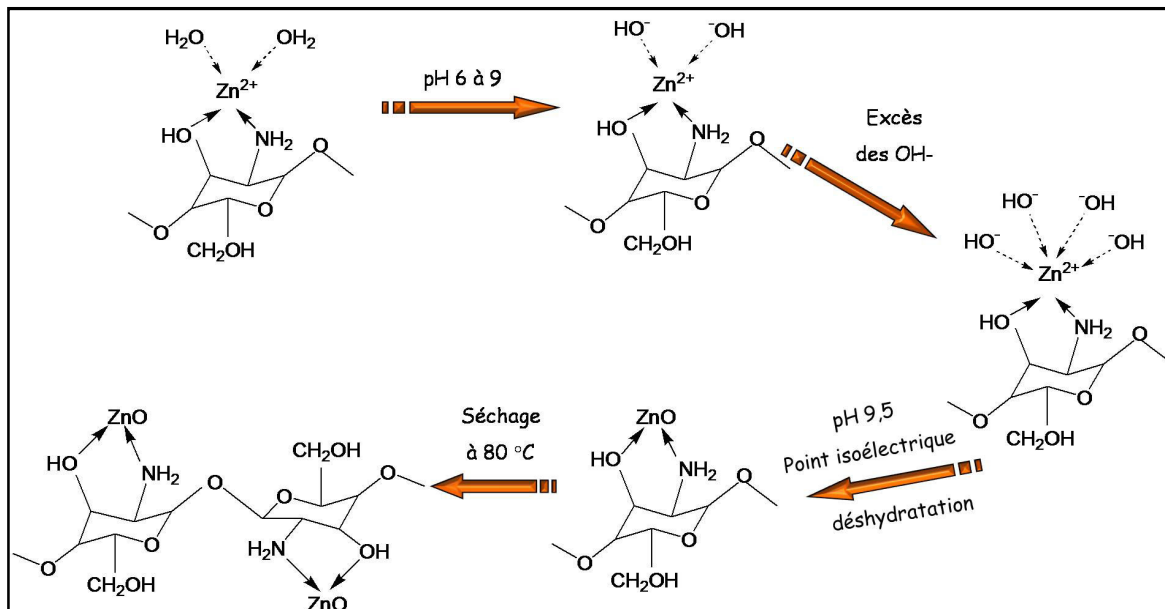


Figure III-2. Le mécanisme illustré de synthèse du nanocomposite chitosane-ZnO.

Pour le tissu de coton, il est ajouté à la solution de chitosane dès le début de l'expérience, avant même d'ajouter la solution de ZnSO₄.

Ceci afin d'assurer une rétention maximale de chitosane sur le tissu.

Ainsi, le tissu a accompagné tout le processus de préparation du nanocomposite.

Il est laissé dans la solution pendant 24 heures à 27 °C sans agitation pour assurer l'achèvement du processus de réduction des ions Zn²⁺ retenus par le chitosane sur le tissu et pour permettre au précipité de se décanter.

Au cours de la méthode de synthèse par précipitation, le complexe chitosan-Zn²⁺ a été préparé par le chauffage et le nanocomposite a été obtenu dans des conditions alcalines.

La nucléation et la croissance de ZnO ont eu lieu à température ambiante par la présence d'un excès en OH⁻ et en prolongeant le temps de la réaction.

Cette méthode conduit à la croissance de nanostructures de ZnO de petite taille cristalline au sein de la matrice de chitosane (voir **tableau III-1**), sans nécessiter d'énergie élevée mais avec un temps de réaction important (12h).

Pour la méthode de synthèse par irradiation ultrasonore, l'énergie d'activation a été fournie par ultrasons pour minimiser le temps de réaction.

Les nanocomposites ont été préparés en une heure avec une taille cristalline inférieure à celle obtenue par la méthode de précipitation (voir **tableau III-1**).

Nous avons utilisé la basse fréquence (40 kHz), qui est la préférée pour la sonochimie dans le bain à ultrasons [6].

Le mécanisme de nucléation et de croissance des nanostructures sous ultrason est basé sur le processus de cavitation, où des bulles sont produites dans le liquide soumis à l'irradiation par ultrasons.

Les bulles emmagasinent et libèrent de l'énergie ultrasonore pendant l'implosion en très peu de temps [7].

La coopération des effets mécaniques et chimiques de la cavitation acoustique conduit à la croissance du noyau de ZnO au sein la matrice de chitosane.

Tableau III-1. Taille des nanostructures chitosane-ZnO (nm).

Nanocomposite	D(100)	D(002)	D(101)	D(102)
CC-ZnO(P)	16.37	24.28	14.68	19.6
CC-ZnO(U)	12.43	20.79	13.60	16.93
SC-ZnO(P)	14.76	16.76	13.07	13.4
SC-ZnO(U)	10.92	17.68	11.5	25.36

III-1.2. Caractérisation des nanocomposites

III-1.2.1. Spectroscopie Infrarouge

Les liaisons chimiques et les groupements fonctionnels ont été étudiés par la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les spectres IRTF des échantillons de chitosane CC et de ses nanocomposites de ZnO (CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U)) et de chitosane SC et de ses nanocomposites de ZnO (SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U)) sont présentés dans la **figure III-3**.

Par rapport aux spectres des chitosanes purs CC et SC, les nanocomposites présentent de nouvelles bandes dans la zone de basse fréquence.

Elles sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching vibrations) des liaisons Zn-O et Zn-N dans les sites tétraédriques.

La bande de vibrations d'élongation de Zn-O apparaît dans la gamme de 350-600 cm^{-1} [8,9].

Les bandes à 599 cm^{-1} dans le spectre de CC-ZnO(P), à 557 cm^{-1} dans les spectres de CC-ZnO(U), à 367 cm^{-1} et 399 cm^{-1} dans le spectre de SC-ZnO(P) et à 376 cm^{-1} dans le spectre de SC-ZnO(U), indiquent la formation de la liaison Zn-O.

La bande de vibrations d'élongation de Zn-N apparaît entre environ 460 cm^{-1} et 475 cm^{-1} [10].

Les bandes à 437 cm^{-1} avec une épaule à 488 cm^{-1} dans le spectre de CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U), à 438 cm^{-1} dans le spectre de SC-ZnO(P) et à 424 cm^{-1} et 489 cm^{-1} dans le spectre de SC-ZnO(U) peuvent être attribuées à la liaison Zn-N.

Ces bandes sont déplacées de la gamme de fréquences spécifiée à la bande Zn-N, probablement en raison de l'effet de l'environnement de liaison dans les nanocomposites étudiés.

De plus, les bandes correspondant aux principaux groupements fonctionnels de chitosane sont présentes dans les spectres des nanocomposites, indiquant la présence du chitosane comme matrice dans les précipités générés.

Ces bandes se sont déplacées de leur position dans les spectres de chitosane pur (CC ou SC) avec l'inclusion de ZnO.

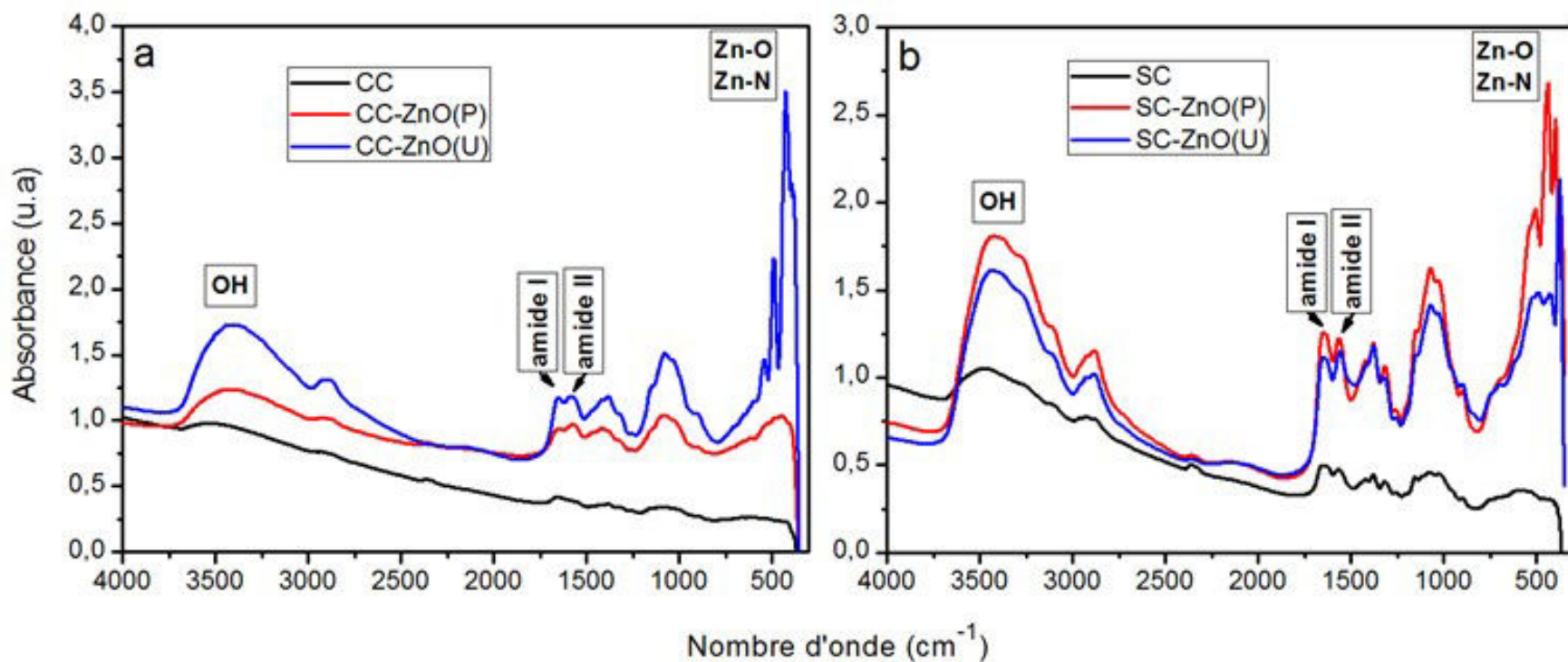


Figure III-3. Spectres FTIR du chitosan CC et de ses nanocomposites de ZnO, préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (CC-ZnO(U)) (a); et le chitosan SC et ses nanocomposites de ZnO, préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrasons (SC-ZnO(U)) (b).

Comme le montre la **figure III-3**, la bande assignée à la vibration d'élongation du groupement amide I (vibrations d'élongation de C=O) située dans les spectres du chitosane CC (chitosane SC) à 1646 cm^{-1} ($1654\text{ cm}^{-1}/1629\text{ cm}^{-1}$) s'est déplacée vers des nombres d'ondes plus élevés dans les spectres des nanocomposites CC-ZnO(P) (CC-ZnO(U)) et SC-ZnO(P) (SC-ZnO(U)); elle est située à 1649 cm^{-1} (1651 cm^{-1}) et 1649 cm^{-1} (1650 cm^{-1}), respectivement.

La bande attribuée à la vibration d'élongation du groupement amide II (vibration d'élongation de la bande C–N et de la bande C–N–H) située dans les spectres du chitosane CC (chitosane SC) à 1596 cm^{-1} (1563 cm^{-1}) est décalée vers les nombres d'onde inférieurs dans les spectres des nanocomposites CC-ZnO(P) (CC-ZnO(U)) et SC-ZnO(P) (SC-ZnO(U)); ils sont situés, respectivement, à 1570 cm^{-1} (1581 cm^{-1}) et 1562 cm^{-1} (1559 cm^{-1}).

Alors que la troisième bande caractéristique du chitosane (la vibration d'élongation de C-N de l'amide III) située dans les spectres du chitosane CC (chitosane SC) à 1382 cm^{-1} (1379 cm^{-1}) est chevauchée dans les spectres de CC-ZnO(P).

Elle est décalée à 1378 cm^{-1} dans tous les autres spectres. La bande correspondant à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles tels que -OH, 3'-OH et 6'-OH présents dans les spectres du chitosane CC (SC chitosane) à 3451 cm^{-1} (3447 cm^{-1}), 1063 cm^{-1} (1072 cm^{-1}) et 1023 cm^{-1} (1023 cm^{-1}), respectivement, sont décalés vers les nombres d'ondes inférieurs. Ils apparaissent à 3423 cm^{-1} (3392 cm^{-1}) et 1077 cm^{-1} (1075 cm^{-1}) avec une épaule à 1034 cm^{-1} (1034 cm^{-1}) dans les spectres de CC-ZnO(P) (CC-ZnO(U)); et à 3425 cm^{-1} (3432 cm^{-1}) et 1071 cm^{-1} (1071 cm^{-1}) avec une épaule à 1030 cm^{-1} (1032 cm^{-1}) dans les spectres de SC-ZnO(P) (SC-ZnO(U)).

Ces observations indiquent que les groupements amines et hydroxyles des chitosanes CC et SC ont été impliqués dans l'immobilisation de ZnO, le résultat atteint dans cette analyse est en compromis avec la littérature [11,12]. Les bandes IR correspondantes à chaque produit sont présentées dans le **tableau III-2**.

Tableau III-2. Les bandes IR (cm^{-1}) correspondantes à chaque produit.

bandes IR	CC	CC-ZnO(P)	CC-ZnO(U)	SC	SC-ZnO(P)	SC-ZnO(U)
Zn–O	-	599	557	-	367 et 399	376
Zn–N	-	437 avec une épaule à 488		-	438	424 et 489
Amide I	1646	1649	1651	1654 et 1629	1649	1650
Amide II	1596	1570	1581	1563	1562	1559
Amide III	1382	1378	1378	1379	1378	1378
-OH	3451	3423	3392	3447	3425	3432
3'-OH	1063	1077	1075	1072	1071	1071
6'-OH	1023	1034	1034	1023	1030	1032

III-1.2.2. Cristallinité

Pour en déduire la structure cristallographique des nanocomposites synthétisés, l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée.

Les diffractogrammes du chitosane CC et de ses nanocomposites de ZnO (CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U)) et du chitosane SC et de ses nanocomposites de ZnO (SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U)) sont présentés dans la **figure III-4**.

Les diffractogrammes de CC et SC présentent un fort pic caractéristique du chitosane à environ 20°.

Le premier examen des diffractogrammes DRX des nanocomposites montre la coexistence des pics de diffraction caractéristiques du chitosane et de l'oxyde de zinc, ce qui prouve la formation des nanostructures de ZnO au sein de la matrice de chitosane (CC ou SC) parallèlement au traitement du tissu de coton utilisé.

La diminution de l'intensité maximale du pic caractéristique du chitosane dans les diffractogrammes des nanocomposites indique le désordre dans l'alignement de la chaîne du chitosane avec la présence de nanostructures de ZnO en plus des liaisons d'hydrogène intermoléculaires [13].

L'oxyde de zinc bien ajusté avec la structure hexagonale du wurtzite (carte JCPDS n° 36-1451) est illustré dans les diffractogrammes des nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U).

Aucun pic supplémentaire n'a été observé, ce qui confirme la pureté de phase de tous les nanocomposites générés.

La diffraction des rayons X est une analyse qui permet non seulement de déterminer la structure cristalline du nanocomposite, sa taille et sa pureté, mais aussi de donner des indications sur sa morphologie en comparant l'intensité des pics de diffraction, notamment les pics (002) et (100), ainsi que la comparaison entre la taille du cristallite selon les plans de diffraction (100), (002), (101) et (102).

L'estimation est confirmée ultérieurement par l'analyse MEB.

L'estimation morphologique est basée sur la littérature, en particulier sur les travaux de Montero-Muñoz *et al.* [14], où quelques différences dans l'intensité relative des pics de diffraction ont été identifiées lors de l'étude de diffraction des rayons X de ZnO de morphologies différentes.

Dans les diffractogrammes de ZnO de morphologie en forme de tige, le pic correspondant au plan (002) est égal ou supérieur en intensité au pic correspondant au plan (100).

Alors que, dans les diffractogrammes typiques des nanostructures de ZnO qui ne montrent pas de croissance préférentielle le long de l'axe C, comme la morphologie sphérique, le pic correspondant au plan (002) est le plus petit par rapport à ses deux voisins.

La comparaison de la taille cristalline selon les plans (100), (002), (101) et (102) pour l'estimation de la morphologie de ZnO est largement répandue dans la littérature [15].

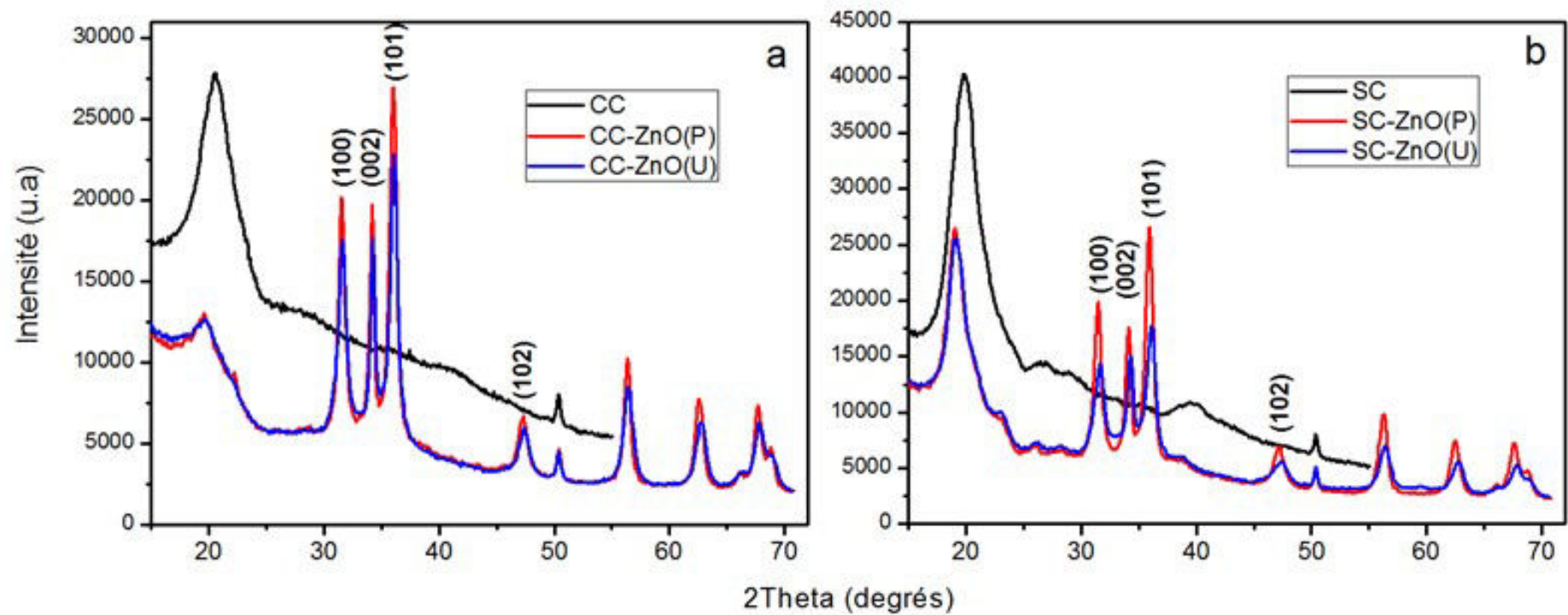


Figure III-4. Les diffractogrammes DRX du chitosane CC et de ses nanocomposites ZnO, préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (a); et le chitosane SC et ses nanocomposites ZnO, préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (b).

Une taille cristalline étroite le long des plans (100) et (101) par rapport à celle du plan (002) indique une forme nanotige (nanorod) des nanostructures de ZnO ; tandis que

la forme sphérique est caractérisée par une taille cristalline similaire selon les plans (101) et (102).

Le **tableau III-1** indique la taille cristalline (D) calculée.

Pour les nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U) et SC-ZnO(U), une taille cristalline étroite le long des plans (100) et (101) a été trouvée en comparaison à celle du plan (002), indiquant la forme nanotige des nanostructures de ZnO.

Cette constatation est confirmée en comparant les intensités des pics de diffraction correspondant aux plans (002) et (100), ils sont presque égaux.

Cependant, aucune étroitesse particulière de la taille cristalline selon le plan (002) n'est observée pour le nanocomposite SC-ZnO(P).

De plus, ces tailles cristallines D(101) et D(102) sont semblables et l'intensité du pic de diffraction du plan (002) est inférieure à celle du plan (100), ce qui indique une forme isotrope de nanoparticule de ZnO pour le nanocomposite SC-ZnO(P).

Le pic le plus intense dans tous les nanocomposites synthétisés est le pic de diffraction (101).

La taille moyenne du cristallite D(101) est calculée par l'équation de Debye-Scherrer et présentée dans le **tableau III-1**.

En examinant les valeurs de D(101), l'ordre de classement des tailles cristalline de ZnO généré en forme de nanotige est le suivant : SC-ZnO(U) (11,5 nm) < CC-ZnO(U) (13,60 nm) < CC-ZnO(P) (14,68 nm).

Cette suggestion est fortement soutenue par les résultats du MEB.

En outre, la taille cristalline moyenne basée sur le pic le plus intense (101) du nanocomposite à base de chitosane SC préparé par la méthode d'irradiation par ultrasons (SC-ZnO(U) de 11,5 nm) est plus petite que celui dérivé du même chitosane par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P) de 13,07 nm), ce qui indique l'efficacité de la méthode d'ultrason pour obtenir des nanostructures de plus petite taille.

La même remarque est enregistrée pour les nanocomposites à base du chitosane CC (voir **tableau III-1**).

En examinant les résultats présentés dans la littérature, on peut voir que la forme des nanostructures de ZnO dépend fortement des caractéristiques du chitosane de départ et de la méthode de synthèse.

Abiraman *et al.* [16] ont obtenu des nanotiges de ZnO au sein de la matrice de chitosane (les caractéristiques du chitosan ne sont pas fournies) de 16 nm, calculée jusqu'au pic le plus intense (002), par la méthode de précipitation.

Par contre, Magesh *et al.* [17] ont signalé la formation de nanostructures de ZnO ayant une morphologie du fil en forme de cône au sein de la matrice de chitosane (DD de 85 % et PM non fournis) par précipitation chimique in situ de taille de 28,4 nm lorsque 0,5 g de chitosane est utilisé.

Dans d'autres études, des feuilles ultra-minces de ZnO (épaisseur de 20 à 30 nm) [11] et des nanoparticules sphériques de ZnO (taille cristalline de 40 nm) [18] ont été

obtenues dans la matrice de chitosane (PM de 50 à 80 kDa et DD de 85 %, et PM et DD de 77 %, respectivement) en utilisant la méthode d'ultrason.

Nos résultats soutiennent ceux de la littérature sur la forme de ZnO.

III-1.2.3. Morphologie

La morphologie de surface des nanocomposites a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Par rapport à la morphologie uniforme et lisse de la surface du chitosane de départ (CC ou SC) (**figure III-5a** et **figure III-5d**, respectivement), une couverture blanche recouvrant la surface du chitosane peut être observée dans les images MEB des nanocomposites CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U) (**figure III-5b** et **figure III-5c**, respectivement) et les images MEB des nanocomposites SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U) (**figure III-5e** et **figure III-5f**, respectivement).

La formation des nanostructures de ZnO est indiquée par l'aspect hétérogène de la surface du chitosane.

On remarque que les nanostructures de ZnO dans les nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U) et SC-ZnO(U) sont auto-assemblées dans des nanostructures basées sur la forme de nanotige de ZnO.

Cela pourrait être dû à l'orientation de la croissance le long de l'axe C, comme indiqué dans l'analyse DRX.

Des nanostructures de ZnO de forme sphérique et d'un diamètre moyen de 52 nm sont observées dans l'image MEB du nanocomposite SC-ZnO(P) (**figure III-5e**).

La croissance était dans la direction [1010] pour ce nanocomposite.

Les nanotiges produites à partir du chitosane CC sont plus longues que celles obtenues à partir du chitosane SC par ultrasons.

La longueur des nanotiges de ZnO a atteint une moyenne de 460 nm dans le nanocomposite CC-ZnO(P) et 360 nm dans le nanocomposite CC-ZnO(U), tandis que les nanotiges de SC-ZnO(U) sont de 178 nm de longueur (**figure III-5b**, **figure III-5c** et **figure III-5f**, respectivement).

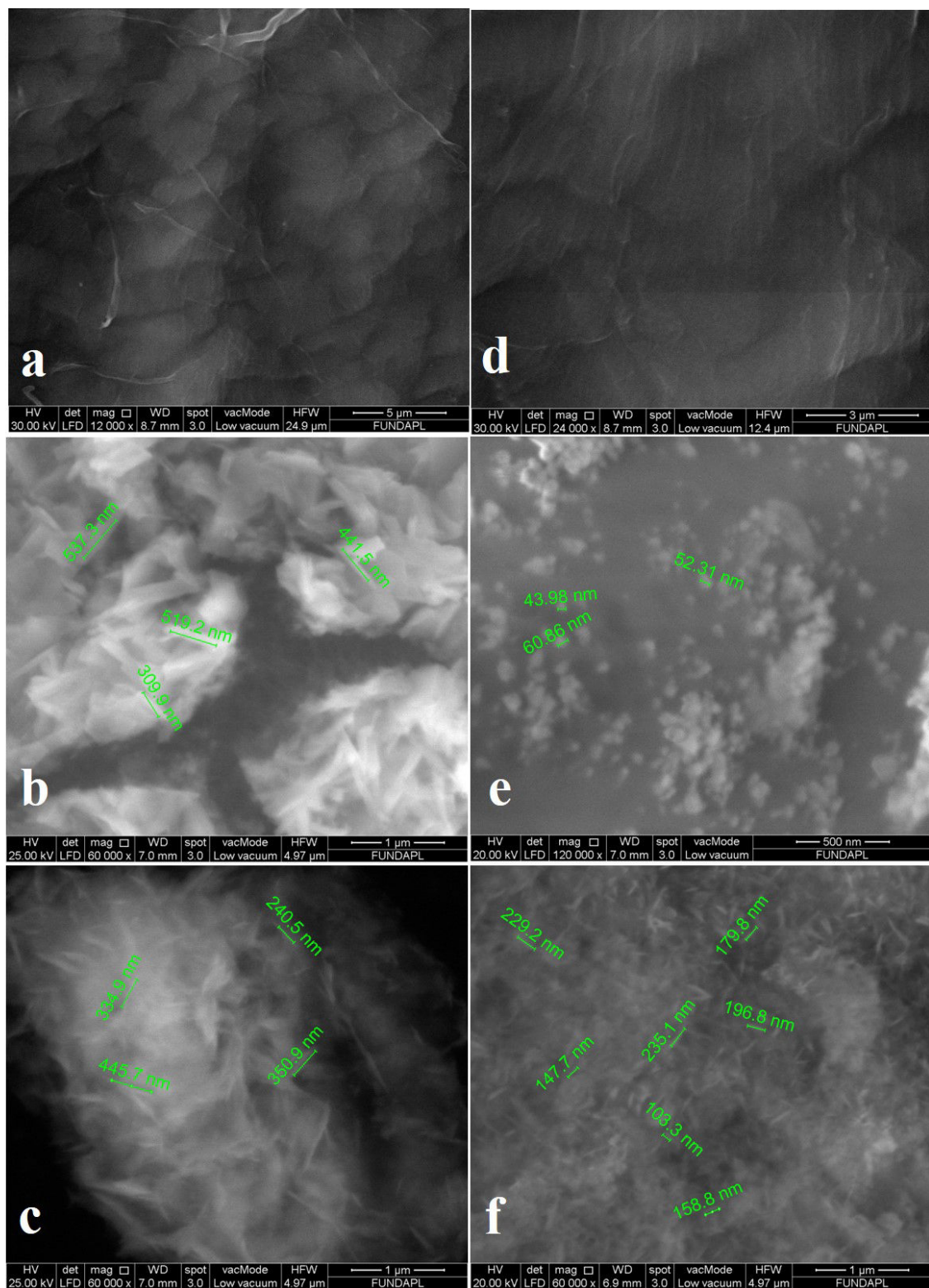


Figure III-5. Images morphologiques MEB du chitosane CC (a) et de ses nanocomposites de ZnO : préparées par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (b) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (c); et du chitosane SC (d) et de ses nanocomposites de ZnO : préparées par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (e) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (f).

L'analyse élémentaire et la composition chimique des nanocomposites obtenus par l'analyse EDS sont présentées à la **figure III-6**.

Selon les résultats confirmant la présence des éléments N et Zn, les précipités régénérés contiennent effectivement du chitosane et du Zn.

Ceci indique la formation réussit des nanocomposites en parallèle avec le traitement du tissu utilisé de coton.

Le rapport de pourcentage atomique entre les éléments Zn et N est proche de 2, 1.7, 0.86 et 1.41 pour les nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U), respectivement; en bonne correspondance avec l'étude précédente de la taille de nanoparticles et la comparaison de forme effectuée par l'analyse de DRX.

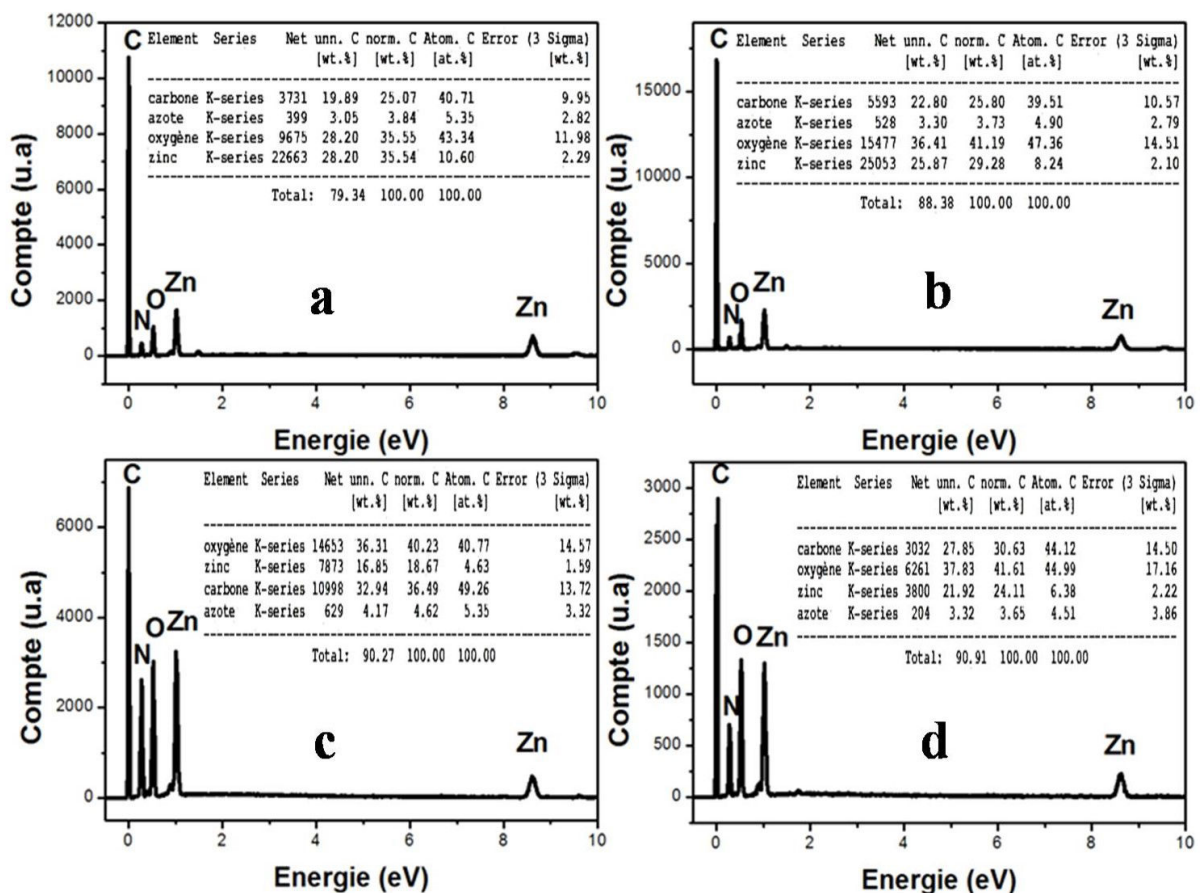


Figure III-6. Analyse élémentaire EDS des nanocomposites : basée sur le chitosane CC et préparée par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (a), basée sur le chitosane CC et préparée par la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (b), basé sur le chitosane SC et préparé par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (c) et basé sur le chitosane SC et préparé par la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (d).

III-1.3. Propriétés des nanocomposites

III-1.3.1. Propriétés optiques

Les échantillons CC, SC, CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U) ont été soumis à une analyse UV-Vis pour la caractérisation, l'estimation de l'énergie de la bande interdite (ou l'énergie du gap optique) et la taille des nanoparticules.

Le pic caractéristique du chitosane situé à 211 nm et 220 nm dans les spectres CC et SC, respectivement, s'est déplacé vers des longueurs d'onde inférieures dans les spectres des nanocomposites (**figure III-7a**), indiquant le changement dans l'environnement du chitosane par la formation de nanostructures de ZnO.

Le résultat présenté dans la **figure III-7a** montre une grande absorption des rayons UV et une absorption étendue dans la région visible pour les nanocomposites générés par rapport au spectre de chitosane pur.

Cela résulte de la transition des électrons entre le ZnO et le chitosane [19].

Comme le montre les **figure III-7b** et **figure III-7c**, l'énergie du gap optique (E_g) des nanocomposites est mesurée en traçant le diagramme de Tauc qui consiste à l'extrapolation à l'axe x de la portion linéaire du graphique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$), (α est le coefficient d'absorption; $\alpha = 4\pi k/\lambda$, où k est l'indice d'absorption ou l'absorbance et λ est la longueur d'onde en nm) [20].

Les résultats présentés au **tableau III-3** montrent qu'il n'y a pas de grande différence entre les valeurs de l'énergie du gap optique obtenues.

Ils sont proches de la valeur expérimentale l'énergie du gap optique de ZnO qui est de 3,437 eV [21]; ce résultat indique la formation de nanostructures de ZnO au sein la matrice du chitosane.

La valeur la plus basse de l'énergie du gap optique est enregistrée pour le nanocomposite généré à partir du chitosane CC par la méthode à ultrason ($E_g = 3.22$ eV).

Alors que la valeur la plus élevée est enregistrée pour le nanocomposite généré à partir du chitosane SC par la méthode de précipitation ($E_g = 3.27$ eV).

Des valeurs similaires de E_g (entre 3,03 eV et 3,15 eV) ont été trouvées dans la littérature pour le nanocomposite chitosane-ZnO synthétisé par la méthode de précipitation [22].

Cependant, une valeur d'énergie du gap optique de 5,2 eV a été enregistrée pour le nanocomposite synthétisé par ultrason [11].

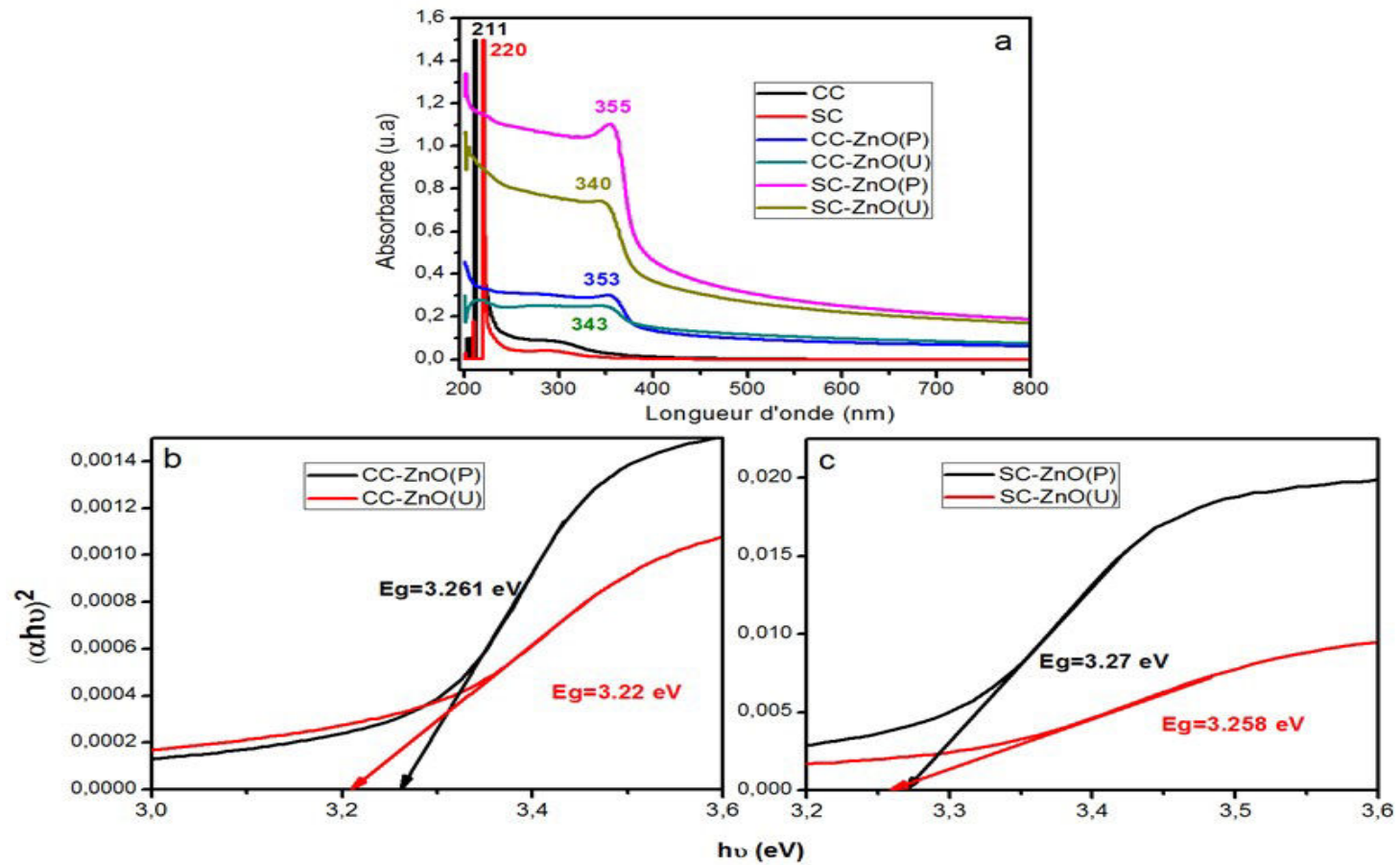


Figure III-7. Spectres d'absorption UV-Vis du chitosane CC, du chitosane SC et de leurs nanocomposites de ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P) et SC-ZnO(P), respectivement) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U) et SC-ZnO(U), respectivement) (a); et le graphe de Tauc des nanocomposites mentionnés dérivés de chitosane CC (b) et de chitosane SC (c).

Tableau III-3. La Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie de gap (E_g), la concentration de zinc (C), le coefficient d'absorption molaire intégré (A) et la force de l'oscillateur (f).

Nanocomposite	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	C (Zn) (mol.L ⁻¹)	A (L mol ⁻¹ cm ⁻²)	f
CC-ZnO(P)	353	3.26	6.12×10^{-5}	7.67×10^{12}	33×10^3
CC-ZnO(U)	343	3.22	5.75×10^{-5}	7.53×10^{12}	32×10^3
SC-ZnO(P)	355	3.27	2.97×10^{-5}	6.04×10^{13}	261×10^3
SC-ZnO(U)	340	3.26	2.82×10^{-5}	3.63×10^{13}	157×10^3

La différence entre les maximums d'absorption en changeant la méthode de traitement et le chitosane de départ peut être attribuée au changement de la forme/taille des nanostructures de ZnO générées [11].

On suggère que la taille moyenne des particules dans le nanocomposite CC-ZnO(U) est inférieure à celle du nanocomposite CC-ZnO(P), puisque les particules les plus petites contribuent davantage dans la gamme de longueur d'ondes les plus courtes [23].

En effet, la méthode sonochimique provoque la formation de particules d'une taille plus petite résultant des effets mécaniques et chimiques des cavitations acoustiques [24].

Comme le montre les *figure III-7b* et *figure III-7c*, l'énergie du gap optique (E_g) des nanocomposites est mesurée en traçant le diagramme de Tauc qui consiste à l'extrapolation à l'axe x de la portion linéaire du graphique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$), (α est le coefficient d'absorption; $\alpha = 4\pi k/\lambda$, où k est l'indice d'absorption ou l'absorbance et λ est la longueur d'onde en nm) [20].

Les résultats présentés au *tableau III-3* montrent qu'il n'y a pas de grande différence entre les valeurs de l'énergie du gap optique obtenues. Ils sont proches de la valeur expérimentale l'énergie du gap optique de ZnO qui est de 3,437 eV [21]; ce résultat indique la formation de nanostructures de ZnO au sein la matrice du chitosane.

La valeur la plus basse de l'énergie du gap optique est enregistrée pour le nanocomposite généré à partir du chitosane CC par la méthode à ultrason ($E_g = 3.22$ eV).

Alors que la valeur la plus élevée est enregistrée pour le nanocomposite généré à partir du chitosane SC par la méthode de précipitation ($E_g = 3.27$ eV).

Des valeurs similaires de E_g (entre 3,03 eV et 3,15 eV) ont été trouvées dans la littérature pour le nanocomposite chitosane-ZnO synthétisé par la méthode de précipitation [22].

Cependant, une valeur d'énergie du gap optique de 5,2 eV a été enregistrée pour le nanocomposite synthétisé par ultrason [11].

En effet, la méthode sonochimique provoque la formation de particules d'une taille plus petite résultant des effets mécaniques et chimiques des cavitations acoustiques [24].

Pour les nanocomposites dérivés du chitosane SC, la différence dans la forme est la cause de la différence enregistrée entre les deux pics d'absorption maximum correspondants, comme indiqué précédemment par les analyses DRX et MEB.

III-1.3.2. Propriétés d'émission lumineuse

L'exploration des nanosciences fait face à de nouvelles exigences en matière de compréhension des propriétés des nanomatériaux.

Pour répondre à ces exigences, les méthodes de caractérisation des nanostructures devraient être sensibles à une petite quantité de matériaux et avoir une haute résolution.

La spectroscopie par luminescence peut satisfaire aux exigences de la caractérisation à l'échelle nanométrique, bien que celles-ci soient utilisées dans la recherche sur les semi-conducteurs depuis plusieurs décennies [25].

La photoluminescence (PL) est également un outil pour l'étude des caractéristiques optoélectroniques d'un matériau.

En effet, la luminescence contient des informations essentielles sur la structure des bandes électroniques.

Étant donné que la structure des bandes électroniques est affectée par la structure et les défauts des semi-conducteurs, la spectroscopie de luminescence est très utile pour étudier les niveaux d'énergie dans l'intervalle de la bande, formés par des défauts et des perturbations externes [25].

La PL est un outil puissant pour caractériser l'effet de confinement quantique dans les nanostructures en raison de la grande force de l'oscillateur électron-trou près de la singularité dans la densité conjointe des états [26].

Les propriétés d'émission lumineuse de nos nanocomposites ont été étudiées par la photoluminescence (PL).

La mesure PL a pour objet de caractériser les transitions atomiques ou moléculaires d'une matière après excitation de celle-ci par une source énergétique de photons de valeur supérieure à la bande interdite de la matière.

En phase condensée, une molécule excitée peut revenir à son état fondamental par désintégration d'états à travers un certain nombre de transitions.

Il s'agit notamment des transitions radiatives comme la fluorescence ou la phosphorescence ainsi que les transitions non radiatives telles que les relaxations structurales et conformationnelles, le quenching ou extinction et enfin, le transfert d'énergie.

La mesure PL est un puissant outil de caractérisation des transitions radiatives.

Elle permet dans le cas des solides de définir la présence ou non des défauts et des impuretés [27].

Les spectres d'émission PL des nanocomposites mesurés à température ambiante avec une excitation de 325 nm sont présentés sur la **figure III-8a**, tandis que les

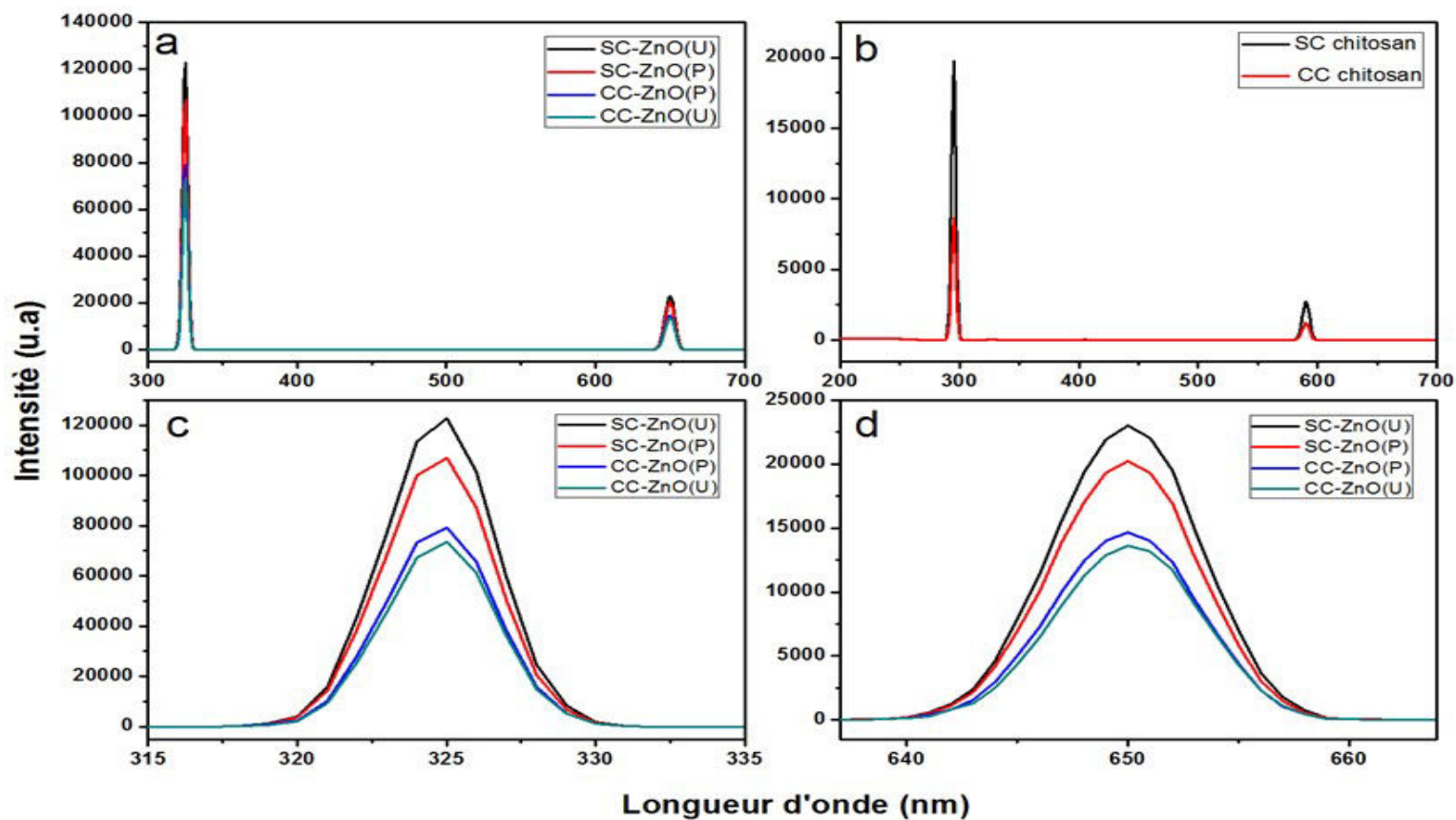


Figure III-8. Spectres PL des nanocomposites chitosane CC - ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode à ultrason (CC-ZnO(U)); et les nanocomposites chitosane SC -ZnO préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode à ultrason (SC-ZnO(U)), mesurée avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (a).

Leurs pics détaillés sont présentés sur les images (c) et (d).

L'image (b) montre les spectres PL des chitosanes CC et SC mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 295 nm.

spectres d'émission PL de chitosane pur (CC et SC) mesurés avec une excitation de 295 nm sont présentés sur la **figure III-8b**.

Les spectres d'émission PL des nanocomposites présentent deux pics d'émission à 325 nm et 650 nm (**figure III-8b**) tandis que les spectres d'émission PL de chitosane pur (CC et SC) présentent deux pics d'émission à 295 nm et 590 nm (**figure III-8b**). Nous remarquons que le pic intense d'émission dans tous les spectres apparaît dans la même longueur d'onde d'excitation.

Le chitosane (CC et SC) et ces nanocomposites montrent une fluorescence de résonance.

En effet, La fluorescence habituellement observée est la fluorescence de Stokes. Elle correspond à la réémission de photons de plus faible énergie, donc de plus grande longueur d'onde que les photons absorbés.

Si une énergie thermique est ajoutée à un état excité ou, si un composé a beaucoup de niveaux vibrationnels fortement peuplés, une émission à des longueurs d'onde plus courtes que celle utilisée pour l'excitation peut se produire, on parle, alors, de fluorescence anti-stokes, souvent observée dans les gaz dilués à haute température.

La fluorescence de résonance est la réémission de photons ayant la même énergie que les photons absorbés.

Ce type de fluorescence n'est jamais observé en solution du fait des interactions avec le solvant qui entraînent des désactivations par collision, mais peut se produire dans les gaz ou les cristaux [27].

La fluorescence observée dans le spectre des chitosanes est due au groupement amines présent dans le chitosane [28].

Le spectre d'émission de chitosane obtenue est en accord avec les travaux de Mi *et al.* [29].

Le spectre du chitosane SC présente des pics plus intenses que ceux du chitosane CC. Cela peut refléter l'effet des caractéristiques du chitosane sur ses propriétés de fluorescence.

En effet, l'intensité fluorescente diminue nettement avec l'augmentation de la viscosité de la solution de chitosane [28,30].

En revanche, les pics de PL des nanocomposites sont semblables à ceux du chitosane.

Ils sont décalés par rapport à ceux du chitosane pur en raison de la résonance de la fluorescence (déplacement des pics dû au changement de la longueur d'onde d'excitation) [29].

La présence de nanostructures de ZnO se manifeste par une intensité des pics d'émission supérieure à celle des pics du chitosane pur.

Les pics de PL les plus intenses (**figure III-8c**) sont enregistrés dans la région UV, à 325 nm.

L'intensification des pics peut être attribuée à l'émission de bord de bande (the near-band-edge (NBE)) de ZnO par des processus de collision exciton-exciton [31].

Le deuxième pic (**figure III-8d**) se trouve dans la zone visible, à 650 nm (une émission rouge).

Son intensité plus élevée que le pic de chitosane provient du centre d'émission profond associée à la double ionisation de l'oxygène vacant.

En effet, l'oxygène vacant peut capturer un électron recombiné à un trou, ce qui donne de nouveaux niveaux d'énergie [32,33].

L'absence de défauts de Zn manifestée par l'absence d'émission verte et la présence d'émission rouge-orange due aux défauts d'oxygène qualifie les nanocomposites générés pour des applications optiques.

Il est à noter que les intensités d'émission dans les spectres des nanocomposites sont distinctes selon les caractéristiques de la matrice de chitosane.

Les nanocomposites du chitosane SC montrent des intensités plus élevées, indiquant l'effet des caractéristiques de chitosane sur les propriétés optiques des nanocomposites.

Le chitosane de poids moléculaire moyen conduit à une émission plus intense grâce à sa flexibilité qui conduit à la limitation de la taille de ZnO.

Le nanocomposite généré à partir de ce chitosane (SC) par la méthode d'ultrason a le plus de défauts d'oxygène puisqu'il a l'émission orange-rouge la plus intense.

Il a la nanostructure de ZnO la plus cristalline et homogène en matière de taille, de forme et de défauts étant donné sa plus grande largeur du pic orange-rouge par rapport aux autres nanocomposites.

IV-1.3.3. Propriétés optoélectroniques

Les caractéristiques optoélectroniques peuvent être étudiées avec la spectroscopie de photoluminescence [34], l'électroluminescence et la détermination théorique de la valeur de la force d'oscillateur (f) en conduisant des calculs de l'état excité en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (time-dependent density functional theory (TD-DFT)) [35].

La valeur de la force d'oscillateur est utilisée dans la détermination de l'efficacité de collecte de la lumière ou LHE (Light Harvesting Efficiency) qui est l'un des facteurs clés très important dans les cellules solaires.

LHE correspond à la fraction de la lumière absorbée par le nanocomposite en fonction de la longueur d'onde du photon incident. L'efficacité de collecte de la lumière se charge du rôle d'absorbant des photons et injectant des électrons photo-excités à la bande de conduction des semi-conducteurs [36].

Dans ce travail, les propriétés optoélectroniques des nanocomposites générés ont été étudiées par la mesure expérimentale de la force d'oscillateur (f) par la technique du coefficient d'absorption molaire intégré, qui fait référence à la quantité analytique de Zn incorporée dans chaque nanocomposite, comme indiqué par Vossmeier *et al.* [37].

L'absorbance mesurée par le spectromètre UV-Vis a été convertie en unités de coefficient d'absorption molaire (ϵ) à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon = 4\pi A/\lambda C \quad (6)$$

Où A est l'absorbance, λ est la longueur d'onde en cm et C est la concentration de Zn en mol.L⁻¹.

La fonction gaussienne a été adaptée aux spectres du coefficient d'absorption molaire par rapport au nombre d'ondes.

Le coefficient d'absorption molaire intégré a été calculé dans la région des nombres d'ondes 12500 cm⁻¹ - 50000 cm⁻¹ à partir de l'air (A) sous la fonction gaussienne, comme le montre la **figure III-9**.

Ensuite, la force d'oscillateur (f) est facilement calculée à l'aide de l'Equation (7) [37]:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^2 \times A \quad (7)$$

où A est le coefficient d'absorption intégré référant à l'échelle du nombre d'ondes et portant l'unité L mol⁻¹ cm⁻².

La concentration en zinc (C), le coefficient d'absorptions molaires intégrées (A) et la force d'oscillateur (f) sont présentés dans le **tableau III-3**.

Nous pouvons voir que la valeur de la force d'oscillateur (f) dépend de la taille, la forme des nanostructures de ZnO et des caractéristiques de la matrice de chitosane. La force d'oscillateur est maximale pour le nanocomposite avec des ZnO sphériques. Ceci est probablement dû aux fortes interactions entre le chitosane et les nanosphères de ZnO qui ont une surface plus grande.

Cette interaction conduit à un fort transfert de charge entre eux.

Le nanocomposite de ZnO de forme nanotige de la plus petite taille (SC-ZnO(U)) a montré la valeur f la plus élevée parmi les autres nanocomposites qui ont la même forme de ZnO (CC-ZnO(U) et CC-ZnO(P)).

Quant aux caractéristiques du chitosane de départ, le chitosane SC avec sa flexibilité due à son poids moléculaire moyen a permis la formation de nanostructures de ZnO de taille réduite quelle que soit la méthode de préparation.

Alors que les nanocomposites issues du chitosane de poids moléculaire élevé (chitosane CC) ont montré des résultats comparables quelle que soit la méthode de préparation (voir **tableau III-3**).

Dans l'ensemble, les nanocomposites ont montré une valeur très élevée de la force d'oscillateur, indiquant une intensité de transition très élevée entre les états de valence et de conduction et un fort chevauchement des fonctions d'onde des paires électron-trou [25].

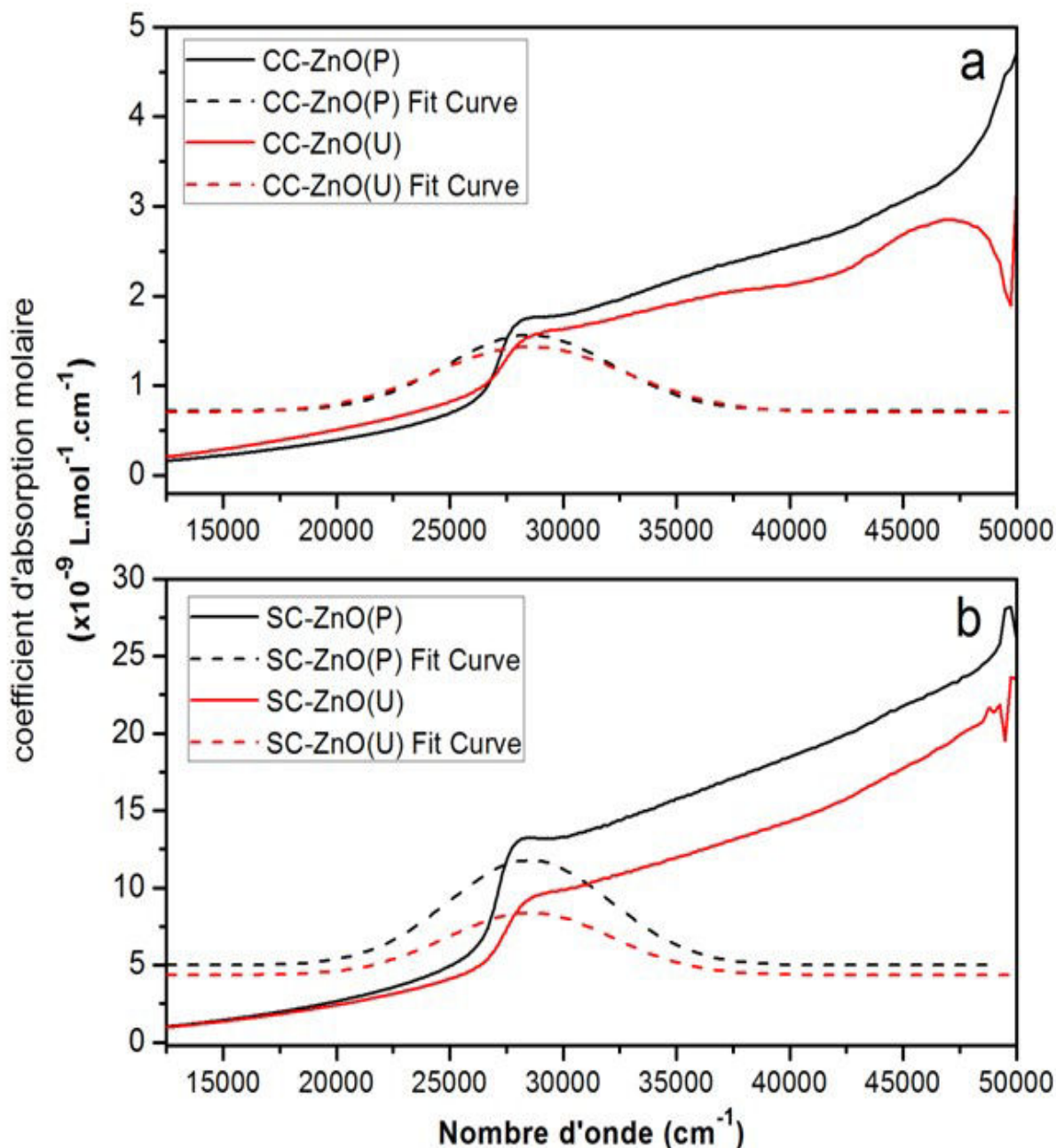


Figure III-9. Le coefficient d'absorption molaire par rapport au nombre d'ondes et sa fonction gaussienne ajustée dans la région $12500 \text{ cm}^{-1} - 50000 \text{ cm}^{-1}$ pour les nanocomposites générés à partir du chitosane CC par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)) (a); et du chitosane SC par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) (b).

III-2. FONCTIONNALISATION DE TISSU DE COTON UTILISE

III-2.1. Caractérisation des tissus traités

III-2.1.1. Caractérisation par IRTF

Les spectres IRTF des échantillons de tissus utilisés traités sont présentés à la **figure III-10**.

Comme le tissu non traité a été utilisé comme fond de base, les bandes de vibrations présentes dans tous les spectres ne sont attribuées qu'au matériau de revêtement (les nanocomposites).

Les spectres IRTF montrent des bandes similaires au spectre du chitosane natif avec de nouvelles bandes d'absorption entre 620 cm^{-1} et 700 cm^{-1} correspondant au ZnO. Ces résultats indiquent la formation réussite des nanocomposites chitosane-ZnO sur les tissus.

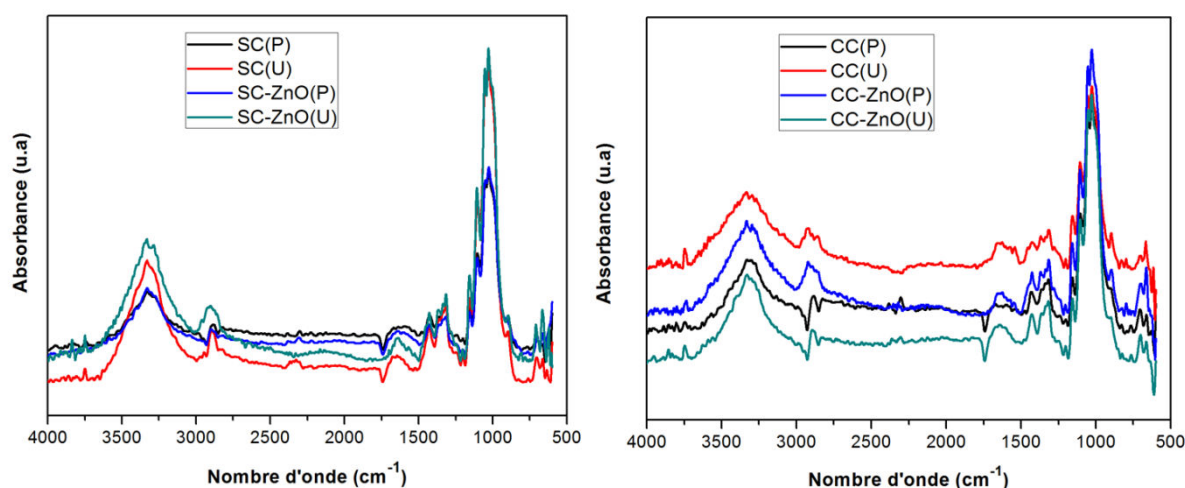


Figure III-10. Les spectres IRTF des tissus de coton utilisés traité avec le chitosane SC et ces nanocomposites préparés par la méthode de précipitation et par la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U), respectivement) (a) et le chitosane CC et ces nanocomposites préparés par la méthode de précipitation et par la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U), respectivement) (b).

III-2.1.2. Caractérisation par MEB et EDS

La morphologie superficielle du tissu utilisé non traité est présentée à la **figure III-11**, tandis que la morphologie des tissus traités par les nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U) avant et après plusieurs lavages peut être vue à la **figure III-12**.

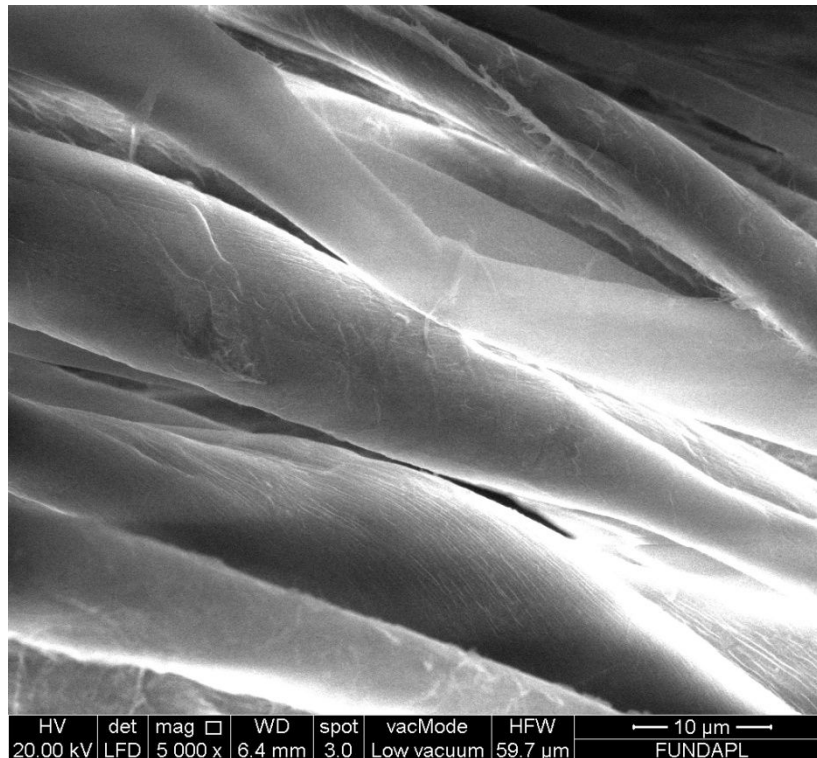


Figure III-11. La morphologie superficielle du tissu de coton utilisé non traité (Blanc).

Ces images montrent la présence du produit antibactérien sur les tissus utilisés traités de manière non uniforme.

La cartographie SEM-EDS de la **figure III-12** montre la présence de l'élément N sur tous les tissus traités, ce qui indique que l'adhérence du chitosane est réussie soit par la méthode de précipitation, soit par la méthode à ultrason.

On peut distinguer des agglomérations contenant les éléments N et Zn atteignant une longueur moyenne de 3,37 μm , 2,33 μm et 1,38 μm pour les tissus traités par des nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U) et SC-ZnO(U), respectivement.

Une croissance accrue des nanocomposites sur le tissu traité est montrée; ceci peut être le résultat de l'interaction tissu-chitosane-ZnO des nanocomposites en forme de tige, comme démontré plus tard par l'étude théorique.

L'analyse élémentaire EDS présentée à la **figure III-13** montre que le pourcentage atomique d'azote dans les tissus traités par les nanocomposites CC-ZnO(P) et CC-ZnO(U) est supérieur au celui enregistré pour les tissus traités par les nanocomposites SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U).

Cela revient aux caractéristiques du chitosane d'origine.

Évidemment, le poids moléculaire élevé du chitosane CC (et donc sa viscosité élevée) conduit à la rétention de plus de chitosane (d'azote) par les tissus traités.

La bonne adhérence du chitosane au tissu renforce le double engagement des sites amines dans l'interaction entre les systèmes chitosane-tissu et chitosane-ZnO.

Les images MEB (**figure III-12**) et l'analyse élémentaire (**figure III-13**) des tissus après 20 lavages montrent l'existence des éléments Zn et N dans les tissus lavés. 27 %, 21 %, 20 % et 12 % de la quantité initiale de Zn sont retenus après lavage

pour les tissus traités par les nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U), respectivement.

Plus de la moitié de la quantité initiale de l'élément N est restée fixée au tissu après lavage; un pourcentage de l'élément N de 55 %, 56 %, 57 % et 66 % est trouvé après le lavage des tissus traités, respectivement.

L'effet du lavage sur la perte d'éléments N et Zn est presque comparable entre les différents tissus.

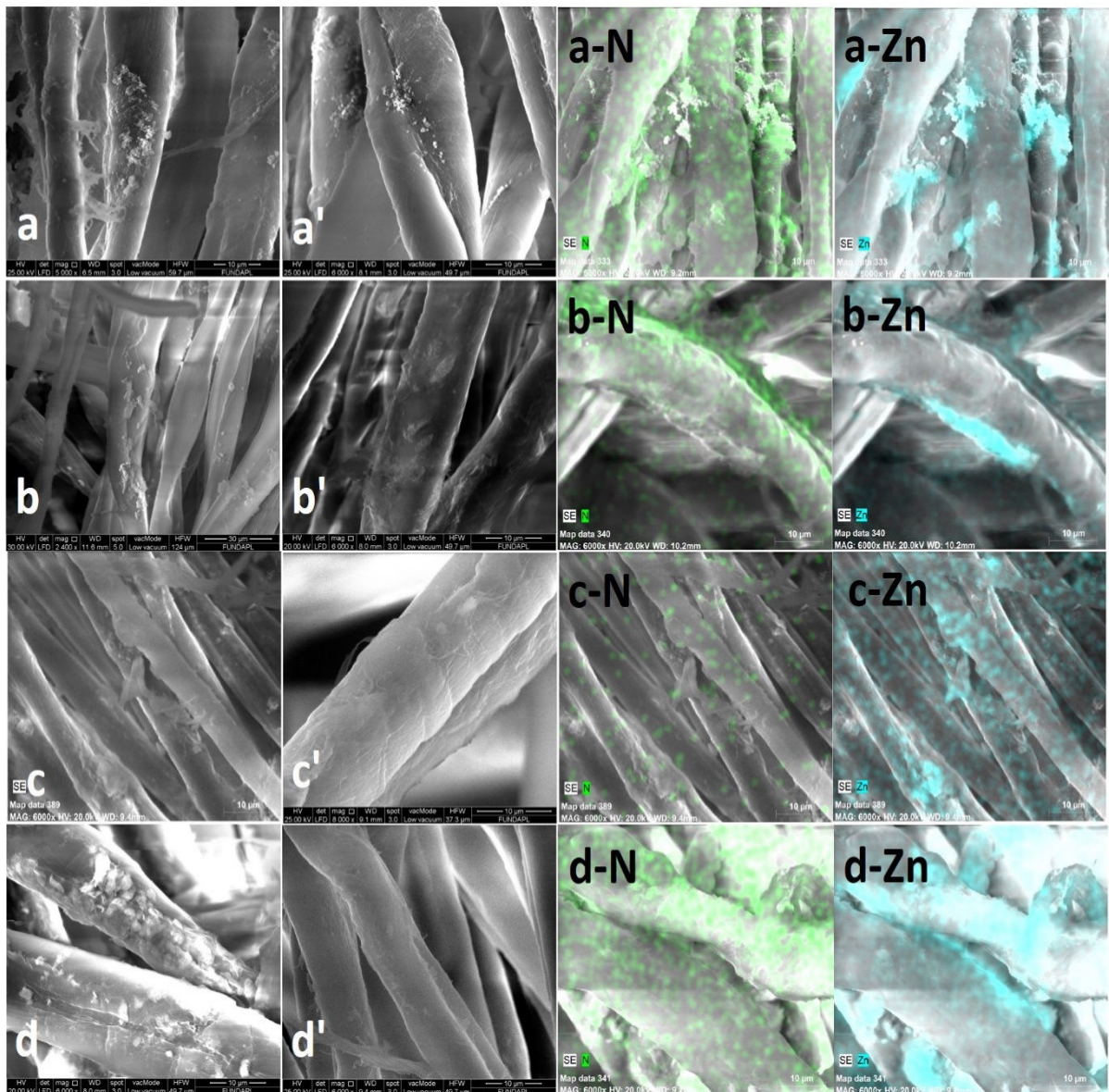


Figure III-12. Morphologie MEB et cartographie élémentaire EDS (azote et zinc) des tissus de coton utilisés traités avec les nanocomposites chitosane CC -ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (a) et la méthode à ultrason (CC-ZnO(U)) (b); et avec les nanocomposites chitosane SC- ZnO préparés par méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (c) et la méthode à ultrason (SC-ZnO(U)) (d).

Les images a', b', c' et d' représentent les tissus traités après 20 lavages, respectivement.

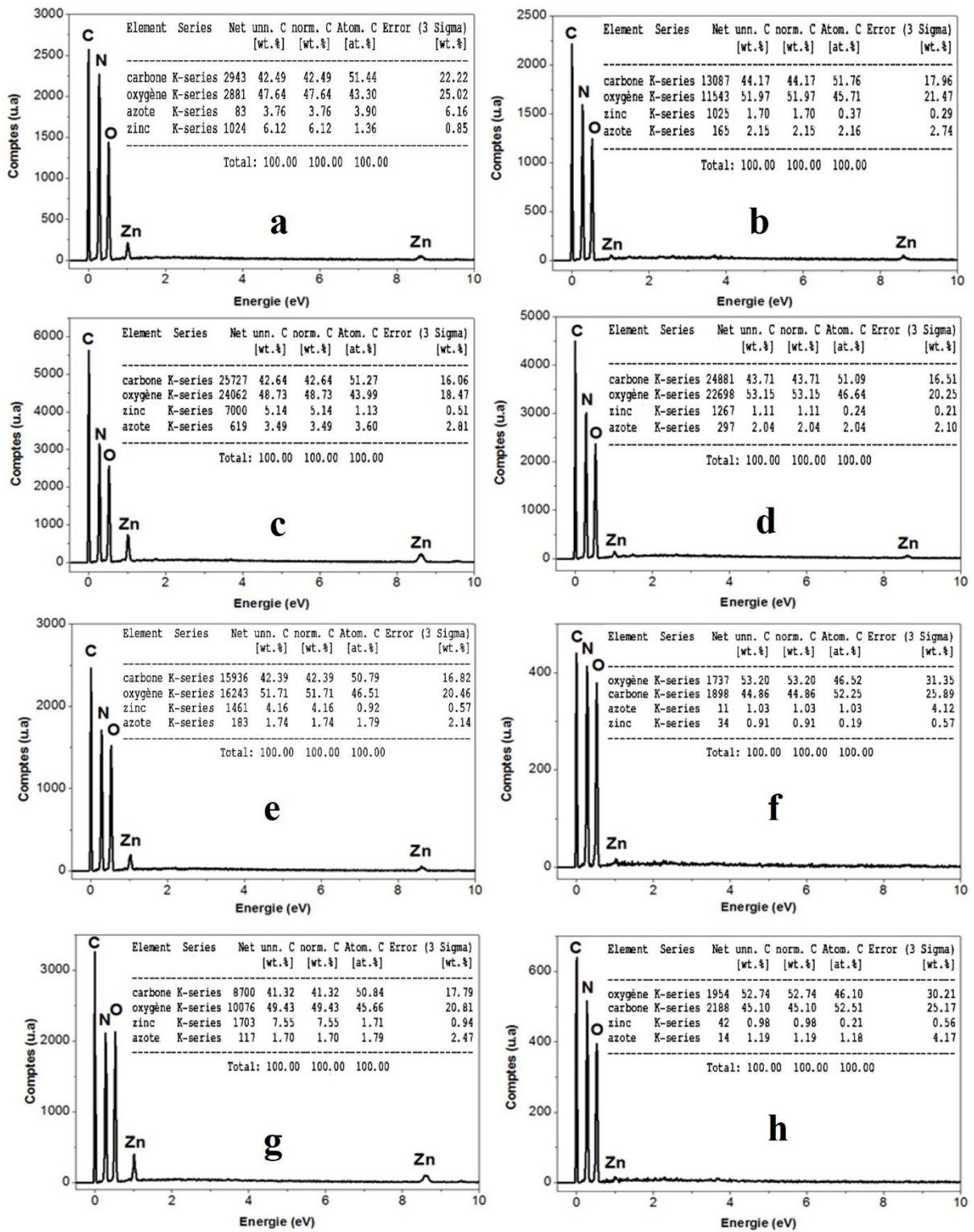


Figure III-13. Analyse élémentaire par l'EDS des tissus utilisés avant et après 20 lavages pour les tissus traités par le nanocomposite à base du chitoane CC préparé par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) (a et b) et par la méthode à ultrason (CC-ZnO(U)) (c et d); et par le nanocomposite à base du chitosane SC préparé par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) (e et f) et par la méthode à ultrason (SC-ZnO(U)) (g et h).

III-2.2. Fonctionnalisation antibactérienne et durabilité des tests

III-2.2.1. Activité antibactérienne des nanocomposites

La zone d'inhibition et l'aspect visuel du test antibactérien des nanocomposites sont présentés aux **figure III-14** et **figure III-15**, respectivement.

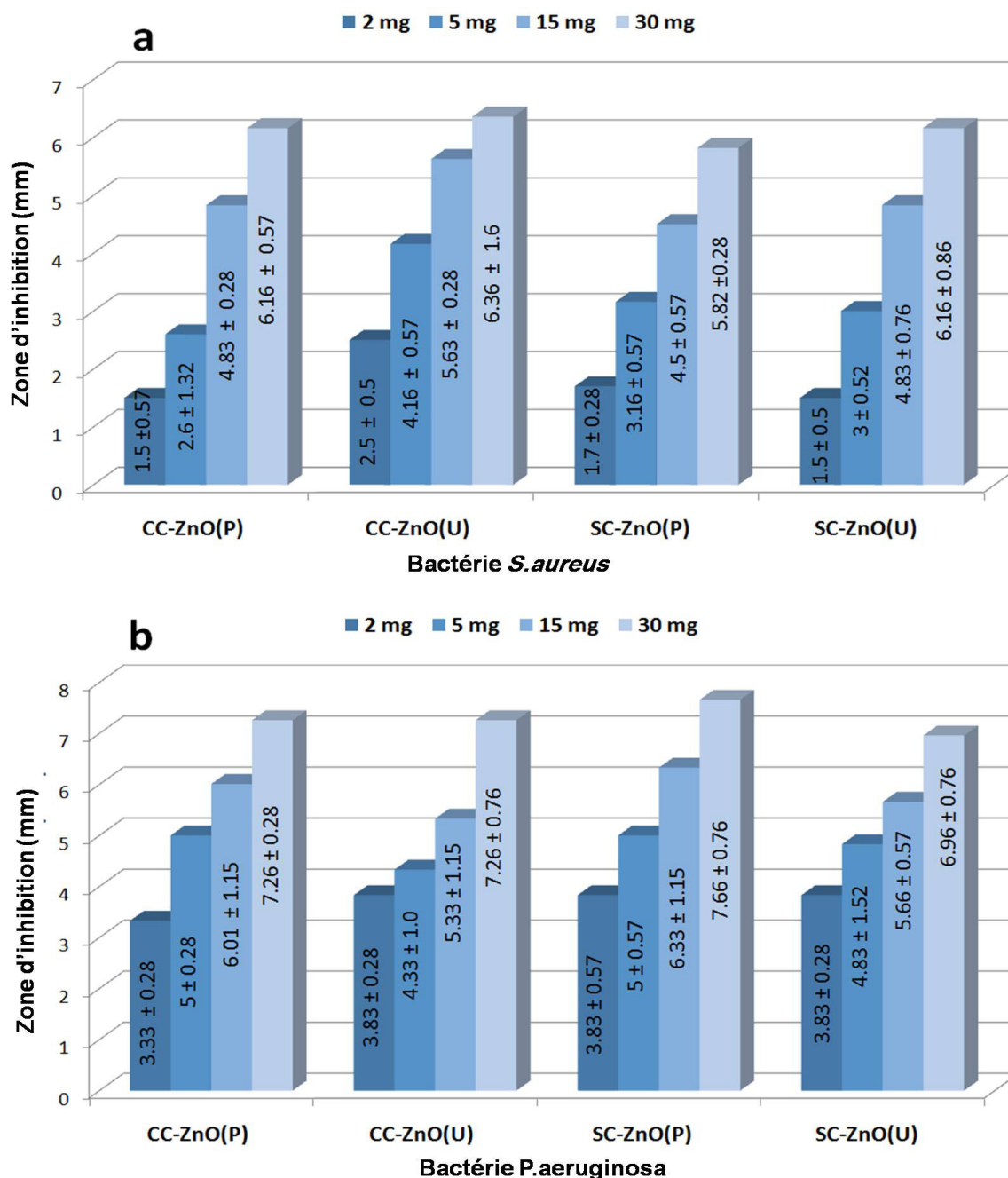


Figure III-14. Activités antibactériennes des nanocomposites synthétisés à partir du chitosane CC par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)); et à partir du chitosane SC par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) contre (a) la bactérie *S. aureus* et (b) contre la bactérie *P. aeruginosa*.

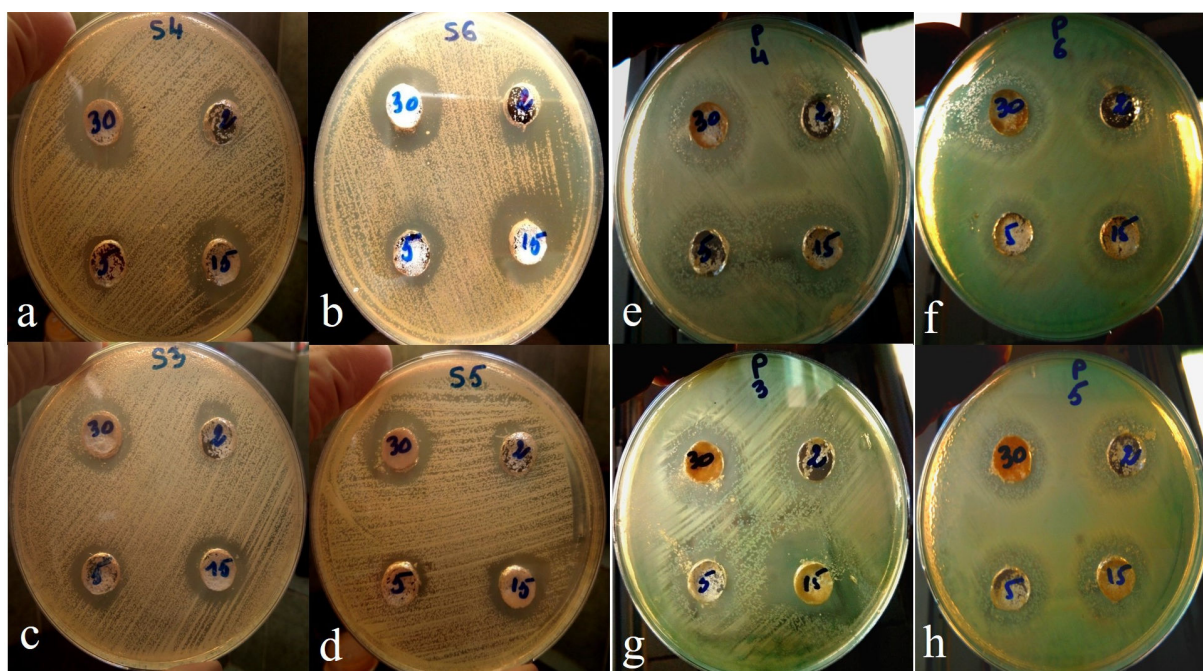


Figure III-15. L'aspect visuel du test antibactérien des nanocomposites chitosane CC-ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)); et des nanocomposites chitosane SC -ZnO préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) contre la *S. aureus* : (a), (b), (c) et (d); et contre la *P. aeruginosa* : (e), (f), (g) et (h), respectivement.

Les nanocomposites sont testés dans leur état solide car c'est leur état sur les tissus traités.

Quelle que soit la masse de l'échantillon, le chitosane n'a montré aucune activité antibactérienne contre les bactéries testées (**figure III-16**), tandis qu'une sensibilité très élevée est notée pour la ciprofloxacine (**figure III-17**).

Cela s'explique par le fait que le chitosane est un antibactérien inactif à l'état non ionique atteint à pH = 7, là où il est insoluble [38,39].

Les résultats d'investigation des nanocomposites CC-ZnO(P), CC-ZnO(U), SC-ZnO(P) et SC-ZnO(U) pour leurs propriétés antibactériennes montrent que tous les nanocomposites ont démontrés une zone d'inhibition considérable contre les deux bactéries avec une masse efficace de 2 mg qui pourrait produire une inhibition.

Ce résultat est considérable en comparaison avec d'autres recherches; Negi *et al.* [40] ont trouvé que la dose efficace des nanoparticules de ZnO est de 5 mg contre les bactéries à Gram-négatives.

Sathiya *et al.* [41] ont découvert que le nanocomposite chitosane-ZnO de taille cristalline de 22 nm révélait une résistivité contre *Escherichia coli* pouvant atteindre 6 mg/mL.

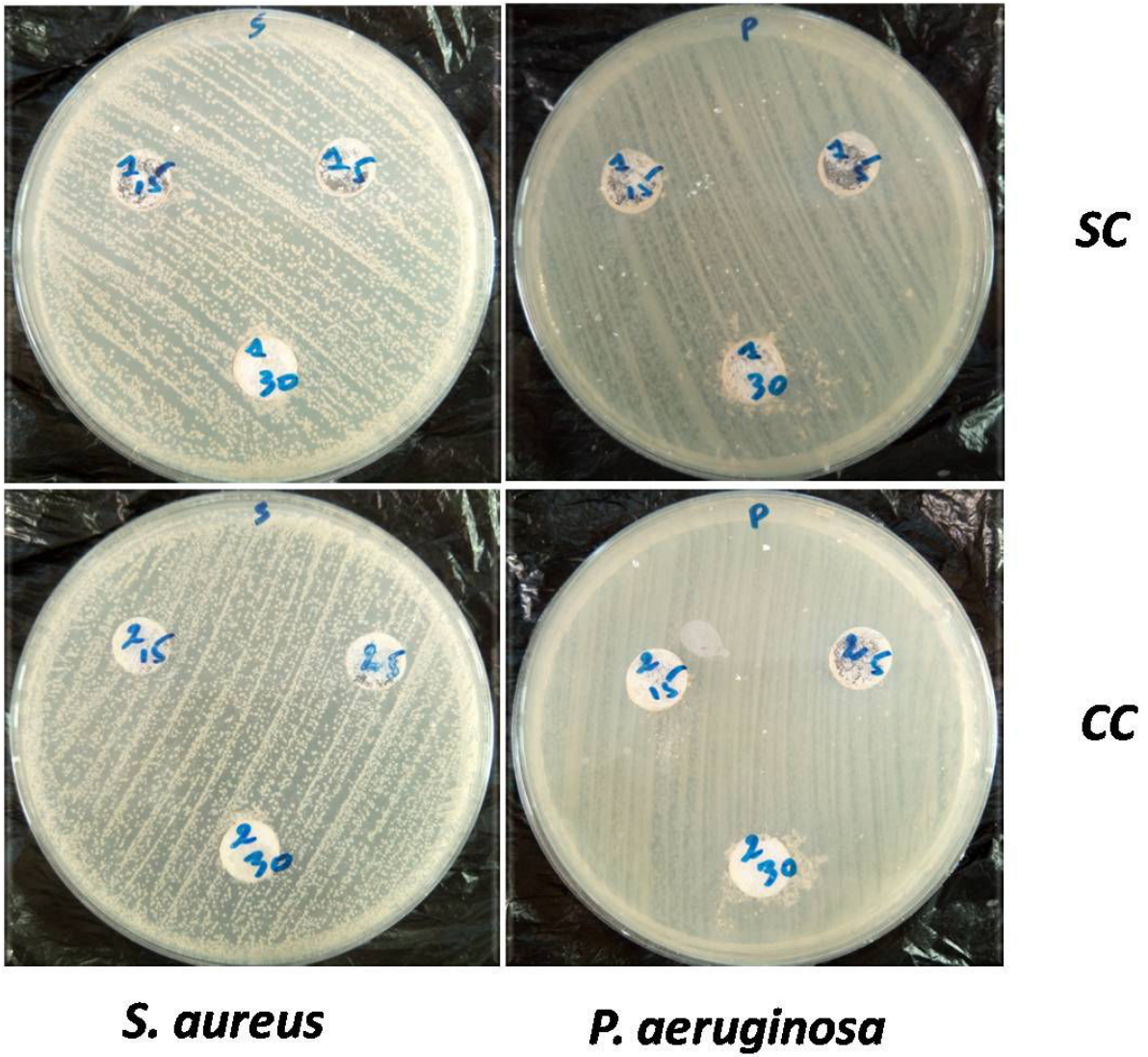


Figure III-16. L'aspect visuel du test antibactérien des chitosanes, SC et CC.

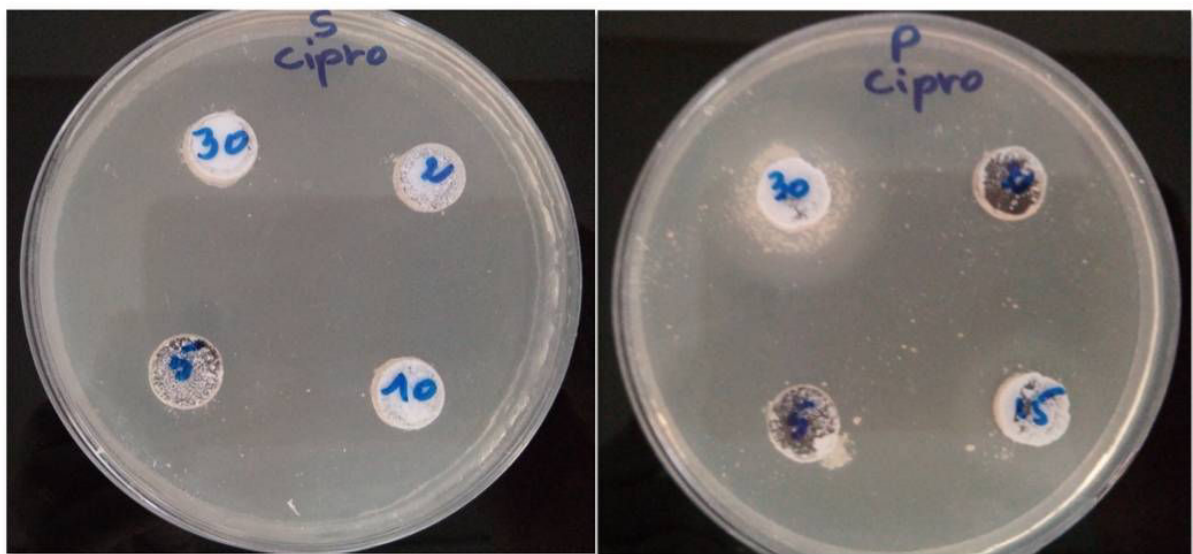


Figure III-17. L'aspect visuel du test antibactérien de la ciprofloxacine.

Les microsphères nano-ZnO/chitosane étudiées par Zhong *et al.* [42] ont une dose efficace de 50 mg/mL contre les bactéries *E. coli* et *S. aureus*.

La bactérie à Gram négatif *P. aeruginosa* est une cause majeure d'infections dans les milieux hospitaliers.

Elle est en particulier responsable d'infections pulmonaires, d'infections cutanées, d'infections urinaires et de bactériémies [43].

Cependant, peu d'études ont ciblé l'activité antibactérienne du nanocomposite chitosane-ZnO contre cette bactérie; Abdeen *et al.* [44] a constaté que le nanocomposite chitosane/alcool polyvinylique/ ZnO est efficace contre cette bactérie à une concentration de 5 mg/mL.

L'efficacité antibactérienne est trouvée dépendante de la taille, de la quantité de nanocomposites, de la souche bactérienne et aussi de la forme de la nanostructure de ZnO.

Le nanocomposite SC-ZnO(P) avec sa forme sphérique et sa petite taille montre les zones d'inhibition de plus grands diamètres contre *P. aeruginosa*.

En effet, la surface du nanocomposite augmente avec la forme sphérique, ce qui conduit à une activité antibactérienne plus efficace grâce aux fortes interactions entre le nanocomposite et la bactérie.

La bactérie *S. aureus* semble être plus sensible aux nanostructures de ZnO en forme de tige.

Le nanocomposite résultant du chitosane CC et de la méthode à ultrasons, avec la forme de nanotige et une taille cristalline plus petite, montre une zone d'inhibition un peu plus grande contre la bactérie *S. aureus*.

Les nanostructures les plus petites générées par la méthode à ultrason sont connues pour leur efficacité antibactérienne [45].

Une zone d'inhibition considérable contre les deux bactéries est démontrée à une plus grande quantité de nanocomposites.

Dans certains documents de recherche, le nanocomposite de chitosane-ZnO est trouvé plus efficace contre les bactéries à Gram-positives, telles que *S. aureus*, que les bactéries à Gram-négatives, telles que *E. coli*, et dans d'autres documents le contraire est montré.

L'efficacité du nanocomposite chitosane-ZnO contre les bactéries à Gram négatif par rapport aux bactéries à Gram positif, ou vice versa, peut dépendre de la composition différente de ce nanocomposite [46].

Elle peut être attribuée à l'interaction interfaciale entre la matrice de chitosane et le ZnO.

Le chitosane confère une charge positive à la surface des nanostructures de ZnO, améliorant leur liaison aux charges négatives présentes dans la paroi cellulaire des bactéries [19,47].

Dans les résultats actuels, tous les nanocomposites ont montré un effet antibactérien plus prononcé contre la bactérie *P. aeruginosa* que la bactérie *S. aureus* ; Bharathi *et al.* a rapporté le même résultat [48].

Cela peut être dû à la couche épaisse de glycanes peptidiques dans la paroi cellulaire de *S.aureus* qui facilite l'attaque de la bactérie [49].

III-2.2.2. Efficacité et durabilité antibactérienne des tissus traités

Les mêmes observations sont enregistrées lors de l'examen des résultats des tests antibactériens des tissus traités avec nos nanocomposites.

Les tissus utilisés traités avec du chitosane pur n'ont montré aucune activité antibactérienne contre les bactéries testées quelle que soit la méthode de traitement (*figure III-18*).

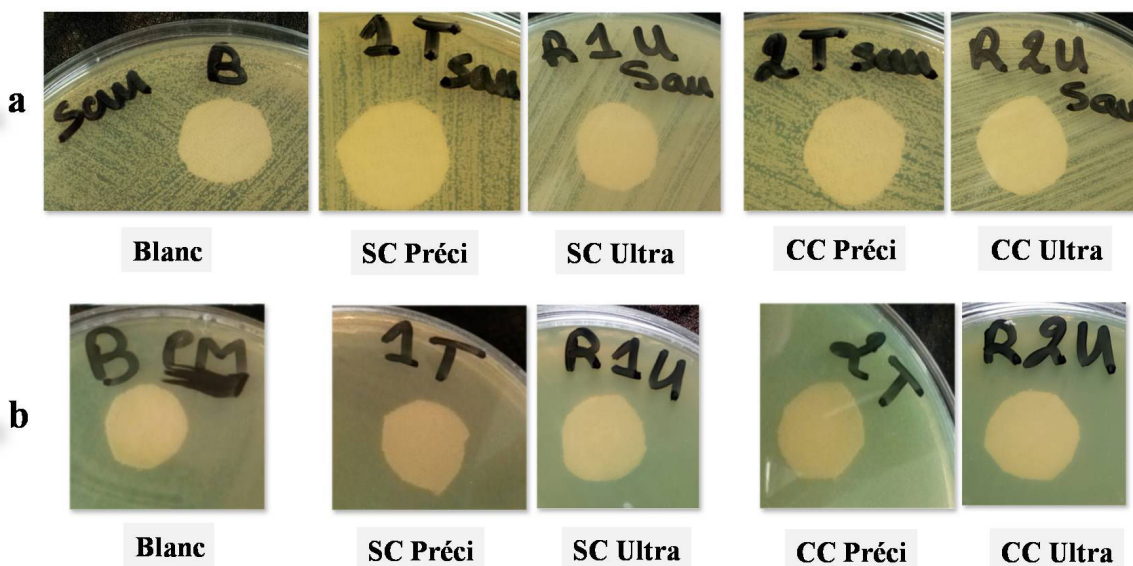


Figure III-18. L'aspect visuel du test antibactérien du tissu non traité et des tissus traités par les chitosanes purs.

Alors que tous les tissus traités ont montré une efficacité antibactérienne contre les bactéries testées, avec un effet plus prononcé contre la bactérie *P. aeruginosa* que la bactérie *S. aureus*.

Les résultats sont présentés à la *figure III-19* et au *tableau III-4*.

Ce résultat offre des possibilités prometteuses de la réutilisation des tissus de coton en tant que textile hygiénique.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à avoir un traitement antibactérien durable des tissus utilisés en coton.

Selon la définition donnée par Cloud *et al.* [50], une finition antibactérienne durable est obtenue lorsque plus de 80 % de la fonction de protection est maintenue après 20 lavages domestiques.

La durabilité antibactérienne de nos tissus traités a été testée après 20 lavages répétés et les résultats sont présentés dans le *tableau III-4*.

Plusieurs essais préliminaires n'ayant pas donné de résultats durables ont été effectués, notamment l'introduction de tissus après avoir mélangé les deux solutions de chitosane et de zinc à pH 3,4.

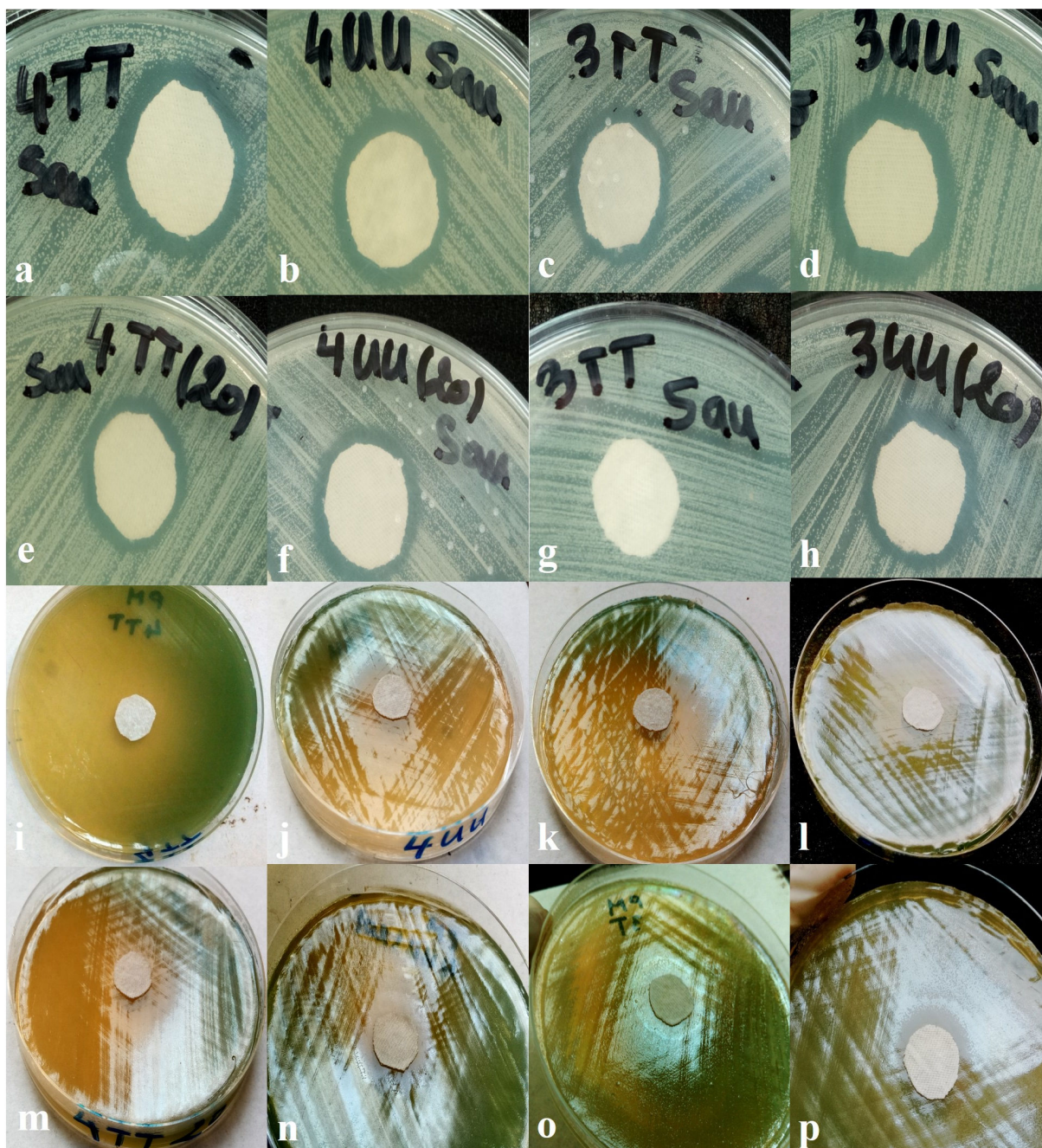


Figure IV-19. L'aspect visuel du test antibactérien des tissus traités par les nanocomposites chitosane CC -ZnO préparés par la méthode de précipitation (CC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (CC-ZnO(U)); et les nanocomposites chitosane SC -ZnO préparés par la méthode de précipitation (SC-ZnO(P)) et la méthode d'irradiation par ultrason (SC-ZnO(U)) contre la *S. aureus* : (a), (b), (c) et (d), respectivement, et contre la *P. aeruginosa* : (i), (j), (k) et (l), respectivement. Les images (e), (f), (g) et (h), et les images (m), (n), (o) et (p) représentent leur test de tissus lavés contre la *S. aureus* et la *P. aeruginosa*, respectivement.

Tableau III-4. Ajout ou add-on (%) de nanocomposite sur les échantillons de tissu traités, diamètre de la zone d'inhibition en mm avant et après 20 lavages et pourcentage de durabilité contre la *S. aureus* et la *P. aeruginosa*.

Tissu traité	Add-on (%)	<i>S. aureus</i>			<i>P. aeruginosa</i>		
		Avant lavage	Après 20 lavages	Pourcentage de durabilité (%)	Avant lavage	Après 20 lavages	Pourcentage de durabilité (%)
CC(P)	4.71	0	-	-	0	-	-
CC(U)	3.62	0	-	-	0	-	-
SC(P)	1.7	0	-	-	0	-	-
SC(U)	1.3	0	-	-	0	-	-
CC-ZnO(P)	8.6	3 ± 0.1	2.66 ± 0.15	88	22.5 ± 0.5	20.5 ± 0.5	91
CC-ZnO(U)	8.56	3.1 ± 0.1	2.8 ± 0.1	90	21 ± 1	17.5 ± 0.5	83
SC-ZnO(P)	2.86	0.56 ± 0.1	0.2 ± 0.1	36	22.83 ± 1.75	4 ± 1	17.5
SC-ZnO(U)	2.37	2.6 ± 0.17	2 ± 0.17	77	24.33 ± 0.5	4.16 ± 0.76	17

Note : (P) : traitement par la méthode de précipitation, (U) : traitement par ultrasons,
 - indique qu'aucune activité n'a été observée

Compte tenu de la faible affinité du chitosane envers le tissu de coton et de l'absence de liaisons assez fortes entre eux [51,52], nous avons pensé à mener nos expériences en deux étapes, comme suit:

- 1- Introduire le tissu dans une solution visqueuse de chitosane pour assurer une rétention maximale du polymère sur le tissu. Cette étape est menée à pH 5,5.
- 2- Procéder à la formation de nanostructures de ZnO au sein de la matrice de chitosane en suivant les méthodes de synthèse choisit pour cette étude (précipitation et ultrason).

Il est bien connu que les molécules de chitosane se comportent comme des polymères flexibles à enroulements aléatoire à pH > 3,5 en raison de la faible répulsion électrostatique inter-moléculaire.

L'augmentation du pH de la solution de chitosane à 5,5 avant l'ajout de la solution de sulfate de zinc semble avoir un rôle crucial dans la préparation de la matrice de chitosane pour son double rôle dans sa sorption sur les tissus de coton d'un côté et d'autre côté dans la formation du nanocomposite.

Ces deux opérations sont basées sur le nombre de groupements amines protonés (NH^{3+}).

Une protonation maximale peut être obtenue autour du pH 5,5 [53].

A ce pH, une quantité d'environ 8,5 % (add-on %) de l'agent antimicrobien est retenue par les tissus après traitement par des nanocomposites à base du chitosane CC, caractérisé par son PM et DD élevé.

Plus de 80 % de la fonction protectrice a été maintenue après 20 lavages pour les tissus traités par ces nanocomposites quelle que soit la méthode de traitement et la souche bactérienne, tel que présenté dans le **tableau III-4**.

Alors qu'une quantité d'environ 1,5 % de l'agent antimicrobien est retenue lorsque le traitement est entretenu avec le nanocomposite à base du chitosane (SC) de PM et de DD moyen.

Dans ce cas, aucune durabilité n'est mentionnée pour ces tissus après 20 lavages successifs.

Une faible quantité d'azote est enregistrée lorsque le traitement à base du chitosane SC est appliqué, comme le montre l'analyse EDS.

La seule différence entre les tissus traités est le taux d'azote généré après traitement.

L'effet du lavage sur le taux de perte en élément d'azote est presque le même pour tous les tissus.

Alors que le taux de rétention de l'élément Zn est légèrement plus élevé pour les tissus traités avec les nanocomposites à base du chitosane CC.

Les caractéristiques du chitosane sont censées être à l'origine de la durabilité de l'activité antibactérienne même après 20 lavages successifs.

Une certaine quantité seuil d'azote doit être préservée car elle est censée être responsable de la protection des nanostructures de ZnO.

III-3. EFFET DE LA METHODE DE SYNTHESE ET TRAITEMENT

III-3.1. Sur la forme et la taille des nanocomposites

La forme et la taille des nanostructures de ZnO ont un effet drastique sur leurs propriétés et donc leurs applications.

Notre travail a montré l'effet de la méthode de synthèse sur la forme et la taille des nanocomposites de ZnO.

Effectivement, en utilisant le chitosane de poids moléculaire et degré de désacétylation élevé, on a eu des nanostructures de ZnO de la même forme (nanotige) mais de tailles différentes.

La méthode à ultrason a conduit à avoir de nanostructure de taille plus réduite que la méthode de précipitation.

L'effet de la méthode de synthèse sur la forme des nanostructures de ZnO se manifeste bien lors de l'utilisation de chitosane de caractéristiques (poids moléculaire et degré de désacétylation) de valeurs moyennes.

La méthode à ultrason a conduit à avoir des nanostructures de forme de nanotige, tandis que la méthode de précipitation a conduit à avoir des nanostructures de forme sphérique.

Encore une fois, la méthode à ultrason a conduit à obtenir des nanostructures de taille réduite par rapport à ceux issus de la méthode de précipitation en changeant le chitosane de départ.

On peut remarquer donc l'effet du traitement à ultrason sur la forme et la taille des nanostructures.

Les nanostructures de taille réduite sont fortement demandées pour leur rapport surface/volume important qui a une influence directe sur leur efficacité dans toute application.

La synthèse sonochimique a des mécanismes spéciaux de croissance des nanostructures, à savoir le processus de maturation d'Ostwald assisté par ultrason (Ostwald ripening : OR) et le mécanisme d'attachement orienté par ultrasons (oriented attachment : OA) [54].

En 1897, Ostwald a rapporté une étude de la nucléation des cristaux.

Il a observé que certains composés ont d'abord été nucléés dans une structure cristalline moins stable, puis convertis plus tard en un polymorphe plus stable.

Cette observation a été généralisée en tant que «règle des étapes». Mis en termes modernes, le polymorphe moins stable germera d'abord, et plus tard se convertira en polymorphe plus stable, parfois via des structures de stabilité intermédiaire.

Le processus de maturation d'Ostwald a également été observé dans la formation de cristaux de nanomatériaux inorganiques préparés par voie sonochimique [54].

Le processus de formation est représenté sur la **figure III-20**.

Le processus de maturation d'Ostwald des nanoparticules primaires se produit par la coalescence entre les unités de construction individuelles, conduisant à la formation

d'un cristal monocristallin, marqué par une flèche, qui se rapproche les uns des autres.

Dans un milieu ultrasonore, le processus de maturation d'Ostwald est accéléré, ce qui conduit à la réorganisation des petites nanoparticules primaires en faveur de la croissance d'un cristal quasi-stable [54].

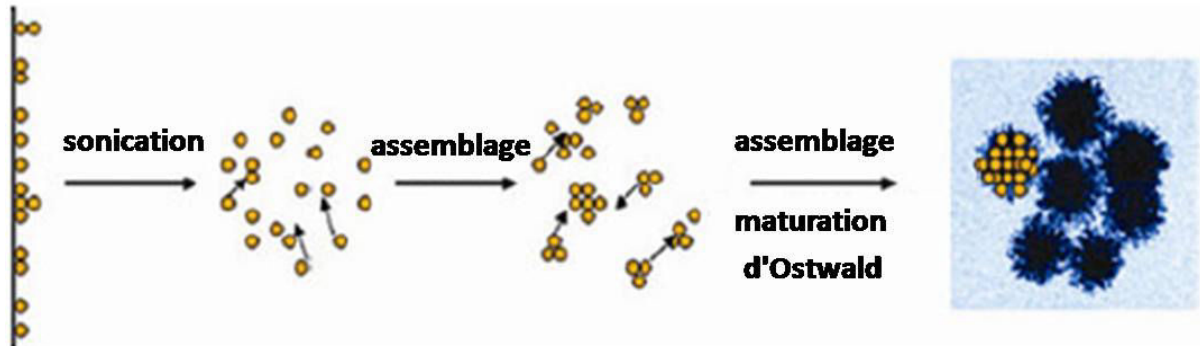


Figure III-20. Illustration schématique de la formation des nanoparticules [54].

Le mécanisme de croissance des cristaux, la cinétique et le développement de la nanostructure jouent un rôle fondamental dans l'adaptation des matériaux aux tailles et morphologies contrôlables.

La théorie classique de la croissance des cristaux (la théorie OR : Ostwald ripening ou maturation d'Ostwald)) est généralement utilisée pour expliquer le processus de croissance des cristaux contrôlé par la diffusion.

Cette théorie a montré de grands progrès réalisés au cours des quarante dernières années ou plus.

Diverses théories ont été développées pour décrire et prédire le processus de croissance atome par atome qui concerne les systèmes à l'échelle nanométrique, notamment le mécanisme d'attachement orienté par ultrasons (oriented attachment : OA) [54].

Lorsque la taille du cristal diminue jusqu'au niveau nanométrique, dans certaines circonstances, la croissance cristalline peut être dominée par le nouveau mécanisme OA (oriented attachment ou attachement orienté) où deux particules s'auto-organisent directement en un seul cristal en partageant une orientation cristallographique commune [55].

Contrairement au modèle de croissance cristalline classique, le mécanisme de l'OA montre une voie de croissance et des caractéristiques particulières, même en contradiction avec le premier.

Le mode de croissance basé sur l'agrégation attire l'intérêt de nombreux chercheurs et présente son rôle significatif dans la construction et la formation de matériaux nanostructuraux.

Comme l'OA est l'assemblage d'unités de particules primaires, la méthode de fabrication ascendante peut produire de nouveaux objets aux propriétés

polyvalentes, conservant probablement les structures et propriétés originales de leurs homologues en blocs [54].

En outre, l'OA est une approche efficace en faveur de la fabrication de nanostructures anisotropes, telles que la fixation de particules générant toujours une dimension nanofils ou nanotiges dans une orientation.

En ce qui concerne le processus de croissance des cristaux dans plusieurs orientations (**figure III-21**), l'OA est le mécanisme unique qui peut donner lieu à l'information critique liée à l'évolution de la forme et de la taille, distinctement de la voie de croissance classique [54,56].

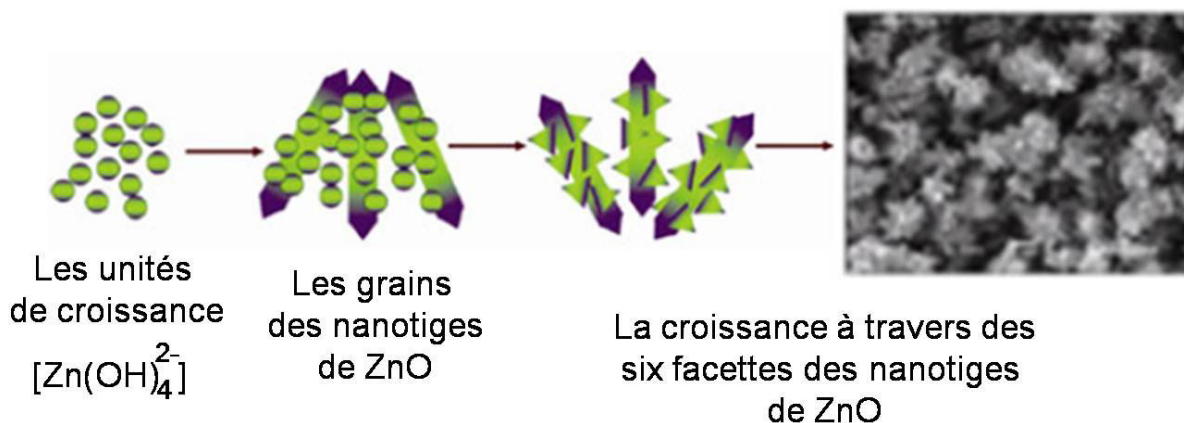


Figure III-21. Diagramme schématisé du processus de formation proposés des nanostructures de ZnO autour des noyaux de nanotiges (nanorod) [54].

Par conséquent, dans la synthèse sonochimique des nanomatériaux, le mécanisme d'attachement orienté et le processus de maturation d'Ostwald peuvent coexister et tous les deux ont un effet sur le processus de croissance des nanocristaux.

La cavitation et les ondes de choc provoquées par l'irradiation par ultrasons peuvent non seulement accélérer le processus de nucléation et de croissance, mais également augmenter les vitesses de dissolution et de fusion dans les processus de maturation d'Ostwald et de fixation orientée, respectivement [54].

III-3.2. Sur la durabilité de la fonctionnalisation des tissus de coton

Les deux méthodes de synthèse et traitement ont conduit à des résultats comparables du côté de la durabilité de la fonctionnalisation antibactérienne des tissus de coton utilisés.

Le chitosane qui a permis une fonctionnalisation antibactérienne durable au tissu est le chitosane de poids moléculaire et degré de désacétylation élevés.

Donc, on va comparer l'effet de la méthode de traitement effectuée en utilisant ce chitosane.

Les tissus traités par la méthode de précipitation comme les tissus traités par la méthode à ultrason ont gardé 80% de leur effet antibactérien même après 20 lavages successifs.

La méthode à ultrason avec le temps de traitement très réduit par rapport à celui de la méthode de précipitation, a montré son efficacité comme méthode économique et efficace dans ce genre de traitement.

III-4. EFFET DES CARACTERISTIQUES DU CHITOSANE

III-4.1. Sur les propriétés des nanocomposites

Le chitosane est employé dans cette étude comme une matrice environnementale qui peut conduire à la formation de nanostructures de ZnO de taille réduite désirée pour les applications envisagées.

Les quatre nanocomposites récupérés du traitement antibactérien durable d'un tissu de coton utilisé ont été valorisés pour leurs propriétés électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques.

Dans ce sens, l'énergie de gap, le spectre d'émission, la force d'oscillateur et les propriétés électroniques en tant que caractéristiques principales des nanocomposites ont été étudiés.

Ces caractéristiques ont été trouvés influencées par les caractéristiques de la matrice de chitosane.

Le chitosane de poids moléculaire et degré de désacétylation moyen a conduit à l'obtention de nanocomposites avec des énergies de gap plus faibles, une émission dans l'orange-rouge plus intense et des forces d'oscillateurs plus importantes ; et donc des propriétés optiques et optoélectroniques plus intéressantes.

Toutes ces caractéristiques sont essentiellement dues à la taille réduite des nanocomposites issus de ce chitosane.

Les caractéristiques de chitosane semble avoir un effet inversé sur la taille et la forme des nanostructures générés d'un côté, et sur l'efficacité du traitement antibactérien durable de l'autre côté.

Pendant que le chitosane de caractéristiques élevées a montré une efficacité pour un traitement antibactérien durable, le chitosane de caractéristiques de valeurs moyennes a montré, au contraire, une efficacité pour avoir des nanostructures de ZnO de taille plus petite engendrant des propriétés optiques et optoélectroniques plus intéressantes.

Cela peut être expliqué par la nature du chitosane comme polymère flexible à enroulements aléatoire.

Ce caractère devient plus prononcé chez le chitosane plus visqueux et donc de poids moléculaire élevé.

Son fort enroulements aléatoire empêche l'accessibilité aux sites amines et conduit à la condensation des ions de zinc sur les mêmes sites d'azote et d'oxygène conduisant à la formation de nanostructures de taille plus grande que celles obtenues avec un chitosane de poids moléculaire moyen.

III-4.2. Sur la durabilité de la fonctionnalisation des tissus de coton

Le chitosane a deux caractéristiques fondamentales, à savoir son poids moléculaire et son degré de désacétylation.

L'effet de ces deux caractéristiques est mis au point dans cette étude. La première expérience a été conduite en utilisant le chitosane de poids moléculaire et degré de désacétylation élevés, et a conduit à de bons résultats (durabilité du test antibactérien des tissus étudiés).

Cela nous a incité à se demander si on peut avoir les mêmes résultats en utilisant un chitosane de caractéristiques différentes.

Et là, le chitosane de caractéristiques moyennes a été utilisé.

Ce dernier n'a pas conduit à des résultats durables en fonctionnalisation antibactérienne, ce qui nous a conduits à conclure que le poids moléculaire et le degré de désacétylation élevés sont des conditions clés pour une durabilité du traitement.

Et donc, on s'est contenté de ces deux chitosane sans aller au chitosane de caractéristiques de faibles valeurs.

Un degré de désacétylation élevé veut dire plus de groupements amines et donc plus d'azote.

Ce dernier permet à la fois l'adhésion du chitosane au tissu à traiter et à la fixation des ions de zinc avant leur conversion en nanostructures de ZnO.

Le poids moléculaire élevé veut dire plus de viscosité. Cette caractéristique permet plus d'adhésion de type physisorption du chitosane au tissu de coton vu la nature faible des interactions entre le chitosane et le tissu de coton.

Le chitosane à travers le tissu de coton utilisé a montré son utilité dans la protection des nanostructures de ZnO même après 20 lavages manuelles à la brosse.

La quantité d'azote retenue par le tissu est un facteur très important pour garantir la durabilité de la fonctionnalisation antibactérienne du tissu de coton utilisé.

III-5. RESULTATS DE L'ETUDE THEORIQUE

III-5.1. Les interactions intra-nanocomposite

Les structures optimisées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du nanocomposite chitosane-(ZnO)₉ de forme longiligne et du nanocomposite chitosane-(ZnO)₉ de forme de surface sont montrées dans la **figure III-22** et **figure III-23**, respectivement.

Les atomes impliqués dans les interactions au sein de chaque structure sont mis en évidence dans leurs figures correspondantes.

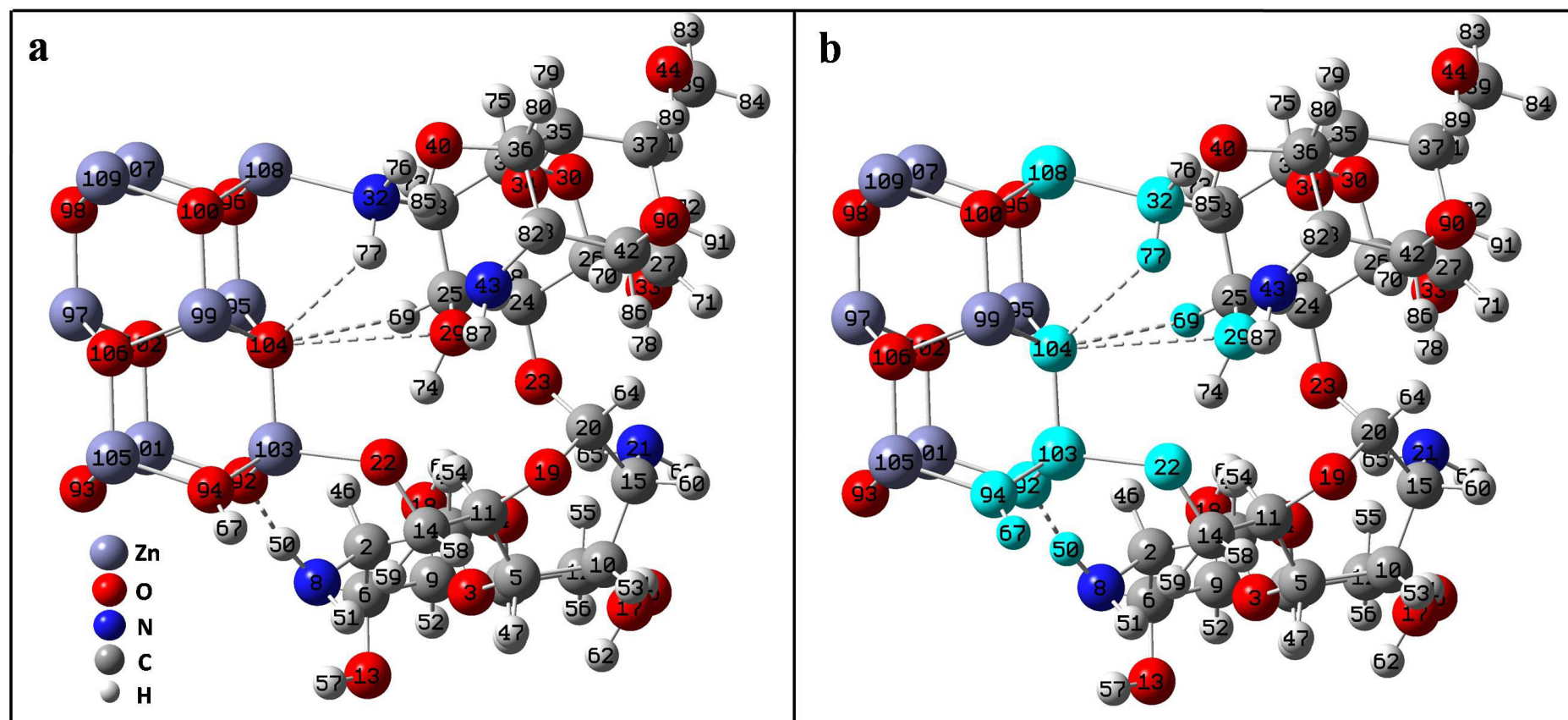


Figure III-22. Géométrie optimisée du nanocomposite chitosan-(ZnO)₉ de forme longiligne (a) obtenu au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-nanocomposite sont mis en évidence en (b).

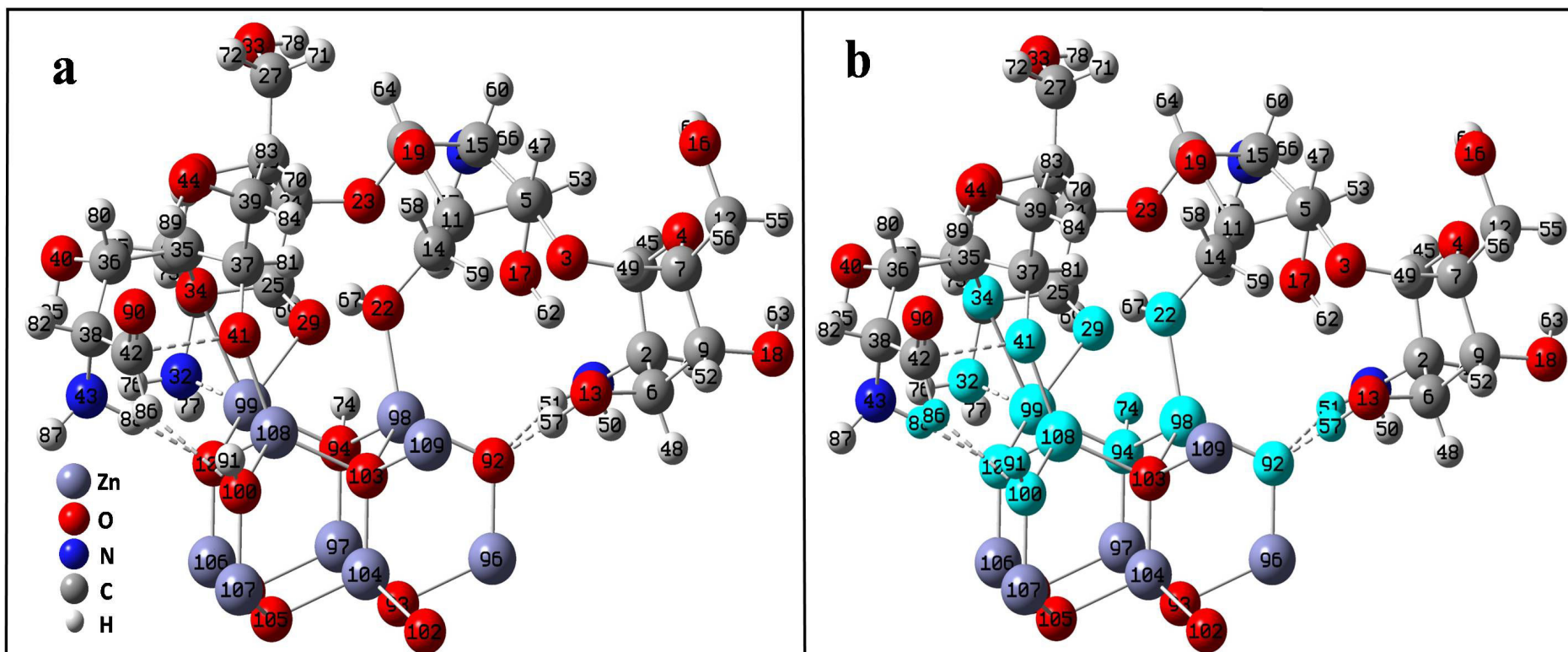


Figure III-23. Géométrie optimisée du nanocomposite chitosan-(ZnO)₉ de forme de surface (a) obtenu au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-nanocomposite sont mis en évidence en (b).

Tableau III-5. Les paramètres géométriques (distance en Å et angle de liaison en degrés) et topologiques (tous en unité atomique (u.a.)) des points critiques de liaison (BCP) pour l'intra-interaction de chitosane-(ZnO)₉ de forme longiligne dans le nanocomposite libre (la première ligne (1)) et dans le système nanocomposite cellulose-N (la deuxième ligne (2)), calculés au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ.

Nanocomposite	liaisons	Système	X••Y(H•• Y)	∠X-H-Y (∠X-H- H-Y)	ρBCP (∇ ² ρBCP)	-VBCP	GBCP	HBCP	Type de liaison
Chitosan- (ZnO) ₉ N	N32 – Zn108	1	2.072		0.071776 (0.304676)	0.093344	0.075079	-0.018265	P.C
		2	2.082		0.070629 (0.296505)	0.091243	0.073287	-0.017956	P.C
1- Système de nanocomposite libre	O22– Zn103	1	2.043		0.064508 (0.345241)	0.091034	0.079513	-0.011521	P.C
		2	2.041		0.065118 (0.344962)	0.091360	0.079572	-0.011787	P.C
2- Système de cellulose- nanocom- posite	H67–O94	1	0.971		0.326930 (-1.439328)	0.496789	0.068478	-0.428311	C
		2	0.971		0.326957 (-1.438745)	0.496871	0.068592	-0.428279	C
	N8–	1	(1.646)	169.761	0.053739	0.052914	0.047719	-0.005194	L-H.

H50...O92				(0.170099)				M.C.C. P
	2	(1.645)	167.294	0.054173 (0.171439)	0.053537	0.048198	-0.005338	L-H. M.C.C. P
C25- H69...O10	1	(2.718)	137.706	0.007572 (0.027156)	0.004206	0.005497	0.001291	L-H.F
	4	(2.555)	124.058	0.010332 (0.036402)	0.006135	0.007617	0.001482	L-H.F
N32- H77...O10	1	(2.592)	121.452	0.008479 (0.032826)	0.005191	0.006698	0.001507	L-H.F
	4	-		-	-	-	-	-
C25- O29...O10	1	3.281		0.006208 (0.019971)	0.003950	0.004471	0.000521	C.F
	4	-		-	-	-	-	-

Note: C : covalente, P.C : partiellement covalente, L-H.M.C.C.P: liaison H modérée avec un caractère covalent partiel, C.F : à couche fermée (ionique), L-H.F: liaison H faible, - indique qu'aucun BCP n'a été observé.

Tableau III-6. Les paramètres géométriques (distance en Å et angle de liaison en degrés) et topologiques (tous en unité atomique (u.a.)) des points critiques de liaison (BCP) pour l'intra-interaction de chitosane-(ZnO)₉ de forme de surface dans le nanocomposite libre (la première ligne (1)) et dans le système cellulose –nanocomposite S (la deuxième ligne (2)), calculés au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ.

Nanocomposite	Liaisons	Système	X••Y (H••Y)	∠ X-H-Y (∠ X-H- H-Y)	ρBCP (∇ ² ρBCP)	-VBCP	GBCP	HBCP	Type de liaison
Chitosan-(ZnO) ₉ S	N32–Zn99	1	2.129		0.063273 (0.263825)	0.082197	0.066215	-0.015982	P. C
		2	2.123		0.064094 (0.268227)	0.083249	0.067101	-0.016147	P.C
Dans le:									
1- Système nanocomposite libre	O34–Zn99	1	2.399		0.027647 (0.107553)	0.032158	0.028208	-0.003949	P. C
		2	2.611		0.017504 (0.068581)	0.017036	0.016719	-0.000317	P.C
2- Système cellulose- nanocom- posite	O29–Zn99	1	2.161		0.051928 (0.227287)	0.066942	0.056393	-0.010549	P.C
		2	2.109		0.058133 (0.273333)	0.076937	0.065565	-0.011371	P.C
	O22–Zn98	1	2.012		0.069249 (0.390916)	0.099471	0.087780	-0.011691	P.C
		2	2.004		0.070564	0.101913	0.090005	-0.011908	P.C

				(0.402071)				
O41-Zn108	1	1.933		0.082293 (0.495215)	0.123477	0.109069	-0.014408	P.C
	2	1.930		0.083191 (0.502068)	0.125243	0.110534	-0.014709	P.C
H74-O94	1	1.017		0.281588 (-1.171465)	0.430796	0.068965	-0.361831	C
	2	1.007		0.290908 (-1.239588)	0.443359	0.066731	-0.376628	C
H91-O100	1	0.975		0.321834 (-1.434812)	0.487020	0.064158	-0.422861	C
	2	0.975		0.322443 (-1.436353)	0.488326	0.064619	-0.423707	C
N43-H88...O101	1	(1.835)	176.125	0.036132 (0.125686)	0.033421	0.032421	-0.000999	F.L-H. C.C.P
	2	(1.996)	171.497	0.025443 (0.090160)	0.021565	0.022052	0.000487	F.L-H
C42-H86...O100	1	(2.352)	144.354	0.013049 (0.051975)	0.009044	0.011019	0.001974	L-H.M
	2	(2.349)	142.969	0.013274 (0.055623)	0.009316	0.011611	0.002295	L-H.M
N8-	1	(2.062)	162.598	0.022808	0.018487	0.019046	0.000558	L-H.M

H51...O92				(0.078421)				
	2	(2.058)	162.468	0.023032 (0.078994)	0.018705	0.019226	0.000522	L-H.M
	1	(1.516)	177.224	0.074601 (0.187618)	0.080714	0.063809	-0.016905	F.L-H. C.C.P
O13-								
H57...O92	2	(1.523)	178.609	0.073249 (0.187947)	0.078947	0.062967	-0.015980	F.L-H. C.C.P

Note: C : covalente, P.C : partiellement covalente, F.L-H : liaison H forte, F.L-H.C.C.P: liaison H forte avec un caractère covalent partiel, L-H.M : liaison H modérée.

Les coordonnées cartésiennes optimisées (en Å) des systèmes cellulose-nanocomposite N et cellulose - nanocomposite S sont présentées dans **Appendice A** et **Appendice B**, respectivement.

L'analyse topologique au moyen de la théorie de l'atome dans les molécules de Bader (AIM) a été réalisée pour décrire la nature des liaisons intra-nanocomposite (entre le chitosane et la nanostructure de ZnO) dans le nanocomposite libre et dans les systèmes cellulose-nanocomposite.

Les paramètres géométriques et topologiques des points critiques des liaisons (BCPs : bond critical points) des nanocomposites sont présentés au **tableau III-5** et au **tableau III-6**.

Les résultats présentés comprennent la longueur de liaison et l'angle de liaison, la densité électronique (ρ_{BCP}), le Laplacien de la densité électronique ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$), la densité d'énergie électronique totale (H_{BCP}) qui est la somme de la densité d'énergie potentielle (V_{BCP}) et de la densité d'énergie cinétique (G_{BCP}), et le type de chaque liaison.

En effet, le point critique de liaison (BCP) est la condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une liaison chimique [57]. Cependant, certains indicateurs permettent de classer ces liaisons chimiques en fonction de leur type et de leur force. Les indicateurs sur lesquels nous nous sommes appuyés pour décrire le type et la force de l'interaction moléculaire sont présentés dans le **tableau III-7**.

Pour les liaisons intra-nanocomposite, les résultats de simulation indiquent la modification de la structure moléculaire du chitosane après l'incorporation des clusters (ZnO)₉ N ou (ZnO)₉ S.

Pour le nanocomposite N, le H67 lié à l'O94 dans la surface du cluster qui se termine par l'oxygène provient du chitosane.

Il était lié à l'O22 dans la structure initiale du chitosane.

Une liaison hydrogène intra-chitosane O29-H74...O22 a été mise en place pour stabiliser la structure avec une distance H...Y de 1,517 Å, un angle de liaison X-H-Y de 175,599°, $\rho_{\text{BCP}} = 0,074266$ u.a., $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} = 0,158080$ u.a., $V_{\text{BCP}} = -0,074106$ u.a., $G_{\text{BCP}} = 0,056813$ u.a. et $H_{\text{BCP}} = -0,017293$ u.a.

Cette liaison hydrogène est forte avec un caractère covalent partiel (voir les indicateurs du **tableau III-7**).

Cependant, la chaîne de chitosane a subi des modifications plus importantes lors de son interaction avec la surface active du cluster (ZnO)₉ S.

Une des unités de glucosamine est ouverte au niveau de la liaison C42-O41 suite à la formation de la liaison partiellement covalente O41-Zn108, donnant lieu à la formation d'un groupe carbonyle C42=O90 ($\rho_{\text{BCP}} = 0,034893$ u.a., $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} = 0,125118$ u.a., $V_{\text{BCP}} = -0,032314$ u.a., $G_{\text{BCP}} = 0,031797$ u.a. et $H_{\text{BCP}} = -0,000517$ u.a.).

La structure de chitosane est stabilisée par la liaison C42...O41, qui est une liaison à couche fermée (closed shell link) ($\rho_{\text{BCP}} = 0,008603$ u.a., $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} = 0,045030$ u.a., $V_{\text{BCP}} = -0,006867$ u.a., $G_{\text{BCP}} = 0,009062$ u.a. et $H_{\text{BCP}} = 0,002195$ u.a.).

Une autre modification est survenue sur la chaîne du chitosane lorsque la liaison O29-H74 est rompue à la suite de la formation des liaisons O94-H74 et Zn99-O29.

Tableau III-7. Les indicateurs utilisés dans la description du type et de la force des interactions moléculaires.

liaison type / force	Indicateurs	Références
Covalente	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$ et $\text{HBCP} < 0$	[58]
Partiellement covalent	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ et $\text{HBCP} < 0$	[57,59]
A couche fermée ou closed shell (ionique)	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ et $\text{HBCP} > 0$	[58]
Liaison hydrogène (liaison H) forte	$1.2 \text{ \AA} < \text{longueur de liaison (H}\cdots\text{Y)} < 1.5 \text{ \AA}$ and $170^\circ < \text{angle de liaison H} < 180^\circ$	[60]
Liaison hydrogène (liaison H) forte avec caractère covalent	$\text{HBCP} < 0$ et $ \text{VBCP} < 2G$	[59,61]
Liaison hydrogène (liaison H) modérée	$1.5 \text{ \AA} < \text{longueur de liaison (H}\cdots\text{Y)} < 2.2 \text{ \AA}$ angle de liaison H $> 130^\circ$	[60]
Liaison hydrogène (liaison H) modérée avec caractère covalent partiel	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$, $\text{HBCP} < 0$ et $ \text{VBCP} < 2G$	[59,61]
Liaison hydrogène (liaison H) faible	peut assez faible, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$, $\text{HBCP} > 0$ et la longueur de liaison $> 2.2 \text{ \AA}$	[60]
Interaction de van der Waals	$\rho_{\text{BCP}} < 0.002 \text{ a.u.}$	[61]
Liaison hydrogène-hydrogène (H-H)	C–H \cdots H–C interaction caractérisée par une petite ρ , $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$, et un très faible (mais positif) HBCP	[63]

La structure du chitosan est stabilisée par de fortes liaisons hydrogène à caractère partiellement covalent : O29...H67-O22 ($\rho_{BCP} = 0,087165$ u.a., $\nabla^2\rho_{BCP} = 0,169608$ u.a., $V_{BCP} = -0,097405$ u.a., $G_{BCP} = 0,069903$ u.a. et $H_{BCP} = -0,027501$ u.a.) et O29...H74-O94 ($\rho_{BCP} = 0,056641$ u.a., $\nabla^2\rho_{BCP} = 0,191835$ u.a., $V_{BCP} = -0,058734$ u.a., $G_{BCP} = 0,053346$ u.a. et $H_{BCP} = -0,005388$ u.a.).

Une liaison covalente O-H est construite sur la face polaire terminée par l'oxygène du cluster $(ZnO)_9$ N entre le O94 et le H67 mentionné en haut (voir **tableau III-5**).

La surface terminée par des OH est en train de se former sur le cluster alors que la croissance de la structure se fait le long de la face polaire (0001) terminée par le zinc (l'axe C).

Comme le montrent les **figures III-22a** et **figures III-22b**, les liaisons entre le cluster $(ZnO)_9$ N et le chitosane sont produites par la face non polaire $(10\bar{1}0)$ où les deux atomes (zinc et oxygène) sont présents (**figure III-24**).

Comme indiqué dans le **tableau III-5**, des liaisons chimiques ayant un certain degré de caractère covalent se sont formé entre l'atome N du groupement amine et l'atome O du groupement hydroxyle à la position C6, et deux atomes de Zn du cluster $(ZnO)_9$ N, dont l'un est présent dans la surface (0001) -Zn du cluster.

Ces résultats confirment notre résultat issu de l'analyse infra-rouge.

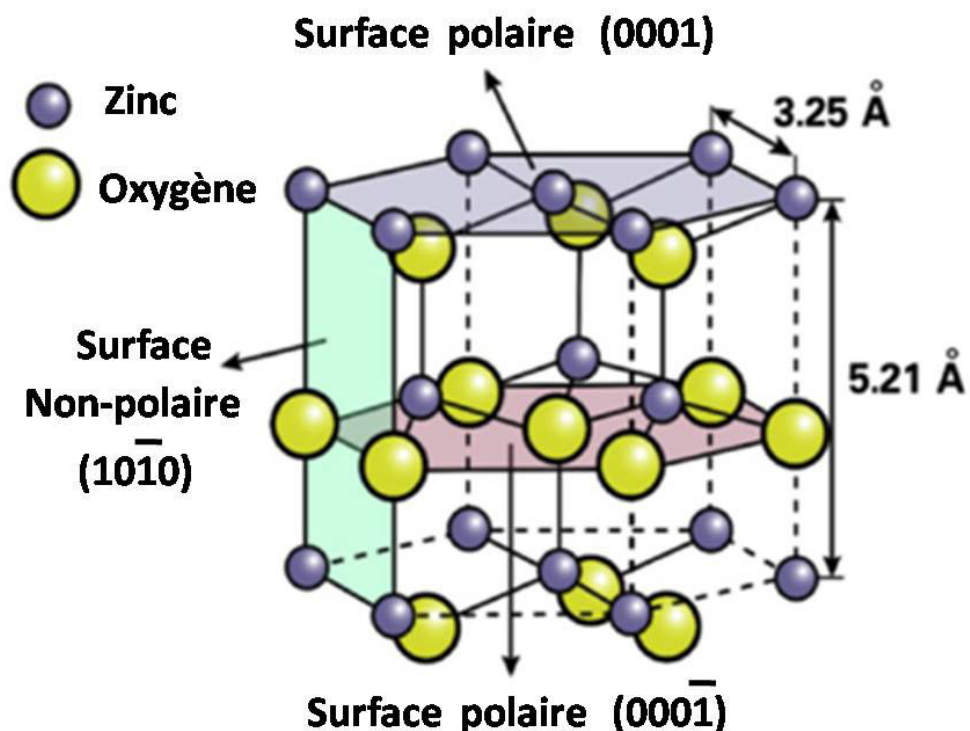


Figure III-24. Structure géométrique de ZnO wurtzitique: la surface non polaire $(10\bar{1}0)$, la surface polaire à terminaison d'oxygène $(000\bar{1})$ et la surface polaire à terminaison de zinc (0001) [63].

En ce qui concerne le nanocomposite chitosane-ZnO S, les figures **figure III-23a** et **figure III-23b** montrent que la surface terminée par le zinc ainsi que celle juste en

dessous, terminée par l'oxygène, ont contribué de manière significative aux liaisons intra-nanocomposite.

À côté des deux liaisons covalentes, cinq liaisons partiellement covalentes se sont formées entre le chitosane et le cluster $(\text{ZnO})_9$ S à travers ces deux surfaces (voir **tableau III-6**).

Il est à noter qu'en plus du pont C-O-C, les groupements OH à la position C3 et C6 sont plus impliqués dans les liaisons au sein de ce nanocomposite que dans le nanocomposite chitosane-ZnO N.

Ceci peut être attribué à la haute réactivité du cluster $(\text{ZnO})_9$ S.

III-5.2. Les liaisons cellulose-nanocomposite

Dans le cas des interactions cellulose-nanocomposite, on observe un réseau de liaisons Hydrogène moyennes et faibles, de liaisons H-H, des interactions à couche fermée (closed shell interactions) et d'interactions van der Waals entre la cellulose et les nanocomposites de chitosane- $(\text{ZnO})_9$, comme le montrent les **figure III-25**, **figure III-26** et le **tableau III-8**.

Ces résultats théoriques indiquent une faible interaction entre le nanocomposite chitosane- $(\text{ZnO})_9$ et la cellulose dans les systèmes cellulose-nanocomposite N et cellulose-nanocomposite S, et démontrent une interaction de nature de physisorption entre les nanocomposites et la surface du coton.

De plus, l'étude de l'interaction entre les nanocomposites (longiligne et surface) et la cellulose indique la déstabilisation du nanocomposite N contrairement au nanocomposite S.

En entrant en contact avec la cellulose, le nanocomposite N perd deux de ces liaisons hydrogène et les valeurs des paramètres topologiques des interactions H67-O94 et O22-Zn103 et des liaisons hydrogène ont diminué.

Nous suggérons que le ZnO de forme nanotige (nanorod) est déstabilisée en présence de la cellulose et peut continuer à croître le long de l'axe C.

Cependant, toutes les liaisons au sein du nanocomposite S sont conservées avec une augmentation des valeurs des paramètres topologiques de toutes les liaisons sauf les liaisons O34-Zn99 et N43-H88...O101.

Le nanocomposite S est assez stable même en présence de la surface de la cellulose.

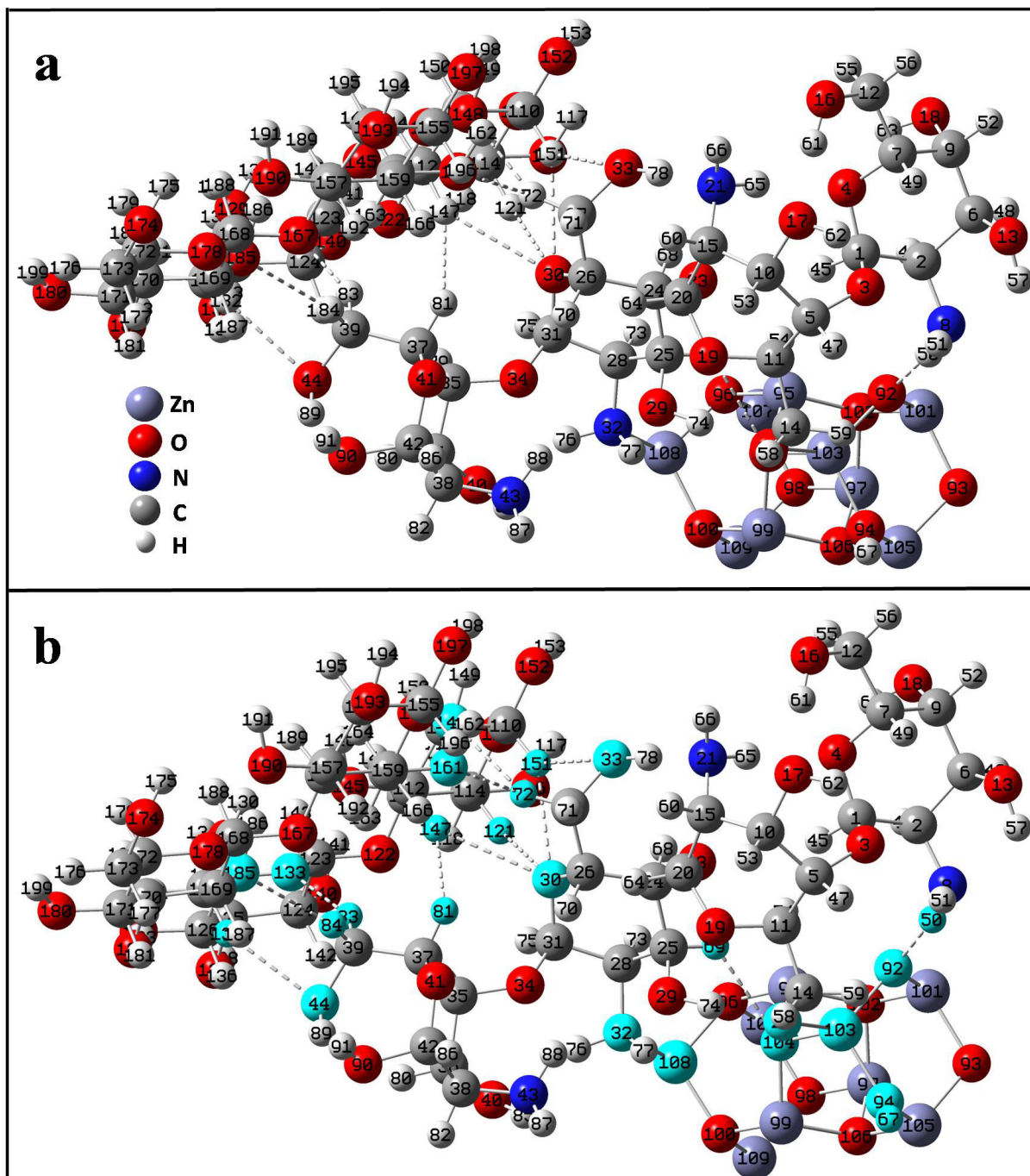


Figure III-25. Géométrie optimisée du système cellulose-nanocomposite N (a) obtenu au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-système sont mis en évidence en (b).

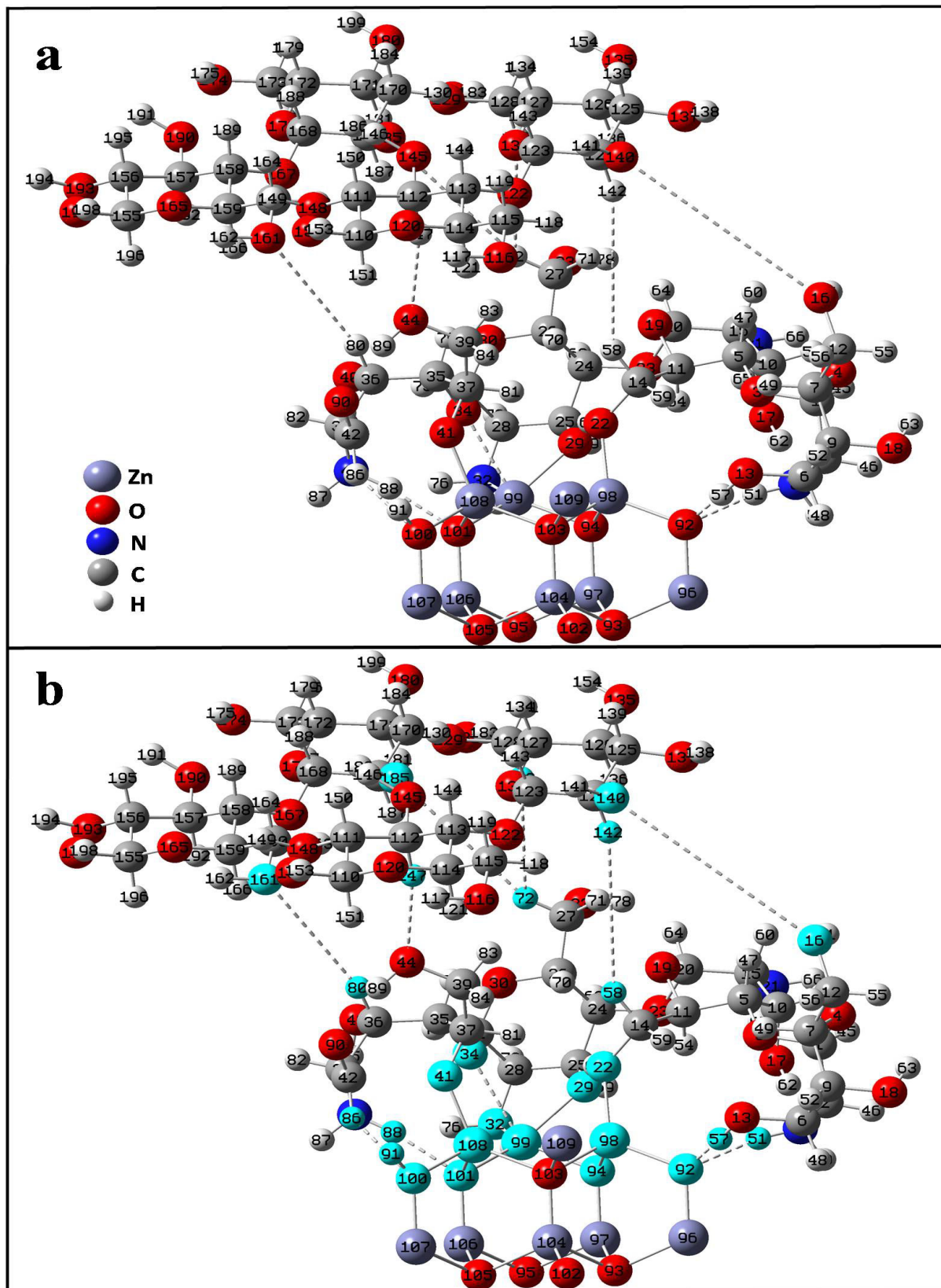


Figure III-26. Géométrie optimisée du système cellulose-nanocomposite S (a) obtenu au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les atomes impliqués dans les interactions intra-système sont mis en évidence en (b).

Tableau III-8. Les paramètres géométriques (distance en Å° et angle de liaison en degrés) et topologiques (tous en unité atomique (u.a.)) des points critiques de liaison (BCP) pour le système cellulose -nanocomposite N et le système cellulose -nanocomposite S, calculés au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ.

Système	Liaisons	X...Y (H...Y)	\angle X-H-Y (\angle X-H- H-Y)	ρ BCP ($\nabla^2\rho$ BCP)	-VBCP	GBCP	HBCP	Type de liaison
Cellulose - chitosan dans le système cellulose - nanocom- posite N	C114- H121...O30	(3.136)	137.969	0.002497(0 .008619)	0.001087	0.001621	0.000533	L-H.F
	C110- H151...O30	(2.682)	150.174	0.005691(0 .021811)	0.002938	0.004195	0.001257	L-H.F
	C112- H147...O30	(2.765)	146.027	0.005212 (0.018668)	0.002552	0.003609	0.001057	L-H.F
	C110- H151...O33	(2.856)	127.280	0.004001(0 .015718)	0.002116	0.003023	0.000906	L-H.F
	C128- H132...O44	(2.535)	152.004	0.008398 (0.030308)	0.004896	0.006236	0.001340	L-H.F
	O133...H83- C39	(2.384)	152.418	0.010262 (0.044992)	0.006734	0.008991	0.002256	L-H.F
	O185...H84- C39	(2.711)	156.429	0.005341(0 .020356)	0.002759	0.003924	0.001164	L-H.F
	O148...H72- C27	(2.323)	152.141	0.012198(0 .052098)	0.008479	0.010752	0.002272	L-H.F
	O161...H72- C27	(2.499)	116.281	0.008679 (0.041438)	0.005445	0.007902	0.002457	L-H.F
C112-H147 ...H81-C37	(2.593)	(89.108)	0.002663 (0.010303)	0.000962	0.001769	0.000806	L.H-H	

Cellulose - chitosan dans le système cellulose - nanocom- posite S	C112- H147...O44- C39	(2.255)	169.254	0.007649 (0.027984)	0.004320	0.005658	0.001337	L-H.F
	C160- O161...H80- C36	(3.761)	164.224	0.000473(0 .002045)	0.000191	0.000351	0.000159	V.D.W
	C169- O185...H72- C27	(4.414)	159.966	0.000118 (0.000533)	0.000046	0.000089	0.000043	V.D.W
	C128- H132...H72- C27	(3.812)	(172.143)	0.000214 (0.000822)	0.000079	0.000142	0.000062	V.D.W
	C124- H142...H58- C14	(4.635)	(154.131)	0.000019 (0.000131)	0.000008	0.000020	0.000012	V.D.W
	C124- O140...O16- C12	6.074	109.582	0.000002 (0.000022)	0.000001	0.000003	0.000002	C.F

Note: C.F : à couche fermée, L-H.F : liaison H faible, V.D.W : interaction van der Waals, L.H-H: liaison hydrogène-hydrogène

III-5.3. Les énergies d'interaction

Les énergies d'interaction corrigées (EI) des systèmes étudiés sont calculées par l'équation suivante:

$$EI = ES - (\sum EC.S) + BSSE \quad (8)$$

Où ES, EC.S et BSSE sont l'énergie du système (nanocomposite et cellulose-nanocomposite), les énergies des composants libres des systèmes (chitosane, (ZnO)₉ N, (ZnO)₉ S, cellulose, chitosane-(ZnO)₉ N et chitosane-(ZnO)₉ S) et l'erreur de superposition de base (BSSE : basis set superposition error) calculées à l'aide de la méthode du contreponds de Boys-Bernardi [64], respectivement.

Tableau III-9. L'énergie d'interaction Corrigée (EI) et d'erreur de superposition de base (BSSE) (kJ/mol) des nanocomposites et des systèmes cellulose-nanocomposite obtenus au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ.

système	nanocomposite N	nanocomposite S	Cellulose- nanocomposite N	Cellulose- nanocomposite S
EI	- 305.421	- 425.042	- 68.713	- 107.708
BSSE	67.921	119.314	19.567	4.424

Les énergies d'interaction corrigées (EI) pour les systèmes chitosane-(ZnO)₉ et cellulose-nanocomposite sont présentées dans le **tableau III-9**.

En comparaison avec d'autres études, le nanocomposite chitosan-(ZnO)₉ est plus stable.

Le tris(hydroxyméthyl)-aminométhane (THMA) [65] et le méthylphosphonate de diméthyle (DMMP) [66] ont été utilisés comme ligand de recouvrement (capping ligand) avec le cluster (ZnO)₄ (EI = -152 kJ/mol et -215,476 kJ/mol, respectivement) et le cluster (ZnO)₁₈ (EI = -85,2 kJ/mol et -198,74 kJ/mol, respectivement).

Les groupements fonctionnels de chitosane et la forme des clusters de (ZnO)₉ (longiligne (N) et surface (S)) sont les justificatifs probables de la stabilité fournit aux nanocomposites chitosane-(ZnO)₉.

Comme attendu, le nanocomposite chitosane-(ZnO)₉ S est plus stable que le nanocomposite chitosane-(ZnO)₉ N étant donné le nombre et la force des liaisons au sein du nanocomposite S.

L'énergie d'interaction du système cellulose-nanocomposite S est beaucoup plus élevée que celle du système cellulose-nanocomposite N, ce qui confirme notre hypothèse sur la déstabilisation du nanocomposite N en présence de la cellulose et donc la possibilité d'une croissance supplémentaire du ZnO de forme nanotige (nanorod).

Ce résultat est en bon accord avec l'expérience.

III-5.4. Les propriétés électroniques

L'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE) sont des paramètres importants pour décrire la nature donneur d'électrons/accepteur d'électrons des composés.

Pour tout composé, une faible valeur de EI et une valeur élevée de AE sont indicatives des capacités de don d'électrons et d'acceptation d'électrons, respectivement.

L'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE) peuvent être calculées par les équations 9 et 10, respectivement [67].

$$EI = E^+(M^+) - E^0(M^0) \quad (9)$$

$$AE = E^-(M^-) - E^0(M^0) \quad (10)$$

Où

$E^+(M^+)$ est l'énergie du nanocomposite optimisé en géométrie cationique.

$E^-(M^-)$ est l'énergie du nanocomposite optimisé en géométrie anionique

$E^0(M^0)$ est l'énergie du nanocomposite optimisé à l'état fondamentale.

Les valeurs calculées de EI et de AE pour les deux nanocomposites de forme différentes sont données dans **Tableau III-10**.

Tableau III-10. Les énergies $E^0(M^0)$, $E^+(M^+)$ et $E^-(M^-)$ (en u.a) et l'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE) (en eV) du nanocomposite N et du nanocomposite S obtenues au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ.

système	$E^0(M^0)$	$E^+(M^+)$	$E^-(M^-)$	EI	AE
nanocomposite N	-3707.3828	-3707.1884	-3707.5131	+5.289	- 3.543
nanocomposite S	-3707.3326	-3707.1660	-3707.4957	+ 4.534	- 4.437

Le nanocomposite N a une EI de +5.289 eV et une AE de -3.543 eV.

Pour le nanocomposite S, la valeur de EI est de +4,534 eV et celle de AE est de -4,437 eV.

On peut voir que la valeur de EI du nanocomposite S est inférieure à celle du nanocomposite N.

Sur cette base, il peut être envisagé que le nanocomposite ayant des ZnO de forme sphérique (nanocomposite S) peut agir comme un meilleur donneur d'électrons que le nanocomposite ayant des ZnO de forme de nanotige (nanocomposite N).

D'autre part, la valeur de AE du nanocomposite N est plus négative que celle du nanocomposite S.

Dans ce cas, le nanocomposite ayant des ZnO de forme de nanotige (nanocomposite N) peut agir comme un meilleur accepteur d'électrons que le nanocomposite ayant des ZnO de forme sphérique (nanocomposite S).

On peut conclure que les propriétés électroniques et donc les propriétés électrocatalytiques du nanocomposite chitosane-ZnO peuvent être adaptées au besoin en changeant la forme des nanostructures de ZnO.

CONCLUSION

Cette étude révèle la possibilité prometteuse de la réutilisation des tissus de coton en tant que textile hygiénique en utilisant des moyens pas chers, très abondants et non toxiques à travers des techniques très simples et environnementales en un temps très court.

L'étude montre un effet antibactérien durable en particulier contre la *P. aeruginosa* qui est une bactérie connue par sa haute résistivité et son caractère infectieux dans les milieux hospitaliers. Une masse efficace de 2 mg pour les nanocomposites en poudre a été enregistrée.

La durabilité du traitement antibactérien du tissu usagé est trouvée indépendante de la méthode de traitement, elle dépend plutôt des caractéristiques de la matrice (chitosane).

Cette durabilité n'est obtenue qu'avec le chitosane de poids moléculaire élevé. Ce type de chitosane est caractérisé par sa haute viscosité qui permet une haute adhésion au tissu par physisorption, notamment à pH 5,5. Ainsi, les nanostructures de ZnO sont protégées grâce à la disponibilité des groupements amines et hydroxyles assurée par la quantité de chitosane retenue par le tissu.

L'étude révèle la possibilité d'obtention de nanocomposites de propriétés exceptionnelles dans la perspective de l'économie circulaire.

Les meilleurs résultats de l'étude des propriétés de ces nanocomposites sont obtenus avec ceux issus du chitosane de poids moléculaire de valeur moyenne, qui est moins visqueux. En effet, le fort enroulement de la chaîne de chitosane sur elle-même, observé dans la solution visqueuse du chitosane de poids moléculaire élevée, limite l'accès aux sites réactifs du chitosane. Ce caractère favorise la croissance des nanostructures de ZnO pour le chitosane de poids moléculaire élevée contre la dispersion de nanostructures de ZnO de taille réduite pour le chitosane de poids moléculaire moyen.

La méthode de préparation des nanocomposites a une influence sur la taille des nanostructures de ZnO. La méthode à ultrason conduit à l'obtention de nanostructures de taille réduites en un temps très court par rapport à la méthode de précipitation.

Les propriétés des nanocomposites sont trouvées dépendantes de la taille et la forme des nanostructures de ZnO :

* Propriétés électroanalytiques : le nanocomposite ayant des ZnO de forme nanotige de la plus petite taille a montré une émission rouge-orange la plus intense.

* Propriétés optoélectriques : le nanocomposite ayant des ZnO de forme sphérique a montré la plus haute valeur de la force d'oscillateur (f).

* Propriétés électrocatalytiques : elles peuvent être adaptées aux besoins (donneur /accepteur d'électrons) en changeant la forme des nanostructures de ZnO (sphérique/ nanotige).

Les résultats expérimentaux sont confirmés par l'étude théorique. En regardant les types et le nombre d'interactions intra-nanocomposite et les valeurs des énergies d'interaction, le nanocomposite ayant des ZnO de forme sphérique est trouvé plus stable que le nanocomposite ayant des ZnO de nanotige. La croissance supplémentaire du ZnO de forme nanotige en présence de la cellulose, observée expérimentalement, est expliquée par la déstabilisation du nanocomposite correspondant.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, le nanocomposite chitosane-ZnO a été étudié dans la perspective de l'économie circulaire.

Dans ce cadre, les nanocomposites résultant du traitement d'un tissu usé pour lui conférer un nouvel usage sont étudiés pour leurs propriétés électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques.

Le tissu utilisé en coton a été traité par le nanocomposite chitosane-ZnO pour un recyclage antibactérien durable.

Un traitement optimisé basé sur l'adhésion du chitosane au tissu à pH 5,5 a été présenté.

Les caractéristiques du chitosane jouent un rôle très important pour assurer cette durabilité à travers son poids moléculaire et sa viscosité.

Le tissu de coton utilisé traité avec un nanocomposite à base de chitosane de poids moléculaire et degré de désacétylation élevé a montré un effet antibactérien durable, en particulier contre la bactérie *P. aeruginosa*.

Le chitosane avec de telles caractéristiques présente non seulement l'aspect de l'agent de recouvrement, mais aussi un agent protecteur des nanostructures de ZnO même après 20 lavages successifs.

Dans ce sens, la méthode de précipitation in situ et la méthode d'irradiation par ultrason in situ ont donné des résultats comparables.

Les nanocomposites résultant de ce traitement comme sous-produits ont été récupérés.

La méthode de préparation influence la taille et la forme des nanostructures de ZnO au sein du chitosane.

La méthode d'ultrason a conduit à la formation de nanostructures de taille réduite par rapport à la méthode de précipitation.

Cette dernière peut conduire à la formation de nanostructures sphériques, tandis que la méthode d'ultrason ne conduit qu'à la formation de nanostructures en forme de tige.

Les nanocomposites ont été étudiés pour leurs propriétés électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques à travers leur photoluminescence, leur force d'oscillateur (f) et leurs propriétés électroniques.

Encore une fois, les caractéristiques du chitosane ont montré leur effet sur ces propriétés.

Bien que tous les nanocomposites générés aient montré une émission orange-rouge sans défauts de Zn avec des valeurs importantes de la force d'oscillateur (f), le chitosane avec le poids moléculaire et le degré de désacétylation moyen conduit à des nanocomposites avec des émissions orange-rouge plus intenses et des valeurs de f plus élevées.

Ceci est dû à l'effet de taille quantique (the quantum size effect) car ce chitosane avec sa flexibilité a permis la formation de nanostructures de ZnO de plus petite taille.

De leur tour, les propriétés électroniques et donc les propriétés électrocatalytiques du nanocomposite chitosane-ZnO sont fortement dépendantes de la forme des nanostructures de ZnO.

Les résultats montrent que ces propriétés peuvent être adaptées aux besoins en changeant la forme des nanostructures de ZnO.

Ces résultats font du nanocomposite chitosane-ZnO récupéré un candidat prometteur pour les dispositifs électroanalytiques, optoélectroniques et électrocatalytiques.

PERSPECTIVES

Ce travail ouvre l'appétit à plus d'exploitation des nanocomposites chitosane-ZnO en commençant par :

- 1- Synthèse du nanocomposite à partir de d'autres sources
- 2- Approfondissement de l'étude des applications évoquées dans cette étude
- 3- Exploitation du nano- composite pour d'autres applications

APPENDICE A

LES COORDONNEES CARTESIENNES OPTIMISEES (EN Å) DU SYSTEME CELLULOSE-NANOCOMPOSITE N

Système cellulose-nanocomposite (chitosan-(ZnO) ₉ de forme longiligne) Charge = 0, multiplicité de Spin = 1					
Nombre du centre	Nombre Atomique	type d'atome	Coordonnées (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.953842	4.739573	1.135485
2	6	0	-5.460377	4.595344	1.515829
3	8	0	-3.840192	5.533896	-0.072333
4	8	0	-3.174021	5.324882	2.218123
5	6	0	-2.787066	5.264602	-1.072966
6	6	0	-6.019197	5.781390	2.366721
7	6	0	-3.681447	6.645727	2.680728
8	7	0	-6.320937	4.373282	0.348741
9	6	0	-5.016133	6.364195	3.382228
10	6	0	-1.362749	5.786959	-0.688328
11	6	0	-2.714930	3.777634	-1.490243
12	6	0	-2.589789	7.252871	3.557723
13	8	0	-6.426929	6.886036	1.508387
14	6	0	-3.524498	3.267492	-2.681539
15	6	0	-0.363457	4.813518	0.037539
16	8	0	-1.410936	7.657789	2.803644
17	8	0	-1.430172	7.021313	0.096019
18	8	0	-4.827207	5.442560	4.505856
19	8	0	-1.309721	3.434134	-1.776346
20	6	0	-0.536488	3.370735	-0.561722
21	7	0	-0.355301	4.802757	1.512093
22	8	0	-3.676889	1.841088	-2.536912
23	8	0	-1.192304	2.541009	0.420200
24	6	0	-0.807440	1.147302	0.628821
25	6	0	-1.643441	0.170027	-0.246597
26	6	0	0.708713	0.895839	0.545055
27	6	0	1.560035	1.879222	1.372134
28	6	0	-1.202096	-1.307292	0.084378
29	8	0	-1.569922	0.386469	-1.667492
30	8	0	0.903664	-0.475044	1.111623
31	6	0	0.327196	-1.500824	0.276401
32	7	0	-1.691009	-2.240098	-1.003580
33	8	0	0.866200	2.452287	2.506325

34	8	0	0.941678	-1.544114	-1.021400
35	6	0	2.147702	-2.370061	-1.188034
36	6	0	1.974485	-3.094543	-2.543278
37	6	0	3.402054	-1.471874	-1.116577
38	6	0	2.094767	-2.109417	-3.746753
39	6	0	4.720147	-2.216689	-0.839190
40	8	0	0.652936	-3.715147	-2.621896
41	8	0	3.471149	-0.577830	-2.304532
42	6	0	3.310690	-1.163558	-3.602487
43	7	0	0.795113	-1.424707	-3.901077
44	8	0	4.946388	-3.401165	-1.667547
45	1	0	-3.508840	3.751747	1.004542
46	1	0	-5.515877	3.701617	2.151654
47	1	0	-3.136577	5.884212	-1.909918
48	1	0	-6.889259	5.399763	2.919355
49	1	0	-3.866459	7.276027	1.803078
50	1	0	-6.441193	3.349783	0.108709
51	1	0	-5.982390	4.900771	-0.457786
52	1	0	-5.438394	7.276379	3.813473
53	1	0	-0.892035	6.019953	-1.653950
54	1	0	-3.037306	3.161126	-0.651552
55	1	0	-2.295251	6.536541	4.336183
56	1	0	-2.989956	8.149151	4.050630
57	1	0	-6.980040	6.488157	0.796502
58	1	0	-2.996902	3.518360	-3.617473
59	1	0	-4.503209	3.784468	-2.694093
60	1	0	0.632500	5.157454	-0.268565
61	1	0	-1.421010	7.310223	1.875109
62	1	0	-2.136336	7.606158	-0.250492
63	1	0	-4.179821	4.754408	4.234625
64	1	0	0.423238	2.953601	-0.866474
65	1	0	-1.297245	4.730295	1.908891
66	1	0	0.084762	5.643809	1.888673
67	1	0	-6.487116	1.394997	-3.914696
68	1	0	-1.077312	0.975159	1.678173
69	1	0	-2.694354	0.282254	0.061367
70	1	0	1.060957	0.858693	-0.493277
71	1	0	1.934283	2.669382	0.703299
72	1	0	2.439221	1.354960	1.749976
73	1	0	-1.665908	-1.579305	1.039753
74	1	0	-2.344214	0.986769	-2.020898
75	1	0	0.524757	-2.440311	0.813809
76	1	0	-0.895203	-2.801239	-1.348103
77	1	0	-1.936140	-1.587854	-1.778374

78	1	0	0.380482	3.287143	2.209658
79	1	0	2.194098	-3.115204	-0.380479
80	1	0	2.729832	-3.878897	-2.614248
81	1	0	3.261174	-0.755761	-0.300979
82	1	0	2.264687	-2.696384	-4.655982
83	1	0	4.714450	-2.581737	0.191329
84	1	0	5.554193	-1.507922	-0.941156
85	1	0	0.154448	-3.094833	-3.230912
86	1	0	3.209507	-0.306317	-4.277380
87	1	0	0.611374	-1.047562	-4.825774
88	1	0	0.535076	-0.789704	-3.144020
89	1	0	4.988615	-3.120220	-2.615264
90	8	0	4.498668	-1.945806	-3.988120
91	1	0	5.266613	-1.348804	-4.118050
92	8	0	-6.264116	1.757721	-0.265228
93	8	0	-8.797130	0.399037	-1.125822
94	8	0	-6.593836	0.861330	-3.109596
95	30	0	-5.035304	-0.966039	0.464195
96	8	0	-4.323664	-2.612340	0.870271
97	30	0	-7.590813	-2.336167	-0.402958
98	8	0	-6.831689	-3.956780	0.019804
99	30	0	-5.369177	-1.870067	-2.404888
100	8	0	-4.651801	-3.499587	-1.945048
101	30	0	-7.602486	0.606798	0.260532
102	8	0	-6.862989	-1.028288	0.666421
103	30	0	-5.388456	1.071237	-1.733086
104	8	0	-4.682684	-0.571094	-1.297669
105	30	0	-7.934198	-0.293892	-2.597820
106	8	0	-7.190288	-1.915551	-2.148825
107	30	0	-5.649200	-3.763178	1.412668
108	30	0	-3.434321	-3.298220	-0.583963
109	30	0	-5.982946	-4.664618	-1.447935
110	6	0	2.219804	-0.245449	4.577695
111	6	0	3.670104	-0.318540	4.105387
112	6	0	3.874868	-1.521410	3.174209
113	6	0	3.406086	-2.796624	3.893991
114	6	0	1.956958	-2.629616	4.382211
115	6	0	1.467309	-3.828850	5.207028
116	8	0	0.136611	-3.580498	5.605240
117	1	0	0.093928	-2.633667	6.182981
118	1	0	1.507147	-4.773871	4.570634
119	1	0	2.122097	-3.960742	6.130901
120	8	0	1.873662	-1.457194	5.198250
121	1	0	1.274942	-2.499763	3.478053

122	8	0	3.475151	-3.885647	2.999269
123	6	0	4.679110	-4.567418	2.911150
124	6	0	4.391488	-6.019856	2.535998
125	6	0	5.700895	-6.803159	2.367145
126	6	0	6.591139	-6.076747	1.345350
127	6	0	6.794593	-4.611297	1.764556
128	6	0	7.583451	-3.801032	0.724233
129	8	0	7.716833	-2.478842	1.198458
130	1	0	7.369158	-2.426555	2.251239
131	1	0	8.615814	-4.263005	0.580912
132	1	0	7.025398	-3.793703	-0.269813
133	8	0	5.514543	-3.994776	1.937303
134	1	0	7.355131	-4.584678	2.756870
135	8	0	7.844018	-6.722263	1.279602
136	1	0	6.094384	-6.110736	0.319822
137	8	0	5.412947	-8.100059	1.889052
138	1	0	4.965792	-8.704627	2.705579
139	1	0	6.240794	-6.872438	3.368828
140	8	0	3.616554	-6.607715	3.556495
141	1	0	3.639213	-5.960135	4.457788
142	1	0	3.807761	-6.047152	1.557122
143	1	0	5.203947	-4.536746	3.922656
144	1	0	4.085140	-2.997753	4.787359
145	8	0	5.247127	-1.644405	2.863394
146	1	0	5.824428	-0.884111	3.429871
147	1	0	3.273657	-1.375308	2.216781
148	8	0	3.983593	0.871212	3.416899
149	1	0	4.084338	1.703842	4.143993
150	1	0	4.356002	-0.421791	5.010138
151	1	0	1.534287	-0.061639	3.685548
152	8	0	2.092280	0.829083	5.512172
153	1	0	1.574773	0.466355	6.424769
154	1	0	8.646581	-5.962642	1.174332
155	6	0	6.741356	5.673175	0.119794
156	6	0	8.191820	5.600981	-0.351447
157	6	0	8.396620	4.396663	-1.282409
158	6	0	7.927677	3.122032	-0.563959
159	6	0	6.478511	3.289016	-0.075696
160	6	0	5.988416	2.089052	0.749741
161	8	0	4.657677	2.337539	1.147789
162	1	0	4.614956	3.284292	1.725548
163	1	0	6.028222	1.144096	0.113289
164	1	0	6.643175	1.957204	1.673557
165	8	0	6.395333	4.462289	0.741471

166	1	0	5.796459	3.419101	-0.979856
167	8	0	7.996169	2.033719	-1.458261
168	6	0	9.201331	1.351359	-1.546021
169	6	0	8.913204	-0.100380	-1.920837
170	6	0	10.223114	-0.884396	-2.090022
171	6	0	11.112732	-0.158099	-3.112604
172	6	0	11.315594	1.308078	-2.692952
173	6	0	12.105714	2.117746	-3.732989
174	8	0	12.238532	3.440664	-3.258356
175	1	0	11.890595	3.492802	-2.205565
176	1	0	13.138173	1.655744	-3.875001
177	1	0	11.548759	2.125033	-4.727628
178	8	0	10.035729	1.924052	-2.518888
179	1	0	11.876263	1.334262	-1.700685
180	8	0	12.365232	-0.803433	-3.176624
181	1	0	10.616231	-0.192855	-4.138262
182	8	0	9.933923	-2.180676	-2.568442
183	1	0	9.486488	-2.785159	-1.752078
184	1	0	10.763579	-0.954025	-1.088677
185	8	0	8.138803	-0.688933	-0.900694
186	1	0	8.161329	-0.041894	0.000951
187	1	0	8.329283	-0.127468	-2.899552
188	1	0	9.726041	1.382085	-0.534420
189	1	0	8.606518	2.920326	0.329428
190	8	0	9.768350	4.274420	-1.592842
191	1	0	10.345210	5.034399	-1.025629
192	1	0	7.795873	4.542863	-2.240154
193	8	0	8.505804	6.789977	-1.040297
194	1	0	8.607066	7.622886	-0.313577
195	1	0	8.877175	5.498029	0.553756
196	1	0	6.055911	5.856947	-0.772435
197	8	0	6.614505	6.747829	1.054997
198	1	0	6.097285	6.385013	1.967603
199	1	0	13.167795	-0.043934	-3.281875

APPENDICE B

LES COORDONNEES CARTESIENNES OPTIMISEES (EN Å) DU SYSTEME CELLULOSE-NANOCOMPOSITE S

Système cellulose-nanocomposite (chitosan-(ZnO) ₉ de forme de surface) Charge = 0, multiplicity de Spin = 1					
Nombre du centre	Nombre Atomique	type d'atome	Coordonnées (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	5.304600	4.884159	-1.721527
2	6	0	6.625342	4.091916	-1.568715
3	8	0	4.228967	3.957675	-1.483045
4	8	0	5.245987	6.032058	-0.836521
5	6	0	3.045523	3.961676	-2.335512
6	6	0	6.993486	3.833163	-0.071267
7	6	0	5.474371	5.710392	0.604745
8	7	0	6.528729	2.870934	-2.412439
9	6	0	6.900288	5.155726	0.729099
10	6	0	3.362491	3.976694	-3.862033
11	6	0	2.358277	2.611720	-2.111549
12	6	0	5.214752	7.016118	1.351478
13	8	0	6.123057	2.908147	0.610247
14	6	0	2.296893	2.016744	-0.715071
15	6	0	2.044656	3.750639	-4.694787
16	8	0	3.848762	7.478928	1.140370
17	8	0	4.331333	2.955323	-4.197567
18	8	0	7.896300	6.123967	0.259978
19	8	0	0.996393	2.772099	-2.658272
20	6	0	1.039866	2.710685	-4.113504
21	7	0	2.258198	3.461626	-6.110764
22	8	0	2.516142	0.549448	-0.834555
23	8	0	1.362437	1.368614	-4.521214
24	6	0	0.395600	0.271201	-4.282867
25	6	0	1.280067	-0.964851	-3.999148
26	6	0	-0.667404	0.455660	-3.166313
27	6	0	-1.787187	1.469263	-3.473502
28	6	0	0.395857	-2.236156	-3.840035
29	8	0	2.107981	-0.823480	-2.830419
30	8	0	-1.407281	-0.823775	-3.033134
31	6	0	-0.687478	-2.031191	-2.758210
32	7	0	1.269169	-3.411812	-3.487740

33	8	0	-2.162581	1.494460	-4.887575
34	8	0	-0.045827	-2.062013	-1.435073
35	6	0	-0.940308	-1.687319	-0.280851
36	6	0	-1.816835	-2.867824	0.212956
37	6	0	-0.031067	-0.996208	0.771041
38	6	0	-1.161769	-3.998166	1.052233
39	6	0	-0.786670	-0.006219	1.691179
40	8	0	-2.427974	-3.555343	-0.929034
41	8	0	0.742729	-1.940780	1.546387
42	6	0	-0.564367	-3.579694	2.397922
43	7	0	-0.268832	-4.808374	0.199513
44	8	0	-1.959358	-0.506646	2.378775
45	1	0	5.237148	5.321152	-2.722717
46	1	0	7.422391	4.727650	-1.977222
47	1	0	2.379872	4.793329	-2.065480
48	1	0	8.041908	3.486322	-0.043808
49	1	0	4.756775	4.941767	0.904554
50	1	0	7.407120	2.656487	-2.884917
51	1	0	6.187765	2.057184	-1.877095
52	1	0	7.147753	4.949653	1.774059
53	1	0	3.741101	4.968505	-4.164927
54	1	0	2.897032	1.891426	-2.737285
55	1	0	5.939918	7.784753	1.046382
56	1	0	5.309747	6.852163	2.429406
57	1	0	6.087532	1.970483	0.180486
58	1	0	1.323933	2.186334	-0.242052
59	1	0	3.100182	2.418032	-0.093894
60	1	0	1.500480	4.703732	-4.623304
61	1	0	3.673614	7.490323	0.174565
62	1	0	5.149070	2.981588	-3.596072
63	1	0	7.510630	6.649295	-0.475208
64	1	0	0.039386	2.998319	-4.446253
65	1	0	2.769683	2.591823	-6.244065
66	1	0	2.673717	4.232152	-6.629694
67	1	0	2.134476	0.108725	-1.739898
68	1	0	-0.154198	0.107772	-5.219556
69	1	0	1.932338	-1.089713	-4.880070
70	1	0	-0.201865	0.698926	-2.207696
71	1	0	-1.513376	2.464121	-3.106142

72	1	0	-2.681064	1.129130	-2.944767
73	1	0	-0.142746	-2.420892	-4.779448
74	1	0	3.822915	-1.108744	-2.681124
75	1	0	-1.465659	-2.796282	-2.789353
76	1	0	0.719320	-4.194917	-3.121363
77	1	0	1.812323	-3.735276	-4.293131
78	1	0	-1.670841	2.181661	-5.383274
79	1	0	-1.634831	-0.936428	-0.677010
80	1	0	-2.627681	-2.422656	0.797094
81	1	0	0.654890	-0.365808	0.185328
82	1	0	-2.014023	-4.644743	1.323547
83	1	0	-1.152302	0.837475	1.091197
84	1	0	-0.042855	0.374393	2.412494
85	1	0	-1.828828	-4.331040	-1.089807
86	1	0	0.372565	-4.111874	2.628935
87	1	0	-0.214389	-5.786952	0.473116
88	1	0	0.661225	-4.404455	0.011752
89	1	0	-1.776459	-1.352368	2.867025
90	8	0	-1.203960	-2.979958	3.301788
91	1	0	1.991409	-3.581848	3.687424
92	8	0	5.998391	0.586694	-0.449420
93	8	0	6.918070	-2.487312	-0.398972
94	8	0	4.234324	-1.683583	-1.963939
95	8	0	5.153993	-4.757464	-1.913390
96	30	0	7.421796	-0.509175	-0.464660
97	30	0	5.657679	-2.779337	-1.979169
98	30	0	4.215725	-0.406772	-0.369929
99	30	0	2.451657	-2.677048	-1.884444
100	8	0	2.667645	-3.787980	3.015438
101	8	0	2.569007	-3.870778	-0.231515
102	8	0	7.016750	-2.404419	2.847975
103	8	0	4.333024	-1.600689	1.283044
104	30	0	5.756360	-2.696443	1.267787
105	8	0	5.252659	-4.674574	1.333531
106	30	0	3.992355	-4.966528	-0.246743

107	30	0	4.090883	-4.883820	3.000168
108	30	0	2.550312	-2.594164	1.362454
109	30	0	4.314372	-0.323885	2.876955
110	6	0	-3.725884	0.963439	6.150513
111	6	0	-4.764760	1.301606	5.083601
112	6	0	-4.114061	2.056876	3.916670
113	6	0	-3.383953	3.293450	4.465992
114	6	0	-2.392421	2.880024	5.567051
115	6	0	-1.711206	4.083896	6.233964
116	8	0	-0.826886	3.602455	7.222525
117	1	0	-1.389853	2.985929	7.953940
118	1	0	-1.128200	4.675649	5.453232
119	1	0	-2.493854	4.756119	6.719033
120	8	0	-3.095584	2.145302	6.573705
121	1	0	-1.592242	2.208546	5.110690
122	8	0	-2.680898	3.921083	3.415813
123	6	0	-3.365022	4.857894	2.656528
124	6	0	-2.365083	5.887871	2.134673
125	6	0	-3.067724	6.915294	1.236167
126	6	0	-3.815464	6.173027	0.116236
127	6	0	-4.764251	5.122175	0.716378
128	6	0	-5.457896	4.268189	-0.356327
129	8	0	-6.301844	3.340849	0.290745
130	1	0	-6.363318	3.587730	1.371175
131	1	0	-6.077276	4.938962	-1.039052
132	1	0	-4.679636	3.708006	-0.972678
133	8	0	-4.013920	4.250526	1.568390
134	1	0	-5.559060	5.653076	1.337711
135	8	0	-4.563686	7.102208	-0.637092
136	1	0	-3.060680	5.655954	-0.563788
137	8	0	-2.103695	7.770657	0.659569
138	1	0	-1.717767	8.467519	1.432603
139	1	0	-3.805809	7.526636	1.853537
140	8	0	-1.774971	6.545215	3.233468
141	1	0	-2.362566	6.332735	4.150919

142	1	0	-1.554666	5.355470	1.535144
143	1	0	-4.137596	5.381403	3.311225
144	1	0	-4.146893	4.021751	4.898455
145	8	0	-5.116106	2.475621	3.013443
146	1	0	-6.114653	2.211350	3.420079
147	1	0	-3.372303	1.376370	3.381690
148	8	0	-5.336450	0.102673	4.610928
149	1	0	-6.016686	-0.312708	5.383464
150	1	0	-5.580192	1.951332	5.544670
151	1	0	-2.950262	0.248476	5.718098
152	8	0	-4.385870	0.345229	7.257902
153	1	0	-4.077557	0.846298	8.199129
154	1	0	-5.540400	6.653059	-0.914136
155	6	0	-8.736284	-4.465927	1.593602
156	6	0	-9.776035	-4.128082	0.527816
157	6	0	-9.124944	-3.371363	-0.639452
158	6	0	-8.394434	-2.135890	-0.090860
159	6	0	-7.402927	-2.549320	1.010140
160	6	0	-6.721183	-1.344811	1.677639
161	8	0	-5.836867	-1.826182	2.666163
162	1	0	-6.399746	-2.442804	3.397590
163	1	0	-6.138163	-0.753054	0.896883
164	1	0	-7.503849	-0.672602	2.162680
165	8	0	-8.106937	-3.284266	2.017918
166	1	0	-6.602770	-3.220985	0.553862
167	8	0	-7.691380	-1.508843	-1.140327
168	6	0	-8.376370	-0.571030	-1.900005
169	6	0	-7.376325	0.458237	-2.421066
170	6	0	-8.079073	1.486370	-3.320367
171	6	0	-8.825984	0.743689	-4.440714
172	6	0	-9.774656	-0.307835	-3.839786
173	6	0	-10.469251	-1.160763	-4.912855
174	8	0	-11.313205	-2.088720	-4.265060
175	1	0	-11.374310	-1.841802	-3.184572
176	1	0	-11.089070	-0.489410	-5.594581

177	1	0	-9.691662	-1.720952	-5.530339
178	8	0	-9.024759	-1.178425	-2.986829
179	1	0	-10.569426	0.223422	-3.218616
180	8	0	-9.574516	1.673295	-5.192318
181	1	0	-8.071048	0.227224	-5.121085
182	8	0	-7.114191	2.340664	-3.896558
183	1	0	-6.727906	3.037239	-3.123536
184	1	0	-8.817317	2.098001	-2.703614
185	8	0	-6.786249	1.116243	-1.323133
186	1	0	-7.373678	0.904316	-0.405386
187	1	0	-6.566006	-0.074349	-3.020425
188	1	0	-9.148885	-0.047587	-1.245108
189	1	0	-9.157004	-1.407045	0.341579
190	8	0	-10.126946	-2.953324	-1.541776
191	1	0	-11.125168	-3.217191	-1.134338
192	1	0	-8.383361	-4.051938	-1.174602
193	8	0	-10.347811	-5.326308	0.054406
194	1	0	-11.028410	-5.741913	0.826465
195	1	0	-10.591358	-3.478553	0.989590
196	1	0	-7.960657	-5.180798	1.161132
197	8	0	-9.397136	-5.083777	2.701354
198	1	0	-9.089001	-4.582474	3.642522
199	1	0	-10.551082	1.224226	-5.469324

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] X. Wang, Y. Du & H. Liu, *Carbohydr. Polym*, 2004, p. 21-26.
- [2] S. Xu & Z.L. Wang, *Nano Res*, 2011, p. 1013-1098.
- [3] M.M. AbdElhady, *Int J Carbohydr Chem*, 2012, p. 1-6.
- [4] I.M. El-Nahhal, S.M. Zourab, F.S. Kodeh, A.A. Elmanama, M. Selmane, I. Genois & F. Babonneau, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, p. 3970-3975.
- [5] A. Yadav, V. Prasad, A.A. Kathe, S. Raj, D. Yadav, C. Sundaramoorthy & N. Vigneshwaran, *Bull Mater Sci*, 2006, p. 641-645.
- [6] T. Mason & D. Peters, *Practical sonochemistry uses and applications of ultrasound*. Woodhead, Cambridge, 2002.
- [7] A.B. Patil & B.M. Bhanage, dans M. Aliofkhazraei (Ed.), *Handbook of nanoparticles*. Springer, Switzerland, 2016, p. 143-166.
- [8] R.R. Shahraki, S.A.S. Ebrahim & S.M. Masoudpanah, *J Supercond Nov Magn*, 2015, p. 2143-2147.
- [9] C. Pholnak, C. Sirisathitkul & D.J. Harding, *J Phys Chem Solids*, 2011, p. 817-823.
- [10] G.R Cayley & D.N. Hague, *Trans Faraday Soc*, 1971, p. 2896-2902.
- [11] E. Zabihi, A. Babaei, D. Shahrampour, Z. Arab-Bafrani, K.S. Mirshahidi & H.J. Majidi, *Int J Biol Macromol*, 2019, p. 107-116.
- [12] N.A.A. Yusof, N.M. Zain & N. Pauzi, *Bull Chem React Eng Catal*, 2019, p. 450-458.
- [13] S. Anandhavelu & S. Thambidurai, *Carbohydr Polym*, 2011, p. 1565-1569.
- [14] M. Montero-Muñoz, J.E. Ramos-Ibarra, J.E. Rodríguez-Páez, G.E. Marques, M.D. Teodoro & J.A.H. Coaquira, *Phys Chem Chem Phys*, 2020, p. 7329-7340.
- [15] M. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat & B. Chaudret, *Adv Funct Mater*, 2005, p. 458-471.
- [16] T. Abiraman, G. Kavitha, R. Rengasamy & S. Balasubramanian, *RSC Adv*, 2016, p. 69206-69245.
- [17] G. Magesh, G. Bhoopathi, N. Nithya, A.P. Arun & E.R. Kumar, *Superlattices Microstruct*, 2018, p. 36-46.
- [18] M.S.R. Barreto, C.T. Andrade, E.G. Azero, V.M.F. Paschoalin & E.M. Del Aguila, *J Bacteriol Parasitol*, 2017, p. 330-337.
- [19] A. Nithya & K. Jothivenkatachalam, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015, p. 10207-10217
- [20] R. Chauhan, A. Kumar & R.P. Chaudhary, *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, p. 546-553.
- [21] H. Morkoç & Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, WILEY, Weinheim, 2009.
- [22] G. Magesh, G. Bhoopathi, N. Nithya, A.P. Arun & E.R. Kumar, *Superlattices Microstruct*, 2018, p. 36-45.
- [23] G.S. Dhillon, S. Kaur & S.K. Brar, *Int Nano Lett*, 2014, p. 107-118.
- [24] P. Cintas, G. Cravotto, A. Barge & K. Martina, *Top Curr Chem*, 2015, p. 239-284.
- [25] J. Yoo, dans G-C. Yi (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications*, Springer, Berlin, 2012, p. 225-250.

- [26] Y. Lu & J. Zhong, dans T. Steiner (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, ARTECH House, Boston, 2004, p. 187-224.
- [27] K.D. Nomenyo, *Photonique UV : structuration top-down du ZnO pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace*, Thèse de Doctorat, spécialité : Optique et nanotechnologies, Université de Technologie de Troyes, France, 2014.
- [28] S. Kumar, B. Krishnakumar, A.J.F.N. Sobral & J. Koh, *Carbohydr Polym*, 2018, p. 559-583.
- [29] F-L. Mi, *Biomacromolecules*, 2005, p. 975-987.
- [30] H. Huang, F. Liu, S. Chen, Q. Zhao, B. Liao, Y. Long, Y. Zeng & X. Xia, *Biosens Bioelectron*, 2013, p. 539-544.
- [31] R.G. Packirisamy, C. Govindasamy, A. Sanmugam, S. Venkatesan, H-S. Kim & D. Vikraman, *Int J Biol Macromol*, 2019, p. 546-555.
- [32] L.K. Jangir, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar & K. Awasthi, *Mater Chem Front*, 2017, p. 1413-1422.
- [33] A. Sanmugam, D. Vikraman, S. Venkatesan & H.J. Park, *J Nanomater*, 2017, p. 1-9.
- [34] C. Narula, I. Kaur & N. Kaur, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015, p. 791-800.
- [35] Z. Liu & T. Lu, *J. Phys. Chem., C*, 2020, p. 7353-7361.
- [36] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S.M. Bouzzine, F. Serein-Spirau, T. Jarrosson, J.P. Lère-Porte, J.M. Sotiropoulos & M. Bouachrine, *J. Mater. Environ. Sci*, 2016, p. 700-712.
- [37] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuler & H. Weller, *J Phys Chem*, 1994, p. 7665-7673.
- [38] E.I. Rabea, M.E.T. Badawy, C.V. Stevens, G. Smagge & W. Steurbaut, *Biomacromolecules*, 2003, p. 1457-1466.
- [39] V.K.H. Bui, D. Park & Y.C. Lee, *Polymers*, 2017, p. 21-45.
- [40] H. Negi, T. Agarwal, M.G.H. Zaidi & R. Goel, *Ann Microbiol*, 2012, p. 765-772.
- [41] S.M. Sathiya, G.S. Okram, S.M. Dhivya, G. Manivannan & M.A.J. Rajan, *Mater Today Proc*, 2016, p. 3855-3860.
- [42] R. Zhong, Q. Zhong, M. Huo, B. Yang & H. Li, *Int J Biol Macromol*, 2020, p. 939-963.
- [43] M. Kresken, B. Körber-Irrgang, M. Korte-Berwanger *et al.*, *Int J Antimicrob Agents*, 2020, p. 10595-10605.
- [44] Z.I. Abdeen, A.F. El Faragy & N.A. Negm, *J Mol Liq*, 2018, p. 335-363.
- [45] P.J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea & F.J. Arregui, *Nanoscale Res Lett*, 2015, p. 501-523.
- [46] N.A.A. Yusof, N.M. Zain & N. Pauzi, *Int J Biol Macromol*, 2019, p. 1132-1145.
- [47] M. Hosseinejad & S.M. Jafari, *Int J Biol Macromol*, 2016, p. 467-475.
- [48] D. Bharathi, R. Ranjithkumar, B. Chandarshekar & V. Bhuvaneshwari, *Int J Biol Macromol*, 2019, p. 989-996.
- [49] M.R.P.K. Muraleedaran & V.M. Abdul Mujeeb, *Int J Biol Macromol*, 2015, p. 266-296.
- [50] R.M. Cloud, W. Cao & G. Song, dans M.L. Gulrajani (Ed.), *Advances in the dyeing and finishing of technical textiles*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2013, p. 258-279

- [51] L. Ammayappan & J.J. Moses, *Fiber Polym*, 2009, p. 161-166.
- [52] S.H. Lim & S.M. Hudson, *Carbohydr Polym*, 2004, p. 227-234.
- [53] S. Zivanovic, R.H. Davis & D.A. Golden, dans T.M. Taylor (Ed.), *Handbook of Natural Antimicrobials for Food Safety and Quality*. Woodhead, Cambridge, 2015, p. 153-181.
- [54] G. Jun, J. LiPing & Z. JunJie, *Sci. China Chem*, 2012, p. 2292-2310.
- [55] C.N.R. Rao & K. Biswas, *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, Wiley, Canada, 2015, p. 107-150.
- [56] V. Cauda, R. Gazia, S. Porro, S. Stassi, G. Canavese, I. Roppolo & A. Chiolerio, dans B. Bhushan *et al.* (Ed.), *Handbook of Nanomaterials Properties*, Springer, Berlin, 2014, p.137-177.
- [57] P.S.V. Kumar, V. Raghavendra & V. Subramanian, *J Chem Sci*, 2016, p. 1527-1536.
- [58] T.S. Koritsanszky, dans S.J. Grabowski (Ed.), *Hydrogen Bonding—New Insights*, Springer, Dordrecht, 2006, p. 441-470.
- [59] L.F. Pacios, dans S.J. Grabowski (Ed.), *Hydrogen Bonding—New Insights*. Springer, Dordrecht, 2006, p. 109-148.
- [60] R. Parthasarathi & V. Subramanian, dans S.J. Grabowski (Ed.), *Hydrogen Bonding—New Insights*. Springer, Dordrecht, 2006, p. 1-50.
- [61] B.A. Shainyan, N.N. Chipanina, T.N. Aksamentova, L.P. Oznobikhina, G.N. Rosentsveig, I.B. Rosentsveig, *Tetrahedron*, 2010, p. 8551-8556.
- [62] C.F. Matta, dans S.J. Grabowski (Ed.), *Hydrogen Bonding—New Insights*. Springer, Dordrecht, 2006, p. 337-375.
- [63] M.H. Mostafa, M.A. Elsayy, M.S.A. Darwish, L.I. Hussein & A.H. Abdaleem, *Mater. Chem. Phys*, 2020, p. 122914-122923.
- [64] S.F. Boys & F. Bernardi, *Mol Phys*, 1970, p. 553-568.
- [65] J. Chang & E.R. Waclawik, *J Nanopart Res*, 2012, p. 1012-1026.
- [66] Y. Pauku, A. Michalkova & J. Leszczynski, *J Phys Chem C*, 2009, p. 1474-1485.
- [67] A. Joshi & C.N. Ramachandran, *J Phys Chem C*, 2018, p. 19904-19928.