

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER

En Génie des Procédés
Option : Génie des polymères

Thème

*Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice
Chitosane (CS)*

Présenté par :

- IMZI Sonia
- ZIANE Soraya

Jury :

Présidente : Mme ROUBA Nabila	MCB	UAMB
Examineur : Mr BOUAKAZ Boubkeur Seddik	MAB	USDB
Examinatrice : Mme Kerrouche djamila	MAA	UAMB
Promoteur : Mr HABI Abderrahmane	Professeur	UAMB
Co-promotrice : BOURICHE Zakia	MAA	UAMB

Promotion 2017-2018

Remerciements

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements au **Pr. Abderrahmane HABI** et pour notre Co-promotrice **Zakia BOUARICHE** pour avoir dirigé ce mémoire de fin d'études, nous leur exprimons toute notre reconnaissance pour nous avoir initiées et accompagnées tout au long de notre travail et pour leur patience, et surtout pour la confiance qu'ils nous ont accordée durant cette période de préparation du mémoire. Ils ont également été d'un précieux conseil pour répondre à nos diverses interrogations.

Notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à tous ceux qui ont voulu accepter de juger ce modeste travail.

Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de notre travail voient remerciés.

« Il faut toujours viser la lune car même en cas d'échec on atterrit dans les étoiles »

(Oscar WILDE)



Jedédie cemodeste travail à :

Mes très chers parents ;

Ma chère sœur ;

Mes deux frères ;

Mes chères amies ;

A Celui qui est toujours à mes cotés 'Wahid'.

Sonia

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A mon père qui éclairée mon chemin et qui m'a encouragée et soutenu tout au long de mes études

A ma mère, la prunelle de mes yeux

A mes frères

A mes sœurs et belle sœurs

A mes nièces et neveux

A mon fiancé pour son soutien et à sa famille

A mes amis

A tous ceux que j'aime

A Sonia...

Soraya

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1: Classification des biopolymères.....	6
Figure I.2: Structure chimique de la chitine.....	7
Figure I.3 : structure chimique de chitosane.....	8
Figure I.4 : Structure cristallographique des Kaolinites.....	13
Figure I.5 : Structure cristallographique d'un Smectites.....	14
Figure I.6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	15
Figure I.7 : Structure chimique du bleu de méthylène.....	16
Figure I.8 : schéma représentatif du processus d'échange cationiques entre les cations alcalins (Na ⁺) et les ions alkylammonium.....	18
Figure I.9 : Structure en nid d'abeilles du graphène. Allotropes du carbone fullerène (à gauche), nanotube de carbone (au centre) et le graphène (à droite).....	18
Figure I.10 : Différentes voies d'obtention du graphène.....	20
Figure I.11 : Structure d'un nanocomposite.....	21
Figure I.12 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.....	22
Figure I.13 : Modèle de chemin de diffusion des à travers un nanocomposite chargé d'argile.....	23
Figure I.14 : structure d'un nanocomposite par polymérisation in-situ.....	24
Figure I.15 : structure d'un nanocomposite par mélange en solution.....	24
Figure I.16 : structure d'un nanocomposite à l'état fondu.....	25
Figure II.1 : membrane sélective.....	29
Figure II.2 : schéma illustrant la méthode d'inversion de phase.....	30
Figure II.3 : schéma illustrant le processus d'agglomération.....	30

Figure II.4 : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion.....	31
Figure III.1 : Structure chimique du chitosane.....	36
Figure III.2 : Structure chimique de la Cloisite® 30B.....	38
Figure III.3 : Méthode de préparation de la membrane pure en chitosane.....	39
Figure III.4 : Préparation des films hybrides à base de chitosane.....	41
Figure III.5 : Principe de mesure de la thermogravimétrie.....	43
Figure IV.1 : Diffraction des rayons X du chitosane et des films nanocomposites chitosane/graphène contenant 1%, 2% et 3% en masse de GFE.....	44
Figure IV.2 : Diffractogramme DRX de la C30B.....	45
Figure IV.3 : Diffraction des rayons X du chitosane et des films composites chitosane/C30B contenant 1%, 2% et 3% de C30B.....	46
Figure IV.4a : courbe ATG de la matrice chitosane/ C30B.....	49
Figure IV.4b : courbe DTG de la matrice chitosane/C30B.....	50
Figure IV.5 : courbe ATG (a) et DTG (b) de la matrice chitosane / GFe.....	53

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Liste des différents grades de chitosane.....	10
Tableau I.2 : Liste des entreprises qui vendent des lots de chitosane.....	11
Tableau I.3 : Quelques propriétés et applications du chitosane.....	12
Tableau I.4 : quelques applications des nanocomposites lamellaires.....	26
Tableau III.1 : Caractéristiques principales de la Cloisite® 30B.....	37
Tableau III.2 : Principales caractéristiques de la Cloisite® (C30B).....	
Tableau III.3 : Composition massique et codes des différentes formulations préparées avec GFe.....	40
Tableau III.4 : Composition massique et codes des différentes formulations préparées avec C30B.....	40
Tableau IV.1 : Les paramètres thermiques ATG et DTG de la matrice chitosane/ C30B....	51
Tableau IV.2 : Les paramètres thermiques ATG et DTG de la matrice chitosane/ GFe.....	53

Liste des abréviations

Liste des abréviations

CEC : Capacité d'échange cationique.

C30B : Cloisite® 30B.

MMT : Montmorillonite.

CS : Chitosane.

GFe : Graphène fonctionnalisé époxy.

d₀₀₁ : Distance inter-foliaire.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : microscopie électronique à balayage.

O : Octaédriques.

T : Tétraédriques.

T_g : Température de transition vitreuse.

PCL : Polycaprolactone.

PEC : Carbonate de polyester.

PLA : Polyacide lactique.

PHA : Polyhydroxylalcanoate.

PHB : Polyhydroxybutyrate.

PHV : Polyhydroxyvalérate.

PHBV : Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate.

DA : Degré d'acétylation.

DD : Degré de désacétylation.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

UV-VIS : Spectrophotométrie ultraviolet.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

CS : Seuil de coupure.

Di : Diamètre interne.

Ep : Épaisseur.

De : Diamètre externe.

MF : Microfiltration.

UF : Ultrafiltration.

NF : nanofiltration.

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	

Partie théorique

Chapitre I

Nanocomposites à matrice chitosane

I. Introduction.....	5
I.1 Généralités sur les biopolymères.....	5
I.1.1 Classification des biopolymères	5
I.1.1.1 Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....	6
I.1.1.2 Biopolymères synthétique non issus de la pétrochimie	6
I.1.1.3 Biopolymères d'origine bactérienne.....	6
I.1.1.4 Biopolymères issus de la biomasse	7
I.2 Chitine et chitosane	7
I.2.1 Définition et structure	8
I.2.2 Préparation du chitosane	8
I.2.3 caractéristique de la chitosane.....	9
I.2.3.1 Degré d'acétylation.....	9
I.2.3.2 Masse molaire.....	9

I.2.3.3 Viscosité.....	9
I.2.3.4 Solubilité.....	9
I.3 Les grades de chitosane.....	10
I.4 Propriétés et application du chitosane.....	11
I.5 Nanocharges	12
I.5.1 Renforts argileux	13
I.5.1.1 Définition d'une argile	13
I.5.1.2 Classification des minéraux argileux.....	13
I.5.1.3 Montmorillonite	14
I.5.1.3.1 Historique	14
I.5.1.3.2 Définition.....	14
I.5.1.3.3 Microstructure	15
I.5.1.3.4 Caractéristiques physiques de la montmorillonite.....	15
a) Capacité d'échange cationique (CEC).....	16
b) Surface spécifique.....	16
c) Gonflement.....	16
1. Gonflement cristallin.....	17
2. Gonflement macroscopique ou libre.....	17
I.5.1.3.5 Modification de la montmorillonite	17
a) L'échange cationique.....	18
I.5.2 Renforts graphitiques.....	18
I.5.2.1 Définition du graphène	19
I.5.2.2 Méthodes de synthèse du graphène	20
I.6 Matériaux nanocomposites.....	21
I.6.1 Définition.....	21

I.6.2 Morphologie des nanocomposites.....	21
➤ Microcomposites (nanocomposites conventionnels)	
➤ Nanocomposite intercalés	
➤ Nanocomposites exfoliés	
I.6.3 Propriétés des nanocomposites	22
I.6.3.1 Propriétés thermiques	23
I.6.3.2 Les propriétés mécaniques.....	23
I.6.3.3 Les propriétés barrières.....	23
I.6.4 Mise en œuvre des matériaux nanocomposites	23
I.6.4.1 Polymérisation in-situ	24
I.6.4.2 Mélange en solution.....	24
I.6.4.3 Mélange à l'état fondu.....	25
I.6.5 Applications des nanocomposites.....	26
Références bibliographiques	

Chapitre II

Généralités sur les membranes

II.1 Introduction.....	27
II.1. Définition de la membrane.....	28
II.3. Méthodes de préparation des membranes	30
II.3.1 Inversion de phases	30
II.3.2 Agglomération	30
II.3.3 Etirement.....	31
II.3.4 Irradiation-corrosion.....	31
II.3.5 Lixiviation.....	31
II.3.6 Revêtement.....	32
II.4. Types des membranes.....	32
II.4.1. La nature chimique des membranes.....	32
II.4.1.a. Les membranes organiques.....	32

II.4.1.b. Les Membranes inorganiques.....	32
II.4.1.c. Membranes composites.....	32
II.4.2 Géométrie et structure d'une membrane.....	33
II.4.2.1 Géométrie.....	33
II.4.2.1.1 Les membranes planes.....	33
II.4.2.1.2 Les membranes cylindriques.....	33
II.4.2.2 Structure d'une membrane.....	33
II.4.2.2.1 Membranes à structure symétrique.....	33
II.4.2.2.2 Membranes à structure asymétrique.....	33
II.5. Caractéristiques des membranes.....	34
II.5.1. taille des pores.....	34
II.5.2. Seuil de coupure.....	34
II.5.3. Sélectivité.....	34
II.5.4. Perméabilité.....	35
II.6. le vieillissement chimique des membranes.....	35

Références bibliographiques

Partie expérimentale

Chapitre III

Matériaux et techniques d'analyse

III.1 Matériaux utilisés.....	36
III.1.1 Matrice chitosane.....	36
III. 1. 2 Nanocharges.....	37
III. 1. 2. 1 Cloisite® (C30B).....	37
III. 1. 2. 2 Graphène.....	38
III.1.3 Produits chimiques.....	38
III.2 Fabrication des films.....	38

III.2.1 Préparation des membranes de chitosane pur	38
III.2.2 Préparation des membranes hybrides à matrice chitosane	39
III.2.2.1 Préparation des membranes chitosane/GFE.....	40
III.2.2.2 Préparation des membranes chitosane/C30B.....	41
III.3 Techniques d'analyses.....	41
III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	42
III. 3.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	43
Références bibliographiques	

Chapitre IV

Résultat et discussion

IV. 1 Introduction.....	44
IV. 2. Diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice CS.....	44
IV. 2.1. Diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice CS/GFe.....	44
IV. 2.2. Diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice CS/C30B.....	45
IV.3. Stabilité thermique des nanocomposites à matrice Chitosane.....	47
IV.3.1. Stabilité thermique de CS/C30B.....	48
IV.3.2. Stabilité thermique de CS/GFE.....	51
Références bibliographiques	
Conclusion générale.....	55

Introduction générale

Introduction générale

Face à l'évolution perpétuelle de notre société, les enjeux technologiques, énergétiques et environnementaux sont continuellement redéfinis. Les entreprises recherchent des matériaux toujours plus performants permettant de répondre à la demande du marché. La miniaturisation, la résistance, la légèreté et même la flexibilité, sont autant de nouveaux paramètres qu'il faut maintenant prendre en compte lors de la conception de produits manufacturés de haute qualité. Ces nouvelles variables ont alors montré les limites des matériaux [1].

Les matières plastiques biodégradables se positionnent parmi les meilleures alternatives [2]. Alors il en existe une très grande diversité de biopolymères, parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides tels que le chitosane, issus des produits marins. Ce dernier constitue une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car il possède des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, textile, l'agriculture, pharmaceutique, l'électronique, et biomédical. Toutefois, il existe des limitations pour l'utilisation du chitosane. En effet le film de chitosane est sensible à l'humidité, il est également dur et cassant, et du point de vue économique, son prix est relativement élevé malgré sa fabrication à partir de déchets industriels [3].

Cependant, l'incorporation des nanocharges dans des structures polymères peut paraître comme une solution car elle modifie profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou barrières, ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications. Les nanocharges comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanoplaquettes d'argile ont été largement utilisés comme renforts pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances.

Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multiphasé ou au moins l'une des phases constitutives à une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités ainsi que la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui s'avère impossible avec des matériaux traditionnels.

La découverte des nanocomposites polymères par le groupe de recherche de Toyota (1987) a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dans la préparation de

composites polymère /inorganique a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de nombreuses applications potentielles dans les secteurs industriels.

Jusqu'à présent, la majorité des recherches ont porté sur les nanocomposites polymères à base de matériaux lamellaires d'origine naturelle, comme l'argile de type montmorillonite [4].

Les argiles naturelles, forment le principal constituant des sols. Elles constituent l'un des principaux composants de la croûte terrestre. Leurs formations sont dues à l'altération chimique des roches, en présence d'eau, par hydrolyse, accessoirement par oxydation, hydratation et décarbonatation dans le cas des roches calcaires. Elles présentent, alors, deux organisations possibles :

Feuilletée : elles sont alors nommées phyllosilicates (du grec phyllos, feuille) et possèdent une grande plasticité.

Fibreuse : elles se présentent sous forme de briques creuses allongées via un arrangement cristallin leur conférant alors une grande surface spécifique et de grandes qualités absorbantes [5].

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux [6]. Ce minéral répandu et bon marché permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques, thermiques, barrière ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence et ce, relativement aux matériaux originaux. Des taux de charges faibles de l'ordre de 1-5% en poids par rapport à la matrice de base sont suffisants pour accéder aux performances souhaitées [7]. L'amélioration des propriétés des nanocomposites polymère-argile s'explique par le haut facteur de forme des argiles ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées [8]. L'argile par sa structure bidimensionnelle expansible, est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques. Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour l'élaboration de nanocomposites... [7].

L'émergence des nanomatériaux lors des deux dernières décennies a ouvert la voie à une révolution, en particulier lors de la découverte des propriétés uniques du graphène en 2004. Le graphène a été présenté comme le « matériau du futur » ou le « matériau miracle ». Grace à ses nombreuses très bonnes caractéristiques (conducteur d'électricité et de chaleur, transparent, résistant aux contraintes mécanique, finesse, légèreté, etc.), une multitude d'applications innovantes ont été imaginées pour répondre aux attentes du marché [1]. Une

combinaison unique d'excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques rend le graphène un renfort multifonctionnel pour les polymères [4].

Cependant, l'utilisation de ce type de charge pour le développement de nouveaux matériaux plus performants peut être limitée par la tendance des feuillets de graphites à s'agglomérer, empêchant leur bonne dispersion dans les matrices polymères. Par conséquent, plusieurs études académiques ont été menées pour augmenter sa compatibilité avec les matrices polymères car les propriétés des nanocomposites résultants dépendent fortement de l'état de dispersion et de l'adhésion interfaciale entre la charge et les chaînes macromoléculaires de la matrice.

L'obtention d'un bon niveau de dispersion des nanocharges graphitiques dans les matrices polymères est atteinte par la modification du polymère, la synthèse des agents de couplages et/ou la fonctionnalisation des nanofeuillets de graphène.

Pour répondre aux exigences de l'industrie et des procédés membranaires, différentes techniques ont été utilisées dans la préparation des membranes à partir des différents matériaux avec différentes morphologies et caractéristiques physiques. On peut citer l'agglomération, irradiation-corrosion, étirement et l'inversion de phase. Ce dernier procédé, l'inversion de phase, est le plus utilisé pour la préparation des membranes polymériques [9].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de membranes à base de chitosane par voie solvant, en absence et en présence de nanocharges telles que la cloisite 30B (C30B) et le graphène fonctionnalisé époxy (GFE).

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre divisé en trois parties, la première partie présente d'une part quelques généralités sur les biopolymères et en d'autre part une étude détaillée sur le chitosane, structure, propriétés et applications ; la deuxième étape est portée sur l'étude des nanocharges argileuses et graphiques ; la troisième partie parle sur les nanocomposites polymère/argile.

Le deuxième chapitre présente quelques généralités sur les membranes, méthodes de préparation, types et les différentes structures des membranes.

Le troisième chapitre est consacré aux produits utilisés, méthodes expérimentales de Préparations des membranes CS/GFE et CS/C30B, et les différentes techniques de caractérisations employées.

Le quatrième chapitre illustre les résultats obtenus, suivi des interprétations et discussions.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire

Références bibliographique

- [1] **BARÈS Hugo**, (2015) «fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire», thèse de doctorat, université de bordeaux,
- [2] **Ben Dhieb Fatma** , (2014), « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane », mémoire maîtrise en génie chimique, université Laval Québec canada.
- [3] **MOKRANI Nadir**, (2013), «préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane », Mémoire de Magister, université M'hamed bougara-Boumerdes.
- [4] **El Achaby Mounir**, (2012), « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques», Université Mohammed V-AGDAL, Faculté des sciences de Rabat, Maroc.
- [5] **ENNAJIH Hamid**, (2014), « Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits », thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Faculté des sciences de Rabat, Maroc.
- [6] **H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. J**, (2011), « Applied Polymer Science ». 120, 1431-1438.
- [7] **BENBAYER Chahinez**, (2014), « nanocomposites a base d'argile et de surfactants Polymerisables (surfmers) synthese et proprietes », thèse de doctorat, université d'Oran es-senia.
- [8] **A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson**,(2007), « Polymère », 48, 1490-1499.
- [9] **BEY Said**, (2011), «Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application», Thèse de Doctorat, Université A. Mira- Bejaia.

Chapitre I

Nanocomposites à matrice Chitosane

Chapitre I

Nanocomposites à matrice chitosane

I. Introduction

Au cours de la dernière décennie, une attention considérable a été portée aux polymères biodégradables et biosourcés. La production mondiale des polymères biodégradables est en croissance depuis 1990 [1]. Cette nouvelle classe de polymères est capable de se dégrader après utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en dioxyde de carbone atmosphérique. De plus, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques [2].

Pour répondre à des cahiers de charge industriels, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées. Ces améliorations peuvent être obtenues en incorporant à ces matrices biodégradables des nanocharges telles que des argiles lamellaires (montmorillonites organophiles), de graphène... etc.

I.1 Généralités sur les biopolymères

Selon l'UIPAC, les biopolymères se définissent comme étant des bio macromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [3].

Il est très important de différencier un biopolymère ou polymère biosourcé qui est issu de ressources renouvelables et un polymère biodégradable qui peut être issue d'origine pétrochimique pouvant être biodégradé [4].

I.1.1 Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition (**figure I.1**).

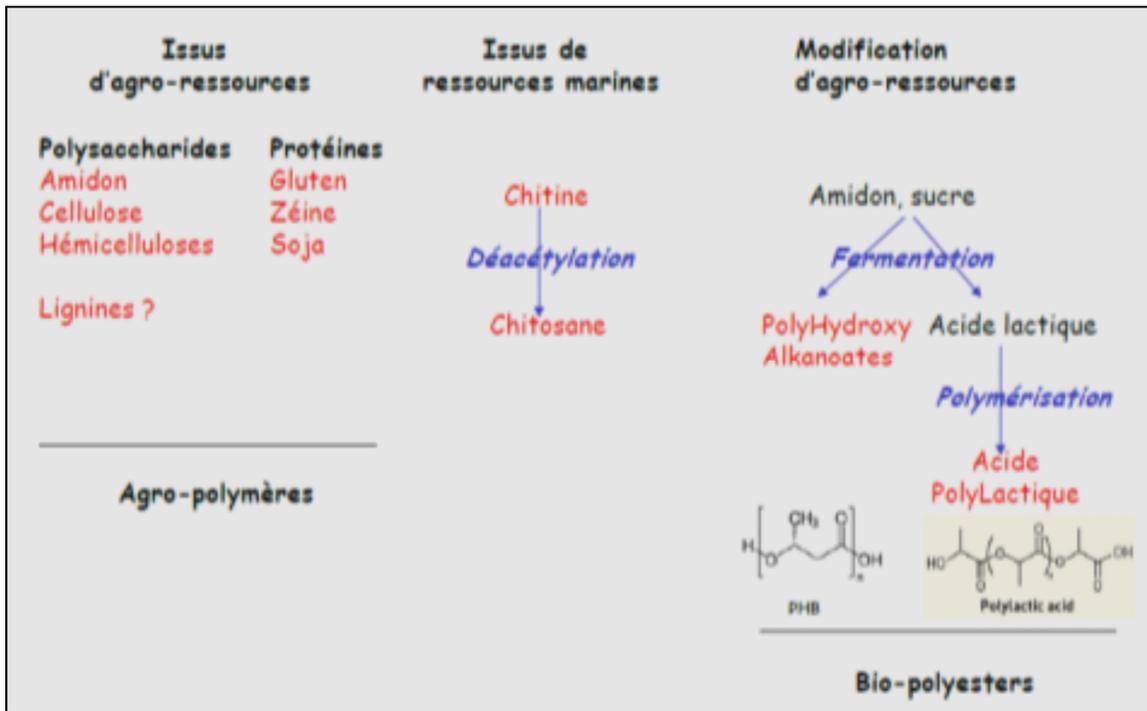


Figure I.1: Classification des biopolymères [5].

I.1.1.1 Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles [6]. Tels que la polycaprolactone (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [2].

I.1.1.2 Biopolymères synthétique non issus de la pétrochimie

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique. Ils sont mêmes obtenus par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple) [6].

I.1.1.3 Biopolymères d'origine bactérienne

Ils sont issus de la fermentation microbienne. Parmi ces biopolymères, on peut citer le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)[6].

I.1.1.4 Biopolymères issus de la biomasse

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et microorganismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la lignine, le chitosane (chitine des crustacées) constituent la famille la plus importante. Une autre famille, constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine) et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine), figure dans cette catégorie [6].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés sur l'un des matériaux de la famille des polysaccharides, qui est le chitosane.

I.2 Chitine et chitosane

I.2.1 Définition et structure

La découverte de la chitine date du 18^{ème} siècle, mais ce n'est que dans les années 70 que ce produit suscite un réel intérêt [7]. C'est un polymère naturel le plus répandu sur terre après la cellulose [8]. Il s'agit d'un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétylglucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques de type β (1-4). Ce polymère possède une structure cristalline et constitue un réseau de fibres organisées [9]. Sa structure est présentée sur la **Figure I. 2**.

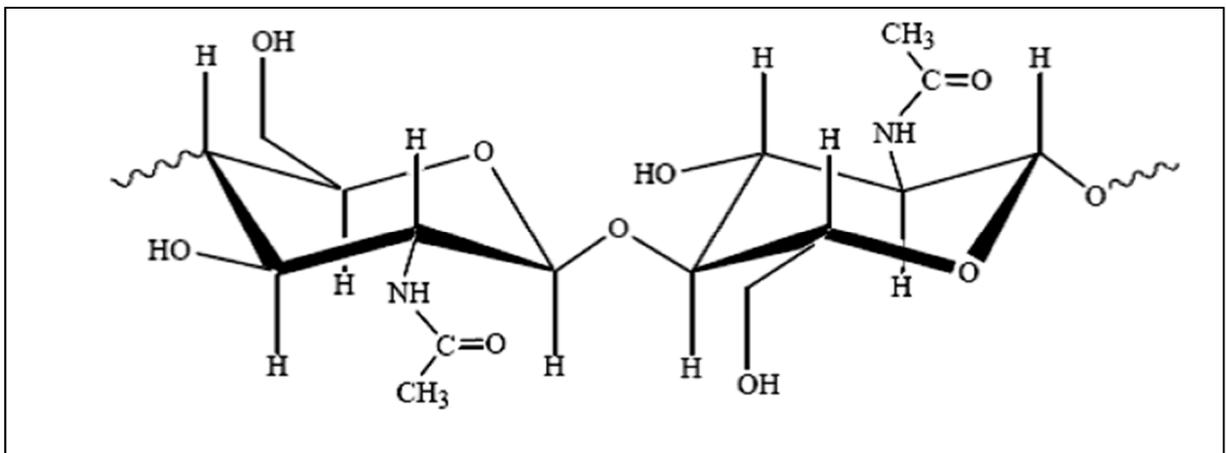


Figure I.2: Structure chimique de la chitine [9].

La chitine est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des crustacés [10]. Elle est présente également dans l'exosquelette des insectes, dans le règne végétal, dans la paroi de la plus part des champignons et certaines algues chlorophycées (levures et bactéries) [9].

Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans certains champignons, les zygomycètes et dans la paroi abdominale des reines de termites [11]. Il est généralement obtenu par désacétylation chimique en milieu alcaline ou enzymatique de la chitine [8]. Cette dernière subit une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une dépolymérisation par la soude ou la potasse et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant [12].

Le chitosane peut être décrit comme étant un copolymère linéaire flexible formé d'unités β (1-4) de N-acétyl D-glucosamine et de D-glucosamine. Le chitosane a trois types de groupement fonctionnels réactifs : les groupements amines sur le carbone C (2), les groupements hydroxyles primaires et secondaires sur le C (3) et le C (6) [13]. Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés intéressantes très différentes de celles de la chitine. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement [11]. La structure chimique du chitosane est présentée dans la **Figure I.3**.

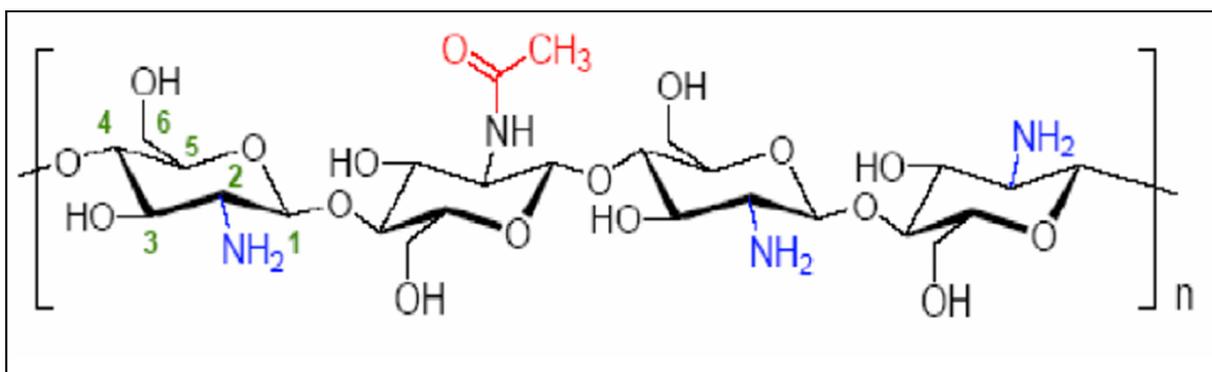


Figure I.3 : Structure chimique du chitosane [13].

I.2.2 Préparation du chitosane

La production du chitosane se fait par la désacétylation de la chitine traitée qui est l'étape la plus délicate. Elle nécessite la substitution des groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaîne du polymère [14]. Une des méthodes les plus utilisées consiste à désacétyler la chitine dans une solution concentrée de NaOH (jusqu'à 50% en masse) sous atmosphère inerte pendant quelques heures à 110°C. Le chitosane obtenu est ensuite lavé avec de l'eau à 80°C jusqu'à pH neutre puis séché. Cette réaction peut être réalisée plusieurs fois de suite afin d'obtenir un DD proche de 100% [15].

I.2.3 caractéristique de la chitosane

I.2.3.1 Degré d'acétylation

La principale différence entre la chitine et le chitosane réside dans le degré d'acétylation (DA) ou le degré de désacétylation (DD) [16]. Le DA représente la fraction d'unités *N*-acétyle-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités sucrées. Selon la valeur du degré d'acétylation du composé, on parlera soit de la chitine (DA > 50 %), soit du chitosane (DA < 50 %) [17].

Le DA est un paramètre fondamental qui a une forte influence sur les propriétés du matériau à l'échelle moléculaire et en solution, comme la solubilité, la viscosité et la flexibilité des chaînes [18]. De nombreuses techniques ont été mises au point pour mesurer le DA du chitosane à savoir, le titrage potentiométrique ou (volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet (UV-VIS), l'analyse élémentaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [13].

I.2.3.2 Masse molaire

La masse molaire en masse ou en nombre joue un rôle important dans la solubilisation et la viscosité des solutions de chitosane. La valeur de la masse moléculaire d'un chitosane dépend fortement du procédé de fabrication car celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production.

Les chaînes de chitosane ont des masses allant de 100 à 1000 kDa, dont le choix doit être adapté à l'application pour avoir un résultat optimal [11]. En effet, la masse moléculaire affecte la solubilité du chitosane et ses propriétés rhéologiques, notamment sa viscosité [18].

I.2.3.3 Viscosité

La viscosité du chitosane dépend essentiellement de la concentration, de sa masse molaire, de sa température ainsi que de son DD. Plus il est désacétylé, plus il y a des groupements amine libres et plus il est soluble, et plus sa viscosité est importante [14].

I.2.3.4 Solubilité

Le chitosane est une base forte soluble dans des solutions acides grâce à la protonation de ces fonctions amines. Cependant, elle est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses. Sa solubilité dépend de son degré de désacétylation [14].

I.3 Les grades de chitosane

L'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane permettent d'obtenir différents grades de ce hétéropolysaccharide (**Tableau I.1**) : le grade pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, technique.

Les grades de chitosane pharmaceutique et cosmétique ont un DD supérieur à 90 %. Une haute pureté est requise pour entrer dans la préparation de crèmes ou médicaments. C'est la raison pour laquelle le chitosane utilisé, pour ce grade, est issu de champignons ou d'insectes. Le grade alimentaire possède un DD entre 85 et 90 %. Une grande pureté du produit est également requise, car ce polysaccharide peut entrer dans la composition de produits alimentaires ou être utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire. Le grade technique du chitosane possède un DD entre 70 % et 90 %.

Tableau I.1 : Liste des différents grades de chitosane.

Origine de la chitine	Grades de chitosane	Degré de désacétylation	Viscosité (cP.s)
Champignon	Cosmétique	85% - 92%	10 - 100
Champignon	Pharmaceutique	90% - 95%	-
Arthropodes	Alimentaire	85% - 92%	-
Arthropodes, Céphalopodes	Technique	80% - 92%	50-250
		75% - 85%	200 - 750
		75% - 83%	700 - 2100

Les principaux producteurs de chitine et de chitosane sont, dans l'ordre, le Japon, l'Inde, les Etats-Unis et l'Europe. Le Japon reste leader dans la production, la commercialisation et la consommation. La production mondiale de chitine est estimée entre 2 000 et 3 000 t.an⁻¹ dont 60 à 70 % sert à la production de chitosane. Au Japon, on peut trouver plusieurs produits alimentaires enrichis en chitosane (nouilles, pâtes de soja). Aux Etats-Unis, le chitosane n'est autorisé que comme complément alimentaire pour réguler la flore intestinale et favoriser l'élimination du cholestérol. Le prix de vente du chitosane varie entre 20 et 10 000 euros le kilogramme en fonction de ses caractéristiques (**Tableau I.2**).

Tableau I.2: Liste des entreprises qui vendent des lots de chitosane [44].

Entreprises	Pays	Caractéristiques
Sigma aldrich	Etats-Unis	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Haute pureté Masse molaire : 60 KDa – 1000 KDa DD : > 85%
TCI Europe	Europe, Etats-Unis, Asie	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Masse molaire : 60 KDa – 800 KDa DD : > 75%
Chitosanelab	France	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Masse molaire : 60 KDa – 1000 KDa DD : > 99%
Glentham Life Sciences	Angleterre	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Masse molaire : 30 KDa – 1800 KDa DD : > 90%

I.4 Propriétés et application du chitosane

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ces propriétés physico-chimiques et biologiques. Il est entre autres non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, son coût de fabrication est peu élevé. Le **Tableau I.3** présente quelques propriétés et les différents champs d'application du chitosane.

Tableau I.3 : Quelques propriétés et applications du chitosane [19].

Champ d'application	Application	Propriétés
Pharmacie	Encapsulation de médicaments	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs (enzyme, médicament)
Clinique	Membrane de dialyse, pansements	Rétention d'eau, d'ions, stimulation de la régénération des tissus,
Cosmétiques	Crème, shampooing, démêlant	Rétention de l'humidité, anti-électrostatique, surfactant
Industrie agro-alimentaire	Purées de fruits, de légume ou de viande	Formation de film, épaississant
Traitement des eaux	Agent flocculant de cation	Polyélectrolytes ; chélation de métaux

Les propriétés particulières du chitosane sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbone 2. Elles sont de deux types:

- A PH acide, où il est soluble, le chitosane porte de nombreuses charges positives. Il est donc un bon agent de floculation et un bon agent de coagulation. Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (par exemple acides gras, protéines ...) et former ainsi des complexes polyanion-polycation. Cette propriété lui ouvre de multiples applications notamment en dermo-cosmétologie : elle permet d'interagir de façon très intime avec les kératines de la peau et ainsi former un film à la surface de celle-ci.
- à PH basique (> 6,5), le chitosane perd ses charges positives et le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds. Il est donc utilisé pour la purification des eaux, par exemple pour la récupération de métaux dans les effluents industriels [3].

I.5 Nanocharges

Il existe deux grandes familles de nanocharges, les nanocharges organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques,

électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Concernant celles dites inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles ou les silices. Cependant, les plus utilisées actuellement sont les argiles comme la montmorillonite [20].

I.5.1 Renforts argileux

I.5.1.1 Définition d'une argile

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'applications. Ils appartenant à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates) [21] dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets infinis, bidimensionnels. Ces feuilles ou lamelles sont composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre [22].

I.5.1.2 Classification des minéraux argileux

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches tétraédriques (T), Octaédrique (O).

- Minéraux de type **1 :1 (T : O)** ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdre. L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1Å (**Figure I.4**). Ce type correspond aux groupes de la kaolinite [23].

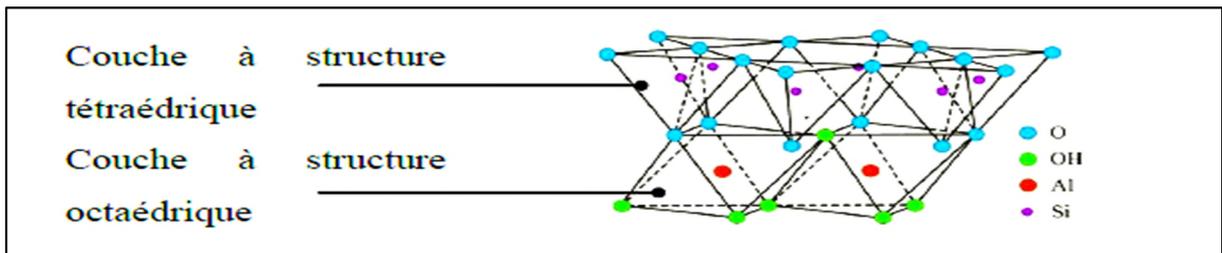


Figure I.4: Structure cristallographique des Kaolinites [24].

- Minéraux de type **2 :1 (T : O : T)** ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'inter-feuillet (**Figure I.5**). Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas [23].

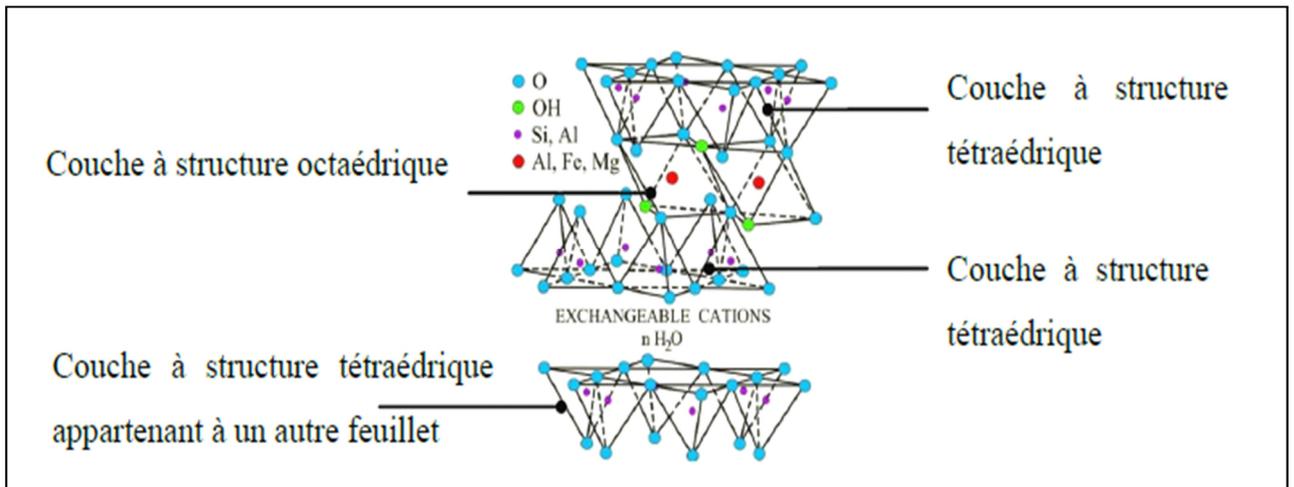


Figure I.5 : Structure cristallographique d'un Smectites [24].

- Minéraux de type **2 : 1 : 1 (T : O : T : O)** ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter-feuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; ce type correspond au group de chlorite [25].

I.5.1.3 Montmorillonite

I.5.1.3.1 Historique

Le terme montmorillonite a été donné pour la première fois par **Damour et Seletat** en 1847 pour rappeler le nom de la montagne Mont morillon près de vienne en France. La dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de **Ford Benton** dans le Wyoming (USA), dénommé par le géologue **W. Cwight** en 1889 [26].

I.5.1.3.2 Définition

La montmorillonite (MMT) présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre Al_2O_3 (couche octaédrique) située entre deux couches de tétraèdres SiO_2 (couches tétraédriques). Les particules de la MMT possèdent une structure lamellaire ayant une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur qui varie entre 30 nm jusqu'à plusieurs microns. Ces caractéristiques intrinsèques leur confèrent un facteur de forme très élevé ce qui rend l'utilisation de cette nanocharge très intéressante. Dans le cas des argiles ou plus particulièrement les montmorillonites, ce facteur est compris entre 300 et 1500.

Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des

ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Les feuillets de la montmorillonite sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d , régie par les forces de Van der Waals. Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante qui peut atteindre une valeur de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [26].

I.5.1.3.3 Microstructure

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs (Na^+) et les feuillets. Elle fait généralement entre 8 et 10 nm d'épaisseur. La localisation des charges au sein du feuillet empêche deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement en zigzag des feuillets à l'intérieur de la particule primaire. La particule présente donc un désordre dans le plan (x,y) mais les feuillets sont tous perpendiculaires à une même direction (z).

Le niveau supérieur d'organisation est appelé agrégat. C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à $10 \mu\text{m}$ [27]. Cette structure multi échelle développe différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption se fait à plusieurs niveaux par hydratation des ions compensateurs, mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités inter particulaires et inter-agrégats (Figure I.6) [23].

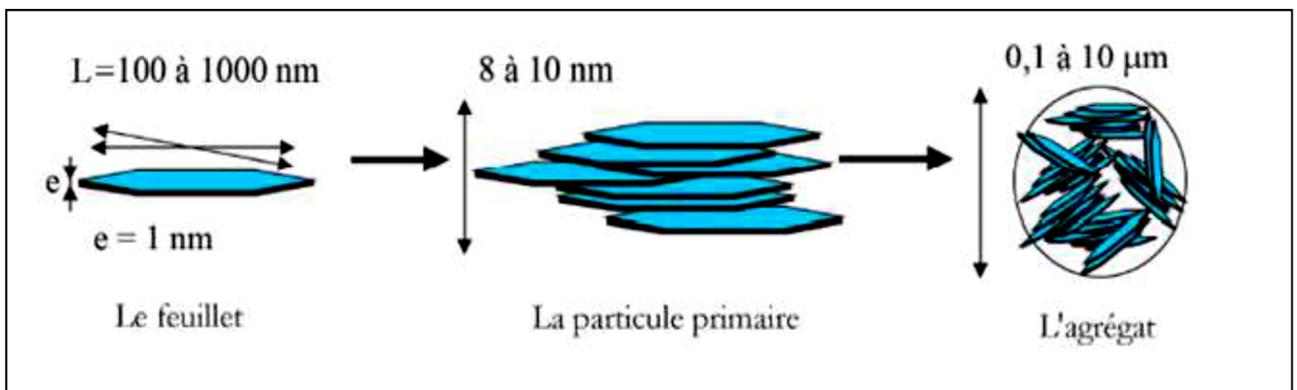


Figure I.6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [28].

I.5.1.3.4 Caractéristiques physiques de la montmorillonite

a) Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100

grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [28].

Généralement, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 7 et 160 meq/100g [29].

b) Surface spécifique

La méthode de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates repose sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaire [30].

Le cation le plus utilisé est le bleu de méthylène car, il permet de recouvrir toute la surface des feuillets chargé négativement (**Figure I.7**).

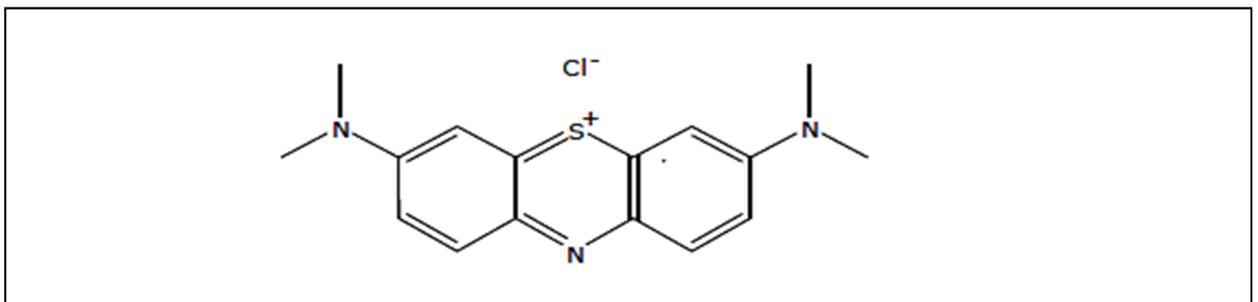


Figure I.7 : Structure chimique du bleu de méthylène [31].

c) Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement d'argile sera important car leur forte hydratabilité permet la diminution des forces attractives entre feuillets [31].

Le gonflement de la montmorillonite se décompose en deux phases :

1. Gonflement cristallin

Appelé également gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Cet effet est directement lié au nombre de couches d'eau absorbée entre les feuillets de la montmorillonite. Il est intéressant de rappeler qu'une argile séchée à une température de 105°C présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [32].

2. Gonflement macroscopique ou libre

Dans ce second type, la distance interfoliaire est d'environ 100Å. Contrairement au gonflement cristallin, l'eau s'insère également dans les pores inter particulaires et inter-agrégats [32].

I.5.1.3.5 Modification de la montmorillonite

a) Echange cationique

La modification de surface de la montmorillonite par échange cationique consiste à remplacer les cations compensateurs (Na^+) situés entre les feuillets de la montmorillonite par des cations organiques porteurs d'une ou plusieurs chaînes alkyles hydrophobes afin d'augmenter la distance interfoliaire et ainsi initier l'exfoliation.

Les cations les plus utilisés sont les ions alkylammonium qui, par leur insertion entre les feuillets, confèrent à l'argile un caractère organophile. L'échange s'effectue dans un milieu aqueux pour aider davantage, grâce au gonflement des feuillets de silicates, l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires (**Figure I.8**).

Le rôle des ions alkyl ammoniums est de diminuer l'énergie de surface de la charge inorganique pour la rendre compatible avec la matrice polymère et ainsi améliorer le mouillage entre le polymère et l'argile [33].

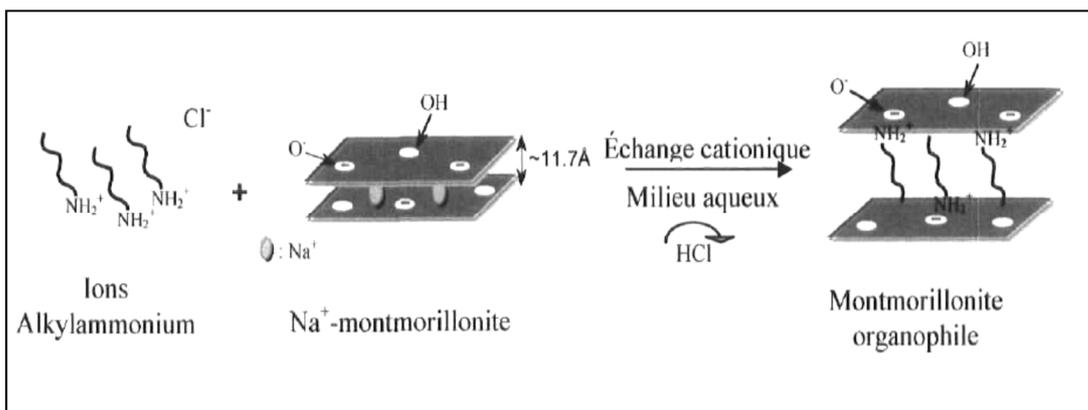


Figure I.8 : Schéma représentatif du processus d'échange cationiques entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium [34].

I.5.2 Renforts graphitiques

I.5.2.1 Définition du graphène

Depuis 2010, le graphène intéresse de plus en plus le monde industriel. Ce matériau n'est en fait rien d'autre que du carbone pur, une substance très abondante dans la nature. Pourtant, d'après de nombreux chercheurs, ses propriétés sont si remarquables, qu'il pourrait devenir le plastique du 21^e siècle [35].

Le graphène est l'un des allotropes du carbone, comme les nanotubes de carbone, les fullerènes ou le diamant. Il se présente sous la forme d'une monocouche à deux dimensions de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone en configuration sp^2 et forment une structure en nid d'abeilles (**Figure 1.9**) [36].

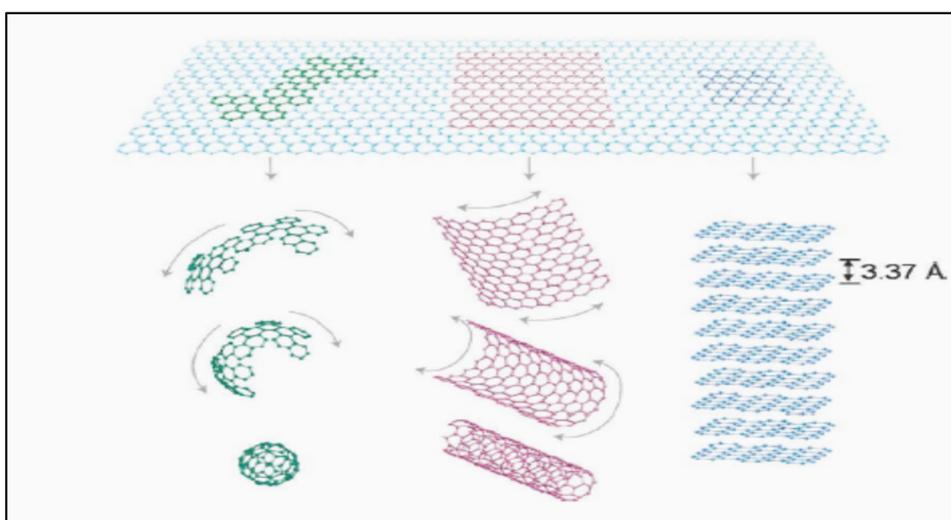


Figure 1.9 : Structure en nid d'abeilles du graphène. Allotropes du carbone fullerène (à gauche), nanotube de carbone (au centre) et le graphène (à droite) [37].

Pour distinguer le graphène du graphite qui est une source minérale du graphène, il est considéré dans la littérature qu'au-delà de dix feuillets superposés, l'objet observé correspond à du graphite. La distance entre deux feuillets de graphène est de 3,4 Å [38].

Cette structure confère au graphène des propriétés très intéressantes, comme une haute mobilité électronique à température ambiante, ainsi que des propriétés thermiques et mécaniques supérieures [39]. Grâce à sa structure bidimensionnelle, les électrons se déplacent sur le graphène à une vitesse de 1000 Km/s, soit 30 fois plus que dans le silicium. Il est aussi très résistant (200 fois plus que l'acier) et très léger (6 fois plus que l'acier). L'ajout de graphène dans un polymère augmente la dureté et la stabilité thermique de celui-ci. Ces propriétés remarquables ont permis son utilisation dans plusieurs domaines : biocapteurs, stockage de l'énergie et sa conversion, cellules solaires, catalyseurs, composants électroniques rapide (transistors rapides), etc... [40].

Les attentes autour de ce matériau peuvent être expliquées par ses propriétés exceptionnelles :

- Il n'est constitué que d'une seule couche d'atome dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain.
- Il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger (0,77 milligrammes au mètre carré).
- Il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour car il possède un module d'Young voisin de ~1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [41].
- Son module d'élasticité est élevé de l'ordre de ~0,25 TPa [42].
- Il a une grande conductivité thermique ~5000 W.m.K [43]. Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre est de 400 W.m.K.
- Sa surface spécifique théorique est de ~2630 m²/g [44].
- Il a une imperméabilité aux gaz standards, dont l'hélium [45].
- Sa conductivité électrique est de ~2 000 000 cm².V.s soit 200 S.m.C² [46].
- Son point de fusion est supérieur à 3000 degrés Celsius [47].

Il faut noter que la qualité du graphène varie en fonction de sa méthode de préparation ainsi que de la présence de défauts résiduels dans sa structure peut modifier ses propriétés intrinsèques [48].

Ces excellentes propriétés indiquent le fort potentiel de graphène pour améliorer des propriétés physico-chimiques de polymères dans le domaine de nanocomposites. Dû au grand intérêt généré par les propriétés exceptionnelles de feuillets de graphène et le développement

de nouvelles méthodes pour leur production, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène et ses applications [49].

I.5.2.2 Méthodes de synthèse du graphène

A l'heure actuelle, plusieurs méthodes ont été développées pour la production du graphène soit sous forme de feuillet individuel supporté par un substrat où sous forme des nanofeuillets de graphène en grande quantité (poudre de graphène). C'est cette dernière voie qui est souhaitable pour les applications dans le domaine de nanocomposites polymères. Ces méthodes se divisent en deux catégories : l'approche descendante et l'approche ascendante "*top down et bottom up*". L'approche descendante implique la formation du graphène à partir de la séparation des feuillets de graphite notamment en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique ainsi que chimique. La formation du graphène par l'approche Ascendante "*bottomup*" contrairement au *top down* se produit par la formation d'un Réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée. Des techniques comme l'épitaxie et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont utilisées. La figure ci-dessous résume schématiquement ces différentes techniques [50].

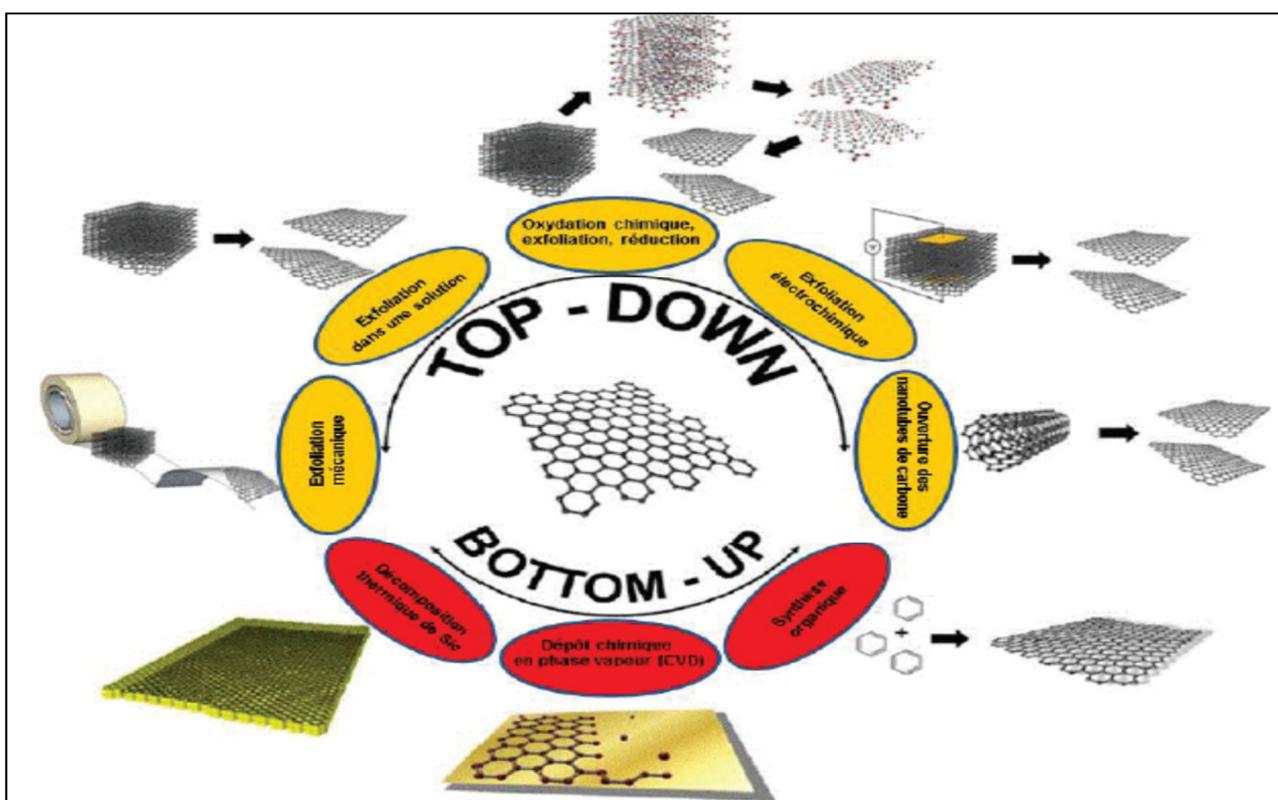


Figure I.10 : Différentes voies d'obtention du graphène [51].

Parmi les techniques d'obtention du graphène les plus utilisées, on peut citer le clivage micromécanique [52], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [53,54], la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [55], l'ouverture de nanotubes de carbone [56] et la réduction des feuillets de graphite oxydé [57].

I.6 Matériaux nanocomposites

I.6.1 Définition

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul.

On appelle nanocomposite un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est de dimension nanométrique, dont la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [58].

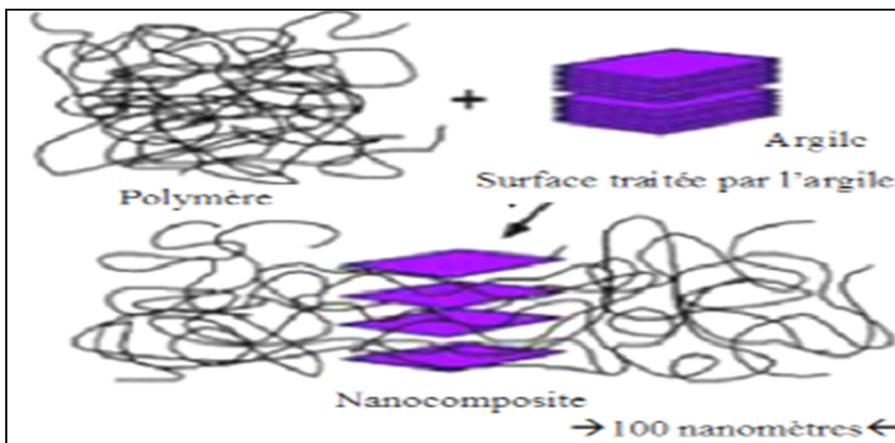


Figure I.11 : Structure d'un nanocomposite [59].

I.6.2 Morphologie des nanocomposites

Plusieurs morphologies peuvent être générées après introduction de charge lamellaire dans une matrice polymérique. En effet, les propriétés des matériaux nanocomposites sont également dépendantes de l'organisation des feuillets dans le volume de la matrice suivant trois types de structures différentes [60].

➤ Microcomposites (nanocomposites conventionnels)

Lorsque la distance entre feuillets d'argiles n'augmente pas, les feuillets ne sont donc pas gonflés par le polymère, on parle donc de structure de microcomposites (**Figure I.12**). Cette microstructure est mise en évidence par la conservation de la distance interfoliaire initiale de la montmorillonite par diffraction des rayons X et par la présence de paquets de feuillets très

denses observés par microscopie électronique à transmission ou même à balayage. Le matériau présente alors deux phases distincts, une phase organique, le polymère et une phase inorganique, les nanocharges [60].

➤ **Nanocomposite intercalés**

Cette structure est obtenue par l'insertion des chaînes polymères au sein d'argiles de type smectite (montmorillonite, hectorite,...) présentant une structure naturelle d'empilement de feuillets d'aluminosilicate (**Figure I.12**) [61].

➤ **Nanocomposites exfoliés**

A l'autre extrémité (**Figure I.12**), on observe une structure exfoliée, caractérisée par une dispersion uniforme à l'échelle nanoscopique de chaque particule au sein du polymère. Cette structure semble être obtenue lorsqu'un nombre suffisant de chaînes polymères peuvent s'insérer entre les feuillets d'aluminosilicates et dès lors rompre les interactions d'origine électrostatique [61].

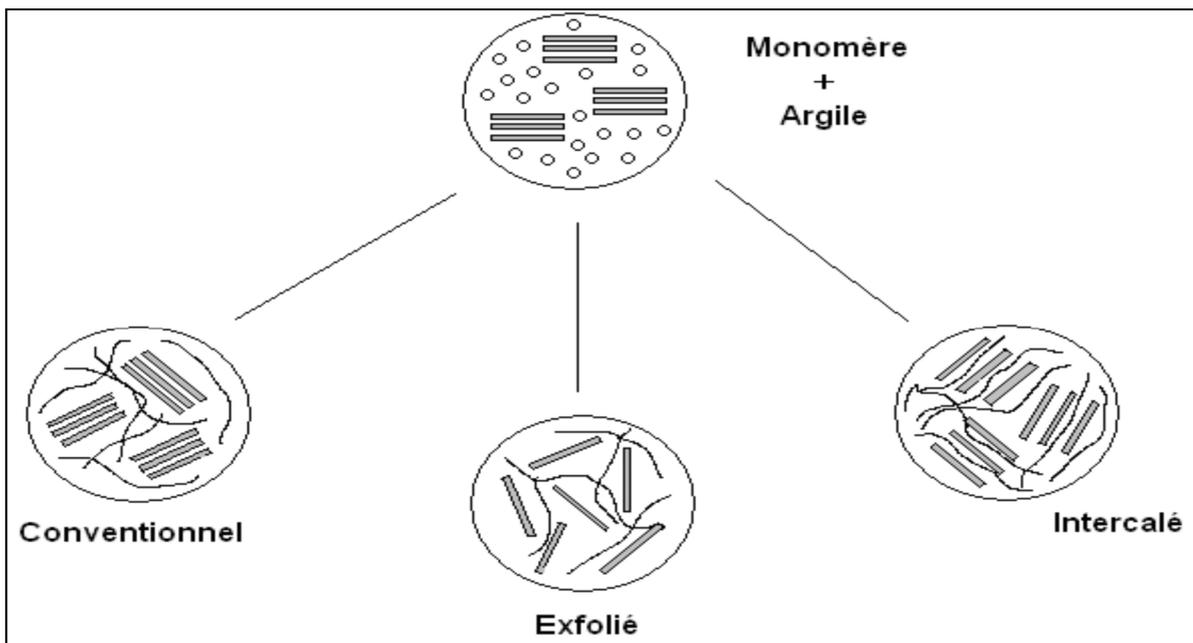


Figure I.12 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile [62].

I.6.3 Propriétés des nanocomposites

La présence des nanocharges dans une matrice polymère permet d'améliorer différentes propriétés du polymère telles que la résistance à l'impact, la perméabilité à divers gaz, la stabilité du polymère...etc [63].

I.6.3.1 Propriétés thermiques

L'ajout d'argile lamellaire et du graphène à une matrice polymère présente une amélioration remarquable de la stabilité thermique. Les nanocomposites jouent le rôle d'isolant thermique grâce aux feuillets qui agissent comme des barrières au flux de chaleur. Et les améliorations de la température de dégradation ont été attribuées à l'effet barrière à l'oxygène nécessaire à la dégradation [30].

I.6.3.2 Propriétés mécaniques

Les matériaux nanocomposites à matrices polymères renforcés par les argiles et le graphène présentent de bonnes propriétés mécaniques par rapport aux composites conventionnels. En effet, les argiles et le graphène ont des propriétés de renforcement et agissent sur diverses propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction (module d'Young) et à la flexion [64].

I.6.3.3 Propriétés barrières

L'introduction des nanofeuillets d'argile et du graphène finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si la nanocharge est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée (Figure I.13).

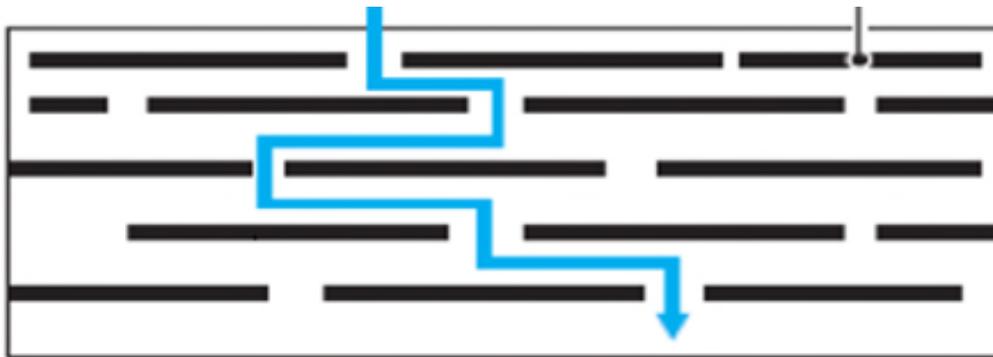


Figure I.13 : Modèle de chemin de diffusion des à travers un nanocomposite chargé d'argile [65].

I.6.4 Mise en œuvre des matériaux nanocomposites

Il y a essentiellement trois voies d'élaboration possibles pour synthétiser des nanocomposites à matrice polymère : polymérisation in-situ, mélange en solution et mélange à l'état fondu.

I.6.4.1 Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ (**Figure I.14**) est la première méthode utilisée pour élaborer des polymères nanocomposites. Elle est très appropriée pour les polymères non solubles ou ayant une solubilité basse. L'exfoliation des feuillets dépend de l'aptitude de la nanocharge au gonflement/dispersion et de la vitesse de diffusion des monomères dans l'espace interfoliaire [25].

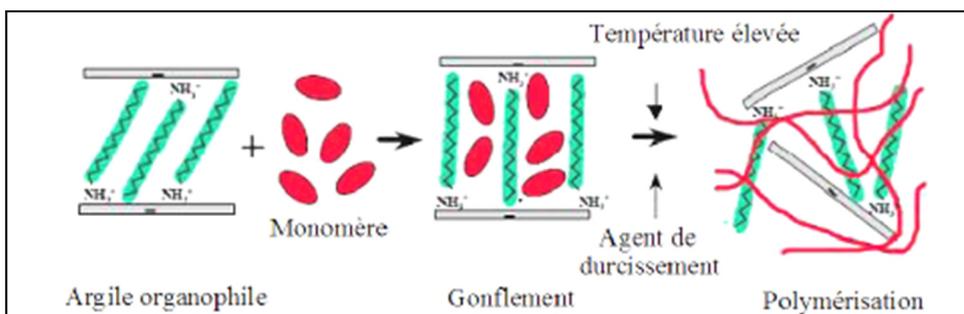


Figure I.14 : structure d'un nanocomposite par polymérisation in-situ [59].

I.6.4.2 Mélange en solution

Cette méthode de préparation consiste à mélanger le polymère et la charge dans un solvant commun organique polaire, dans lequel le polymère est soluble pour ensuite l'éliminer (**Figure I.15**) [66].

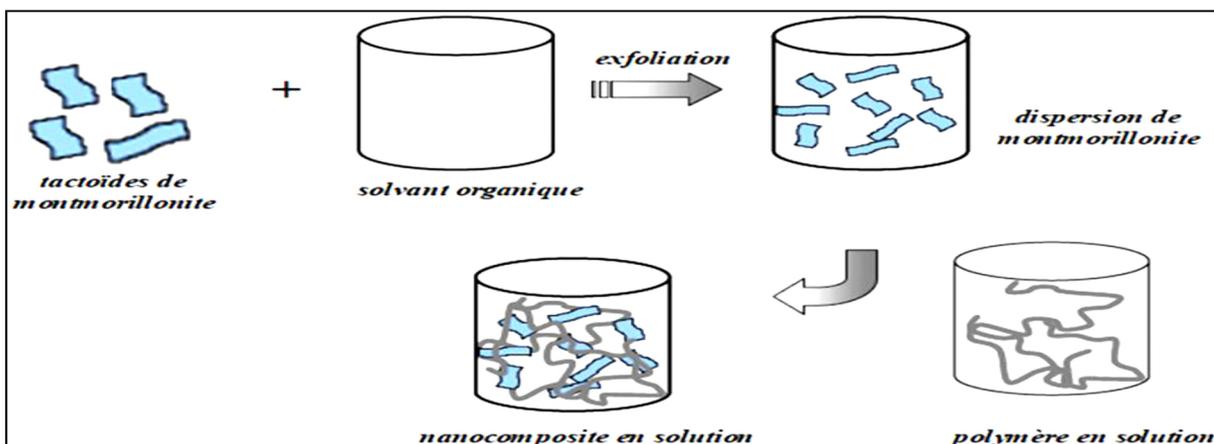


Figure I.15 : structure d'un nanocomposite par mélange en solution [67].

D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant, ce qui favorise la formation du nanocomposite. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée [68].

I.6.4.3 Mélange à l'état fondu

Dans ce procédé, le nanocomposite est obtenu en malaxant les feuillets de la nanocharge avec le polymère, à l'état fondu et à une température qui permet la fusion totale du polymère. Grâce au cisaillement thermoplastique, les chaînes macromoléculaires du polymère sont intercalées entre les feuillets de la nanocharge (**Figure I.16**).

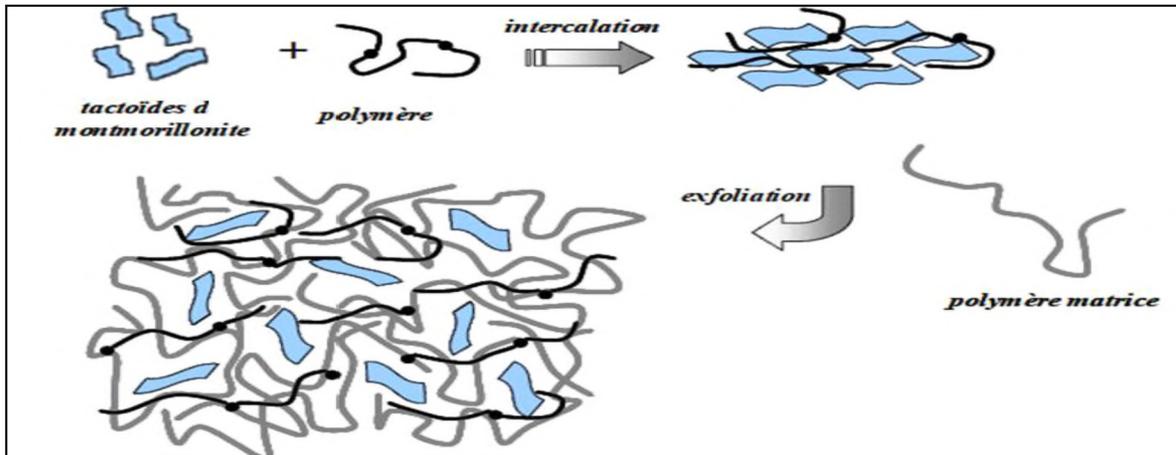


Figure I.16 : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu [68].

Cette technique possède de grands avantages par rapport aux autres, puisque ce procédé se fait en absence de solvant organique et en utilisant les techniques industrielles usuelles telles que l'extrusion, le moulage et injection [69].

I.6.5 Applications des nanocomposites

Les matériaux nanocomposites sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, de la biotechnologie, de l'électronique, d'énergie, de la médecine et en industrie optique. Le **Tableau I.2** résume quelques applications possibles pour cette classe émergente.

Tableau I.2 : Quelques applications des nanocomposites lamellaires [70].

Domaine	Applications
Aérospatial	Panneaux ignifuges, composantes haute performances.
Automobile	Réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs.
Construction	Sections d'édifices, panneaux structurels. [
Électronique et électronique	Composants électriques, cartes de circuits électroniques.
Emballage alimentaire	Contenants, pellicules
Sports et loisirs	Balles de tennis, Wilson à double noyau.

Références bibliographiques

- [1] **ZEMBOUAI Idriss**, (2014), «Étude de mélange biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA) » Thèse doctorat en cotutelle, de l'université de A.MIRA-Bejaia (Algérie) et de Bretagne Sud (France).
- [2] **ISSAADI Kahina**, (2015), «Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge» Thèse doctorat en cotutelle, de l'université de A.MIRA-Bejaia (Algérie) et de l'université Bretagne Sud (France).
- [3] **MOKRANI Nadir**, (2013), «Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane» Mémoire de magister, de l'université M'hamed Bougara-Boumerdes (Algérie).
- [4] **BOUDJEMA Hayet Latifa**, (2016), «Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables», Thèse de doctorat, de l'université d'Oran 2.
- [5] **ELKOUN Said**, (2017), «Introduction aux biopolymères microstructure, cristallisation et propriétés», Université Sherbrooke.
- [6] **Pierre Celestin Belibi**, (2013), « Élaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tridimensionnelles » Thèse doctorat en cotutelle, de l'université de Yaoundé I et de l'université de Haute- Alsace.
- [7] **O. Truong, R. Hausler, F. Monette, P. Niquette**, (2007), «Valorisation des résidus industriels de pêches pour la transformation de chitosane par technique hydrothermo-chimique », Revue des sciences d'eau.
- [8] **DUPONT, C**, (2008), «Propriétés anticorrosives du chitosane et du N-(2-carboxylate) benzoyl chitosane de sodium pour la protection du fer » Université Laval Québec.
- [9] **DJELAD Amel**, (2011), «Préparation des matériaux composites chitosane-zeolithes. Application dans l'adsorption du cuivre», thèse doctorat, Université d'Oran.
- [10] **G. Crini, Pierre-Marie. B, É. Guibal**, « Chitine et chitosane du polymère à l'application» Presses Universitaire de Franche-Comté.

[11] **BENBETTAIEB Naserddine**,(2015), «Influence de traitement de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosane encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisation physico-chimiques et application» Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Bourgogne et l'université de carthage.

[12] **ZEMMOURI Hassiba**, (2008),«Le chitosane... est-il la molécule du siècle» N°14.

[13] **BADAoui Fouzia**, (2012), «Comportement rhéologique de solution de biopolymères. Application au chitosane, au poly(vinyle alcool) et à leurs mélanges» Magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes.

[14] **LANSARI Iman**, (2017), «Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane» Mémoire, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

[15] **Pei Lian MA**,(2010), «Formation et caractérisation physico-chimique des complexes ADN/Chitosane pour la thérapie génétique» Thèse de Doctorat, Université de Montréal.

[16] **MARCHAND Catherine**, (2010), «étude de l'implant chitosane glycérol-phosphate/sang avec/sans facteurs de coagulation sur la préparation du cartilage articulaire et l'os sous-chondral» Thèse Doctorat, université de Montréal.

[17] **Leila N. Hassani, Frédéric Hendra et Kawthar Bouchemal**, (2012), « Les polysaccharides amphiphiles auto-associatifs», L'actualité chimique-Octobre-Novembre,N°367-368.

[18] **HIJAZI Nibal**, (2014), «Développement de composites nanostructurés à base de biopolyesters et de nanoparticules de chitosane générées par des procédés assistés par CO₂ supercritique », Thèse doctorat, Université de Toulouse.

[19] **PAYET Linda**, (2005), «viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane-relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels », Thèse doctorat, Université Paris 7- Denis Diderot.

[20] **IDIR Fahem**, (2015),« Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles», Diplôme Master, Université A. Mira-Bejaia.

[21] **ASSASSIF Fatima**, (2010), «Synthèses et caractérisation des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée», Mémoire Master, Université Mohammed Boudiaf- Oran.

[22] **Moula Kamel**, (2017), «Effet de la nature et de la composition de la montmorillonite sur la biodégradation du poly (3-Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalérate (PHBV))», Mémoire Master, Université A. Mira-Bejaia.

[23] **ADRAR Salima, BOUAKAZ.B.S**, (2013), «Etude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles : C30B et C15A», Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia.

[24] **BOUCHAR Mounir**,(2011),«conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques», Ecole Polytechnique de Montréal.

[25] **CHIKH Amirouche, KASSA Amel** ,(2013), «Effet de l'Hydrolyse sur la Structure Chimique des Nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B », mémoire de mastère II, université de bejaia.

[26] **B.S.Bouakaz**,(2017), «Effet de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables», Thèse Doctorat, Université A.Mira-Bejaia.

[27] **Ambid Matthieu** ,(2007), «Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques», Thèse Doctorat, Université de Toulouse.

[28] **DERAFA Garmia**,(2014), «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques», Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas-Stif-1-.

[29] **A.Wilkie,J.Zhu, F. Uhl**,(2011), Polymer,42 ,392.

[30] **Harrache Rabia**,(2015), «Elaboration et caractérisation des composites à matrice polymère et à renfort végétal et nanométrique lamellaire», Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-.

[31] **Le Pluart Loïc**, (2002),«Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux», Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées, Lyon.

[32] **Ahmed M. Youssef**, (2013), «Polymer nanocomposites as a New Trend for packaging Applications, Polymer,-Plastics Technology and Engineering»,

- [33] **BORDES Perrine**, (2007), «Nano-Biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites», Thèse Doctorat. Strasbourg : Université Louis Pasteur- Strasbourg I.
- [34] **SOUAKIR Meriem**, (2014), «Élaboration et caractérisation des composites hybrides PEHD/fibres PET recyclés/montmorillonite organophile : Étude des effets de la composition et du traitement de surface de la fibre PET», Mémoire de Magister, Université de Setif-1-.
- [35] **Dominik Rohrmus, Volkmar Dörich, Nils Weinert**,(2015),«Green Factory Supported by Advanced Carbon-based Manufacturing», Procedia CIRP 29 ,28 – 33.
- [36] **Slonczewski, J.C., Weiss, P.R.** Phys. Rev, (1958), 109, 272.
- [37] **A. K. Geim and K. S. Novoselov**,(2007),«Nature Materials », 6, 183 .
- [38] **Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G. S., Coleman, J. N. J.** Am.Chem. Soc , (2009), 131, 3611.
- [39] **TSOTETZO Honoré**, (2017), «Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de Nanocomposites et synthèse de graphène dopé», thèse de doctorat, université Normandie.
- [40] **DHAHRI Abde Iwaheb**,(2017), «Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides», thèse de doctorat, université de Claude Bernard, Lyon
- [41] **C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone**, (2008),Science, 321, 385-388.
- [42] **C. Gomez-Navarro, M. Burghard, K. Kern**, (2008),«Nano Letters», 8, 2045-2049.
- [43] **A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau**, (2008),«Nano Letters», 8, 902-907.
- [44] **M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff**,(2008) ,«Nano Letters», 8, 3498-3502.
- [45] **J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen**,(2008),«Nano Letters», 8, 2458-2462.
- [46] **K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer**,(2008), Solid State Communications,146, 351-355.
- [47] **BOUROUROU Mariem**, (2015), « Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs », thèse de doctorat, Université de Grenoble.

- [48] **S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia**,(2014), «Carbocatalysis by graphene-based materials», *Chem. Rev.* 114 , 6179–6212.
- [49] **El Achaby Mounir**, (2012), «Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques», Université Mohammed V–AGDAL, Faculté des sciences de Rabat, Maroc.
- [50] **JEANNE ANDRÉ N'DIAYE**, (2016), « synthèse et application du graphène entant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène», mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université du Québec à Montréal.
- [51] **A. Ambrosi, S.K. Chua, A. Bananni, M. Pumera**, (2014),*ChemRev*, 144, 7150-7188.
- [52] **K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, A.K. Geim**,(2005),«Two-dimensional atomic crystals», *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 10451–10453.
- [53] **A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong**, **Layer area**,(2009),«few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition», *Nano Lett.* 9, 3087.
- [54] **X. Wang, H. You, F. Liu, M. Li, L. Wan, S. Li, Q. Li, Y. Xu, R. Tian, Z. Yu**, (2009), «Large-scalesynthesis of few-layered graphene using CVD», *Chem. Vap. Depos.* 15, 53–56.
- [55] **E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A. V Fedorov, P.N. First, W.A. De Heer, A. Lanzara**,(2006),«Synthesis and characterization of atomically thin graphitefilms on a silicon carbide substrate», *J. Phys. Chem. Solids.* 67, 2172–2177.
- [56] **D. V Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour**,(2009),«Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphenenanoribbons» , *Nature.* 458, 872–876.
- [57] **C.-D. Kim, B.-K. Min, W.-S. Jung**, (2009),«Preparation of graphene sheets by the reduction of carbonmonoxide», *Carbon N. Y.* 47, 1610–1612.
- [58] **BIZET Stéphane**, (2004),«Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS_{tm}) avec des monomères méthacrylates», Thèse de Doctorat, Institut National des sciences appliquées, Lyon.
- [59] **BENBAYER Chahinez** ,(2014),«Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : Synthèse et propriétés », Thèse de Doctorat, Université Es-Senia d'Oran.

[60] **HATTAB Youcef** , « Etude d'évaluation des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs», Thèse de Doctorat, Université M. Boudiaf d'Oran.

[61] **TIDJANE Selma**, «Synthèse et caractérisations de nanocomposites conducteurs Poly (O-méthylaniline)/Maghnite», Mémoire de Magister, Université Es-Senia d'Oran.

[62] **Marcelo Hernandez Avila**, (2007), « Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/Montmorillonite. Elaboration, Contrôle de la morphologie et des propriétés», Thèses de Doctorat, Université de Lyon.

[63] **CELINI Natacha** , (2004), « Traitement des Argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère» ,Thèse de Doctorat, Université de Maine.

[64] **MADAOUI Yemouna**, «Synthèse et caractérisations des polymères conducteurs composites Polypyrole/Maghnite», Mémoire de magister, Université Es-Seina Oran.

[65] **MOUMEN Abdelhak**, (2014), «Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène» Magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.1.

[66] **Vaia RA**, (1997), « Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment Macromolecules», **30:8000–8009**.

[67] **FERMAS. W, KHENNACHE. M**, « Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation».

[68] **LOISEAU Anthony**, (2006), «Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite/ Polyoxyde d'éthylène», thèse doctorate , universite du maine UFR sciences et techniques.

[69] **MASAMI Okamoto**, (2004), American Scientific Publishers, 8, 791–843.

[70] **BOUFASSA Samia**,(2015), «Nanocomposites à base de système polymères/Renfort de structure lamellaire : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimique des matériaux», Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif-1.

Chapitre II

Généralités sur les membranes

Chapitre II

Généralités sur les membranes

II.1 Introduction

Depuis les quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes ont été traitées intensivement par plusieurs scientifiques et chercheurs [1]. Ces techniques de séparation par membrane ont pris leur essor dans les années 70, en particulier grâce au développement de membranes plus performantes. Elles font partie de l'ensemble des techniques de séparation qui permettent de réaliser des opérations d'extraction, de clarification, de concentration, de purification, de séparation de sels et le recyclage dans l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique et de traitement de surface [2]. L'intérêt que portent les industriels et les scientifiques à ces techniques de séparation est lié aux avantages que présentent ces dernières par rapport aux techniques de séparation conventionnelles tels que : fiabilité, simplicité, rentabilité...etc [1].

Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements ; et les raisons de ce formidable succès industriel sont :

- Traitement à température ambiante (sans dégradation thermique), économique (faible coût) et modulable [2] ;
- Elles permettent d'accéder à des seuils de séparation inaccessibles par d'autres technologies (rétention totale de bactéries, de virus, de molécules organiques ou d'ions minéraux) ;
- Les opérations d'extraction, de séparation ou de purification s'effectuent par voie purement physique, ce qui ne dégrade pas les produits traités (pas de changement de phase, température adaptée au produit, pas d'oxydation...) ;
- Elles sont parfaitement modulables (pas de taille critique pour les installations) et permettent de travailler dans des procédés en continu ;
- Elles fonctionnent en systèmes fermés réduisant ainsi les risques de contamination [3] ;
- Elles ne nécessitent pas de recourir à des adjuvants de filtration ;
- Leur faible consommation énergétique (microfiltration et ultrafiltration tangentielle de 1 à 15 KW/h/m³ de perméat ; nanofiltration de 3 à 7 KW/h/m³ et osmose inverse à 940 KW/h/m³), et leur relative bonne sélectivité. Pour cette raison, les secteurs de l'environnement et de traitement de l'eau ont adopté ces dernières années de telles technologies ;

- La meilleure qualité des produits ; la membrane est un filtre physique. Elle fonctionne sans ajout de produit chimique et constitue une barrière absolue pour beaucoup de composés ;
- La facilité d'intégration industrielle et la fiabilité ;
- Une technologie propre intervient à titre préventif en amont dès le stade de la production, ce qui la différencie de l'opération classique de dépollution qui intervient en aval de ce processus (traitement des eaux, des effluents gazeux et solides) ;
- L'innovation en matière de produits et de procédés répondant à une demande de variétés et de spécificité par le consommateur [4].

Leurs performances technico-économiques expliquent leur présence dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés tels que les industries pharmaceutiques, chimiques, agroalimentaires, textiles, la production d'eau potable, la protection de l'environnement...[3].

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine d'applications dans des domaines très différents [4].

II.2 Définition de la membrane

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide/fluide ou particules/fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux).

Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le rétentat, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane. Les composés ayant une masse molaire

supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90% par la membrane. A l'inverse, les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%. Le SC (seuil de coupure) est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation [5].

Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être (Audinos et Isoard, 1986) :

- La dimension et la forme ;
- La nature chimique ;
- L'état physique ;
- La charge électrique [6].

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement sur la **Figure II.1**. Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane [2].

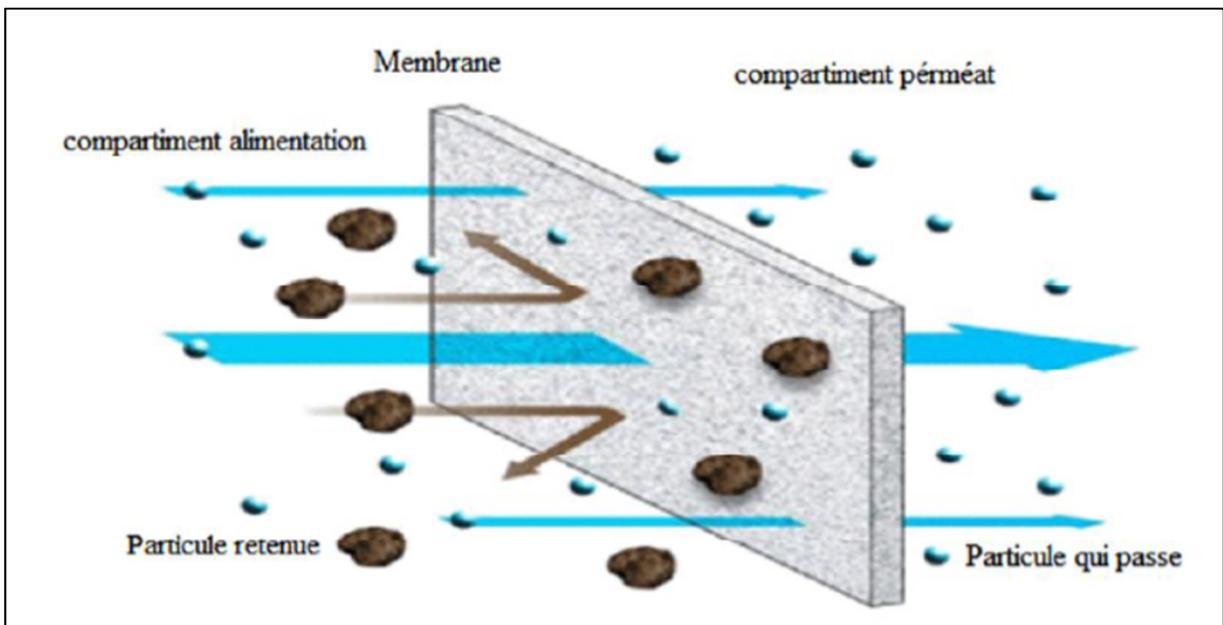


Figure II.1 : Membrane sélective [2].

II.3. Méthodes de préparation des membranes

II.3.1 Inversion de phases

C'est la technique la plus utilisée pour la préparation des membranes asymétriques. Elle est la méthode choisie par les industriels pour fabriquer la majorité des membranes planes et de fibres creuses parce qu'elle permet de mettre au point les membranes qui couvrent toute la gamme de filtration.

Ce mode de préparation consiste à transformer de manière contrôlée une solution polymérique d'un état de solution à l'état solide en changeant la température et/ou la composition de système. À la sortie de l'inversion de phase (**Figure II.2**), on observe alors une séparation des phases qui inciteront avec la formation d'une membrane. La phase riche en polymère formera la partie dense de la membrane. La partie riche en solvant formera les pores de cette membrane [7].

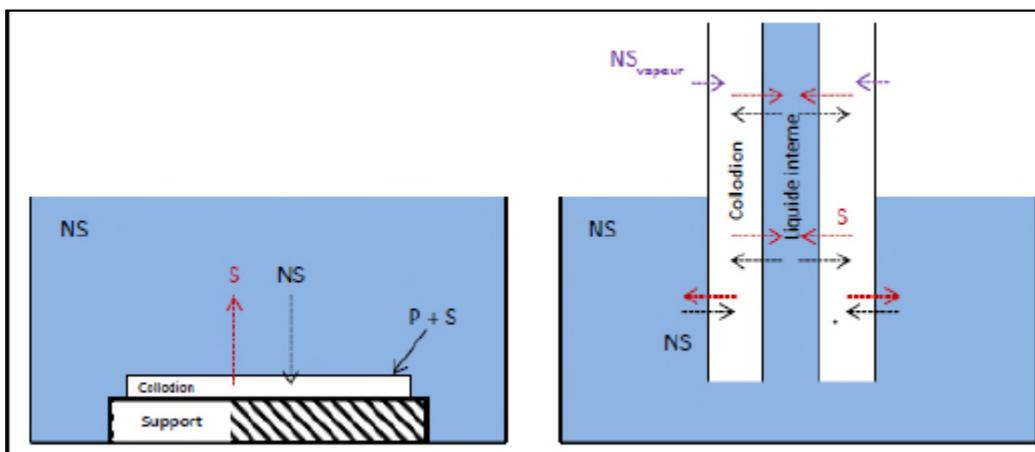


Figure II.2 : Schéma illustrant la méthode d'inversion de phase [7].

II.3.2 Agglomération

Elle permet d'obtenir des membranes microporeuses. Elle consiste à compresser une poudre ayant des particules de diamètre bien défini sous haute température (**Figure II.3**). La température utilisée dépend du matériau utilisé, et le diamètre des pores dépend de celui des particules. Cette technique permet d'obtenir des diamètres des pores de l'ordre de 0,1 à 1 μm [8].

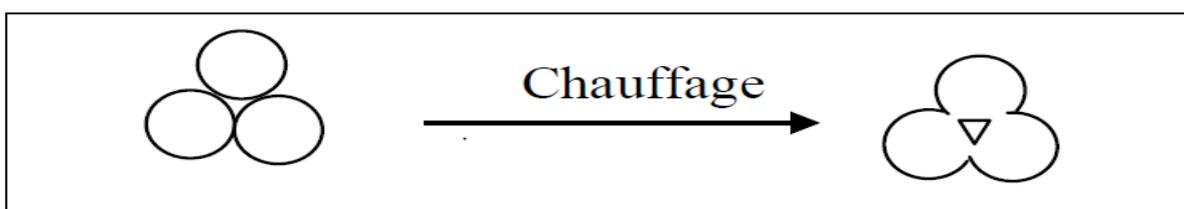


Figure II.3 : Schéma illustrant le processus d'agglomération.

II.3.3 Etirement

Elle consiste à étirer un film extrudé perpendiculairement à la direction d'extrusion. Cette force appliquée sur le film engendre des ruptures dans celui-ci et produit une structure poreuse dont le diamètre des pores varie entre $0,1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ et une porosité de l'ordre de 90%. Dans ce cas de figure, seuls les polymères semi-cristallins peuvent être utilisés [8].

II.3.4 Irradiation-corrosion

Dans cette technique, un film (en général en polycarbonate) est soumis à des radiations énergiques appliquées perpendiculairement à sa surface ; les particules endommagent le film en créant des pistes dans sa section. Le film est ensuite plongé dans une solution alcaline ou acide pour enlever les particules qui peuvent être emprisonnées dans les pores (**Figure II.4**). Ainsi une structure poreuse est obtenue avec des pores cylindriques de diamètre variant de $0,02 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$ avec une faible porosité [8].

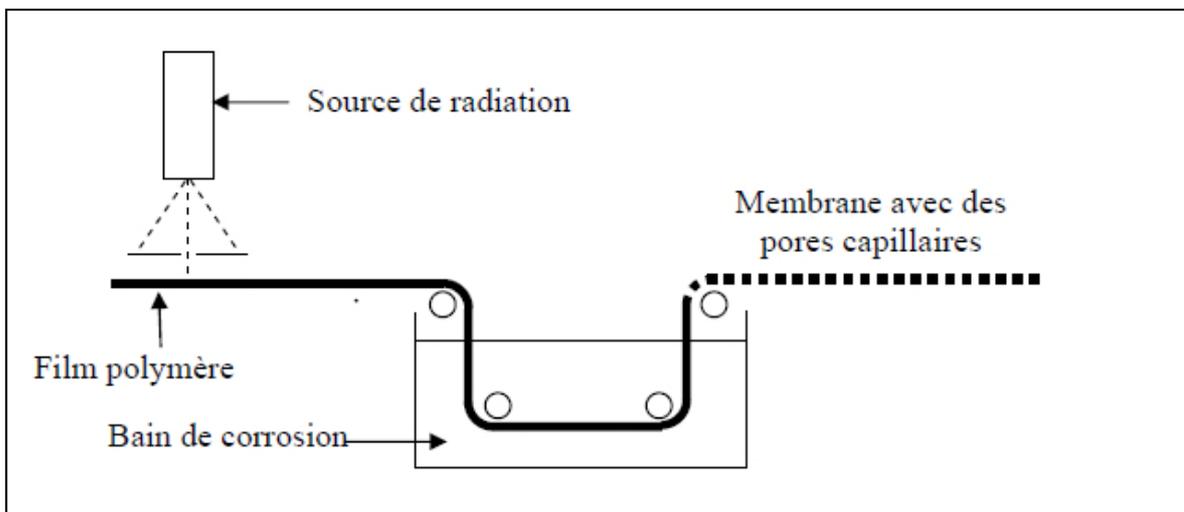


Figure II.4 : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion.

II.3.5 Lixiviation

Cette technique est basée sur la lixiviation d'un composé de film constituant la membrane comme dans le cas de la préparation des membranes poreuses à partir de verre. En effet, une solution homogène de (1000°C - 1500°C) de trois composés (Na_2O - B_2O_3 - SiO_2) est refroidie et engendre une séparation de phase ; une phase contenant essentiellement SiO_2 (non soluble) et une autre soluble. Cette deuxième phase est lessivée par un acide ou une base en obtenant une membrane poreuse dont le diamètre de pore est de l'ordre de $0,005 \mu\text{m}$ [8].

II.3.6 Revêtement

Elle consiste à déposer une couche mince sur un support poreux. Plusieurs techniques sont utilisées pour réaliser des revêtements tels que dip-coating, la polymérisation par plasma et la polymérisation à l'interface [8].

II.4 Types des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels et des fluides alimentaires) [9].

II.4.1 Nature chimique des membranes

II.4.1.a Membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères (polysulfones, PES, PVDF,...) et possèdent principalement une structure asymétrique. Le plus souvent, un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane. La gamme de polymère disponible permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné).

Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales [10].

II.4.1.b Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques sont, quant à elles, constituées de matériaux minéraux, principalement céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane, la zircone. Ces dernières présentent une résistance mécanique, chimique et thermique beaucoup plus importante que ces homologues organiques ce qui leur permet d'être utilisées dans des conditions extrêmes. Malgré un coût de production supérieur, les membranes céramiques ont su trouver leur place dans le paysage industriel car leurs propriétés ont permis d'envisager de nouvelles applications plus spécifiques aux procédés membranaires [11].

II.4.1.c Membranes composites

Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères ou sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes [10].

II.4.2 Géométrie et structure d'une membrane

II.4.2.1 Géométrie d'une membrane

Il existe deux types principaux de géométries de membranes de filtration : les membranes planes et les membranes à géométrie cylindrique (fibres creuses et membranes tubulaires).

II.4.2.1.1 Membranes planes

Les membranes planes se présentent sous la forme d'un film plan dont la résistance mécanique est assurée par un support (membranes supportées). Ce film est le plus souvent mince (épaisseur inférieure à une centaine de micromètres) [12].

II.4.2.1.2 Membranes cylindriques

Les membranes cylindriques sont des tubes creux dont le diamètre interne (D_i) est de l'ordre de quelques centaines de micromètres pour une fibre creuse, tout comme son épaisseur (E_p). Son diamètre externe (D_e) est compris généralement entre 500 μm et 1 mm. Les dimensions des membranes tubulaires sont plus importantes (dimensions en dizaines de millimètres).

Les fibres creuses ont une compacité très importante. A surface de filtration égale, une installation utilisant des membranes planes a un volume 16 fois plus important qu'un procédé utilisant des fibres creuses. Ces dernières présentent aussi l'avantage d'avoir une durée d'utilisation plus importante. Une fibre dégradée ou cassée pouvant être isolée du reste du module de filtration qui continuera de fonctionner [12].

II.4.2.2 Structure d'une membrane

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

II.4.2.2.1 Membranes à structure symétrique

Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope).

II.4.2.2.2 Membranes à structure asymétrique

La structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes) ; on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

- Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase, par exemple) ;

- Membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche confère à la membrane sa sélectivité ;

Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plus part des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type permet d'avoir des perméabilités plus élevées [13].

II.5 Caractéristiques des membranes

Les membranes sont généralement caractérisées par leur :

II.5.1 Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deçà du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de type solution/diffusion que convection ; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire. La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activation, donc de la température. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traversent la membrane [14].

II.5.2 Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90% des solutés sont retenus par la membrane. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des autres caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné [14].

II.5.3 Sélectivité

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique [14].

II.5.4 Perméabilité

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses [14].

II.6 Vieillessement chimique des membranes

Le vieillissement chimique des membranes correspond à une modification de la structure chimique d'un polymère, point de départ d'une transformation irréversible, en condition d'utilisation, de ses propriétés. Les principaux processus de vieillissement chimique comportent la réaction au sein du squelette macromoléculaire, engendrant généralement une coupure/affaiblissement statistique de liaisons covalentes et interaction non covalentes, et la réaction sur des groupements latéraux [13].

Références bibliographiques

- [1] **KABA Liamine**, (2014), «Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite», mémoire de magister, Université Houari Boumediene.
- [2] **BOUKHIAR Siham**, (2016), «Caractérisation des membranes d’ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit», mémoire de master, Université Hassiba Ben Bouali – Chlef
- [3] **ESCODA Aurélie**, (2011), « Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores», thèse de doctorat, Université de Franche-Comté.
- [4] **AOUFI Boutheyna** , (2016), «Extraction par nanofiltration du cuivre (II) et fer (III) et leurs mélanges», mémoire master, université Abou- Baker Belkaid de Tlemcen.
- [5] **ABIDI Abdenabi**,(2014), «étude de mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique», thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [6] **ADRIAN Paul tamas**, (2004), «étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d’eau de surface», mémoire pour l’obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.), université LAVAL QUÉBEC.
- [7] **DINEDANE Imen**, (2017),« Etude d’une membrane composite en montmorillonite et polymère par spectrométrie», Diplôme Master, Université Abou bekr belkaid- TLEMEN.
- [8] **BEY Said**, (2011),«Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application», Thèse de Doctorat, Université A. MIRA- BEJAIA.
- [9] **LANTERI Yannick**, (2009), «transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques », thèse de doctorat, Université de Franche-Comté.
- [10] **EL KHABBAZE Hatim**, (2008), «traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et l’osmose inverse», thèse de doctorat, Université Mohammed V–AGDAL Rabat, Maroc.
- [11] **ENLIGNER Anthony**, (2015),«estimation des propriétés électriques/ électrocinétiques/ diélectriques et des performances de séparation d’ions métalliques de membranes d’ultrafiltration et/ou de nanofiltration», thèse de doctorat, Université de Franche-Comté.

[12] **PELLEGRIN Bastien**, (2013), «Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone/ poly (N-vinyl pyrrolidone) en condition d'usage», Thèse Doctorat, Université de Toulouse III.

[13] **Nechad Amel**, (2009), «Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggai», Mémoire de Magister, Université Hassiba Benbouali de Chlef

[14] **Alfa Arzate, Ph. D**, (2008), «Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire», Saint-Norbert d'Arthabaska

Chapitre III

Matériaux et techniques d'analyse

Chapitre III

Matériaux et techniques d'analyse

Dans ce chapitre, nous présenterons, au préalable, les différents matériaux utilisés dans le cadre de notre étude. Ensuite, nous évoquerons les diverses techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées. Nous avons fait appel à plusieurs techniques pour examiner le niveau de dispersion des renforts dans la matrice polymère chitosane (CS).

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 Matrice chitosane

Le choix de la matrice polymère s'est orienté sur le chitosane (CS), principalement pour les propriétés suivantes : transparence, semi cristallin, facilité d'incorporer des nanocharges à l'état fondu, en solution dans un solvant ou par polymérisation in situ du polymère. C'est aussi un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi infinie. En solution, il est relativement fragile et dégradé. Ce dernier possède un degré de réactivité chimique élevé dû à sa fonction amine primaire libre qui lui confère une forte densité de charges positives (transformation de NH_2 en NH_3^+ en milieu acide).

Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules) grâce à une structure chimique particulière qui permet d'entrevoir des capacités à interagir [1].

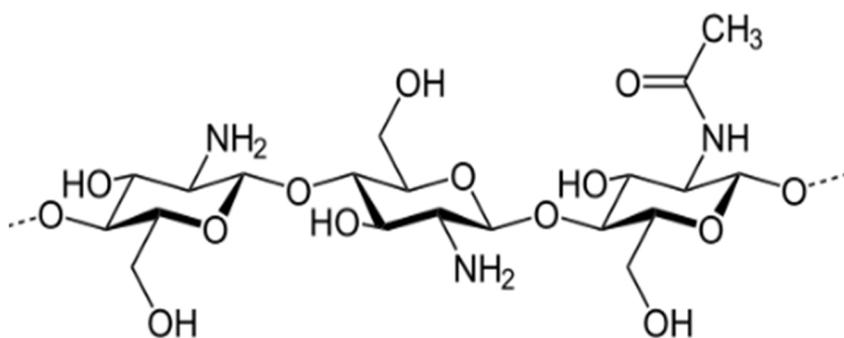


Figure III.1 : Structure chimique du chitosane

Le chitosane (CS) utilisé dans cette étude est de grade commercial (France chitine, Marseille, France, poudre alimentaire 652, ayant un poids moléculaire de 165 kDa, une viscosité de 43 mPa.s (1% g/g en solution d'acide acétique à 1% et à 25°C) et un degré de désacétylation supérieur à 85%.

III.1.2 Nanocharges

Le choix des nanocharges est basé sur leur structure chimique et la susceptibilité de réagir avec la matrice chitosane. De plus, la présence d'un ion alkylammonium dans l'espace interlamellaire de l'argile entraîne une distance interfoliaire plus élevée et une meilleure compatibilité matrice-argile.

III.1.2.1 Cloisite[®] 30B (C30B)

Une argile organophile commercialisée sous le nom Cloisite[®]30B a été utilisée dans l'élaboration des matériaux hybrides à matrice chitosane [2]. Elle est issue de la modification de la montmorillonite sodique, où l'ion sodium a été remplacé par un ammonium quaternaire possédant des groupements méthyle, hydroxyéthyle ainsi qu'une chaîne aliphatique majoritairement en C18 (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). La modification par échange d'ion confère à la Cloisite[®]30B un caractère organophile et une certaine polarité permettant l'interaction [3]. Les principales caractéristiques physiques de la C30B et la structure chimique de son l'alkylammonium sont résumées dans le **Tableau III. 1** et la **Figure III. 1**.

Tableau III.1 : Caractéristiques principales de la Cloisite[®]30B [4].

Type	Echange cationique	Taux d'humidité (% en poids)	Distance interfoliaire (Å)	Facteur de forme	Densité de poudre (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)
Cloisite[®]30B	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl	<2%	18	600-1000	1,66-1,98	750

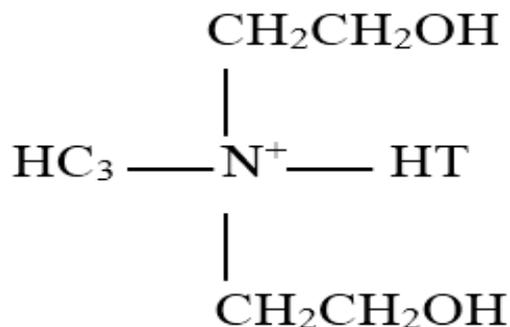


Figure III.2 : Structure chimique de la Cloisite®30B.

III.1.2.2 Graphène

Le deuxième type de renfort utilisé pour la préparation des nanocomposites est le graphène fonctionnalisé époxy (GFe). Ce dernier est commercialisé et fourni par la société NANOVIÀ (France).

III.1.3 Produits chimiques

Le solvant utilisé pour la dissolution du chitosane et disperser les nanocharges (graphène et la C30B) est l'acide acétique (CH_3COOH) fourni par **GPR RECTAPUR** présentant les propriétés suivantes :

Masse molaire : 60.05 g/mol ;

Masse volumique : 1.05 kg/l ;

Pureté : 99.9 %.

Le solvant utilisé pour la neutralisation des membranes à base de chitosane est l'hydroxyde de sodium (NaOH) fourni par **BIOCHEM chemopharma** ayant les propriétés suivantes :

Masse molaire : 40 g/mol ;

Pureté : 97 %.

III.2 Fabrication des films

III.2.1 Préparation des membranes de chitosane pur

Les différentes étapes de préparation des films sont schématisées sur la **Figure III.3**. Les films de chitosane pur sont fabriqués selon la procédure suivante : 0,2 g de chitosane en poudre ont été mis sous agitation magnétique (200 tr/min) dans une solution aqueuse d'acide acétique 2% (v/v) pendant 24h à température ambiante.

Ensuite, la solution macromoléculaire est versée dans des boîtes de Pétri et séchée

à la température ambiante pendant 72h. Les films obtenus sont après neutralisés avec une solution aqueuse de NaOH de 1M pendant 3h et lavés de manière exhaustive avec de l'eau distillée. Enfin, les films formés sont démoulés puis stockés à $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Juste avant la caractérisation, les membranes ont été séchées à $50-60^{\circ}\text{C}$ pendant 48h pour permettre l'évaporation complète du solvant.

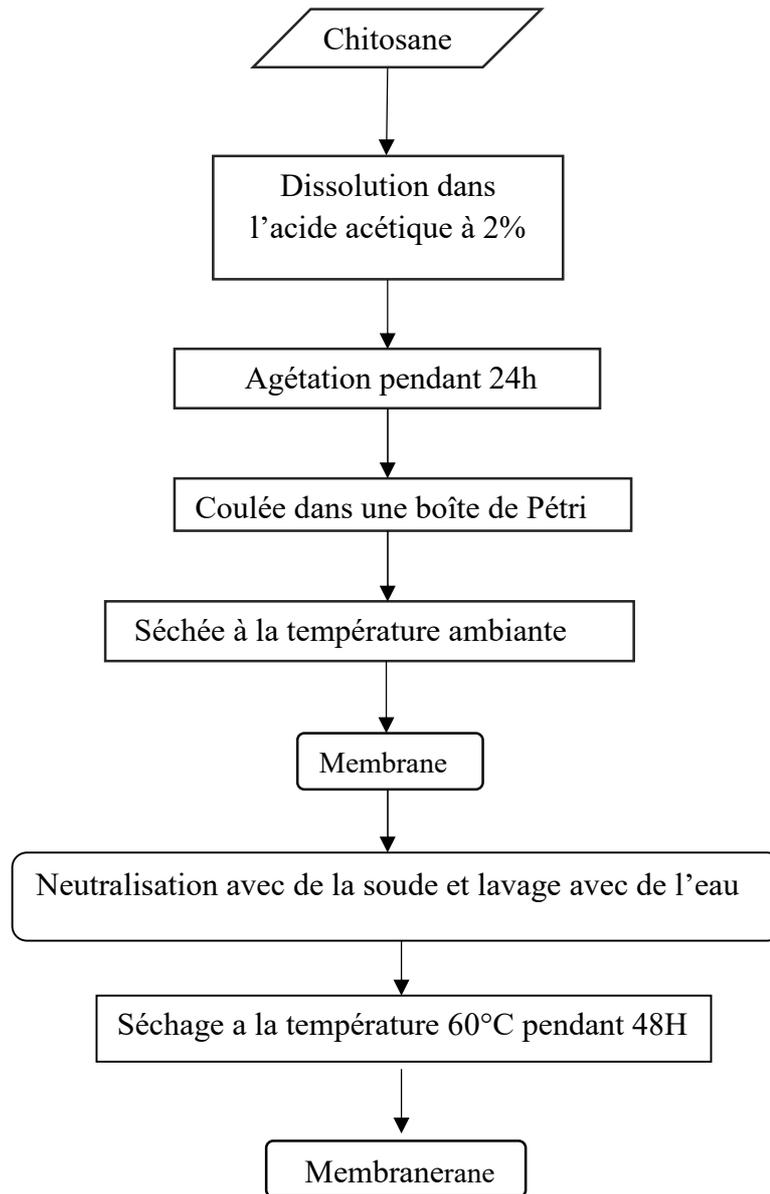


Figure III.3: Méthode de préparation de la membrane pure en chitosane.

III.2.2 Préparation des membranes hybrides à matrice chitosane

La technique de mélange en solution suivie par une étape d'évaporation du solvant a été choisie pour fabriquer des films nanocomposites à base de chitosane. La composition massique et les codes utilisés sont donnés dans le **Tableau III.2** et le **Tableau III.3**.

Tableau III.2 : Composition massique et codes des formulations préparées avec le GFe.

Abréviation	Les pourcentages dans les membranes	
	CS (%)	GFE (%)
100 CS	100	00
CS / GFE1	99	1
CS / GFE2	98	2
CS / GFE3	97	3

Tableau III.3 : Composition massique et codes des formulations préparées avec la C30B.

Abréviation	Les pourcentages dans les membranes	
	CS (%)	C 30B (%)
100 CS	100	00
CS /C30B1	99	1
CS /C30B2	98	2
CS /C30B3	97	3

II.2.2.1 Préparation des membranes chitosane/GFe

Les membranes hybrides à base de chitosane ont été préparées par immersion inversion de phase par la voie solvant. Nous avons dissous le chitosane à différents pourcentages dans une solution aqueuse d'acide acétique 2% (v/v) à l'aide d'une agitation magnétique à température ambiante pendant 24 heures. Puis, nous avons fait disperser la charge à différents pourcentages (GFe) dans 2 ml d'acide acétique. Après 2 heures d'agitation, nous les avons mélangés avec les solutions à base de chitosane, et tout le système a été soumis à une agitation pendant 24 heures. Pour finir, nous avons étalé les solutions dans des boîtes pétries.

Les membranes obtenues sont ensuite neutralisées avec une solution aqueuse de

NaOH à 1,0M pendant 2h et lavées soigneusement par la suite avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de NaOH et séchées à nouveau à la température ambiante

En vue de permettre l'évaporation complète du solvant, les membranes ont été séchées à 50-60°C pendant 4 h et passé à la caractérisation par la suite.

II.2.2.2 Préparation des membranes chitosane/C30B

Le protocole expérimental suivi pour la préparation des membranes CS/C30B est le même que celui utilisé pour les pairs CS/GFe.

La **Figure III.4** met clairement en évidence le protocole suivi lors de la fabrication des membranes contenant les charges (GFe/C30B).

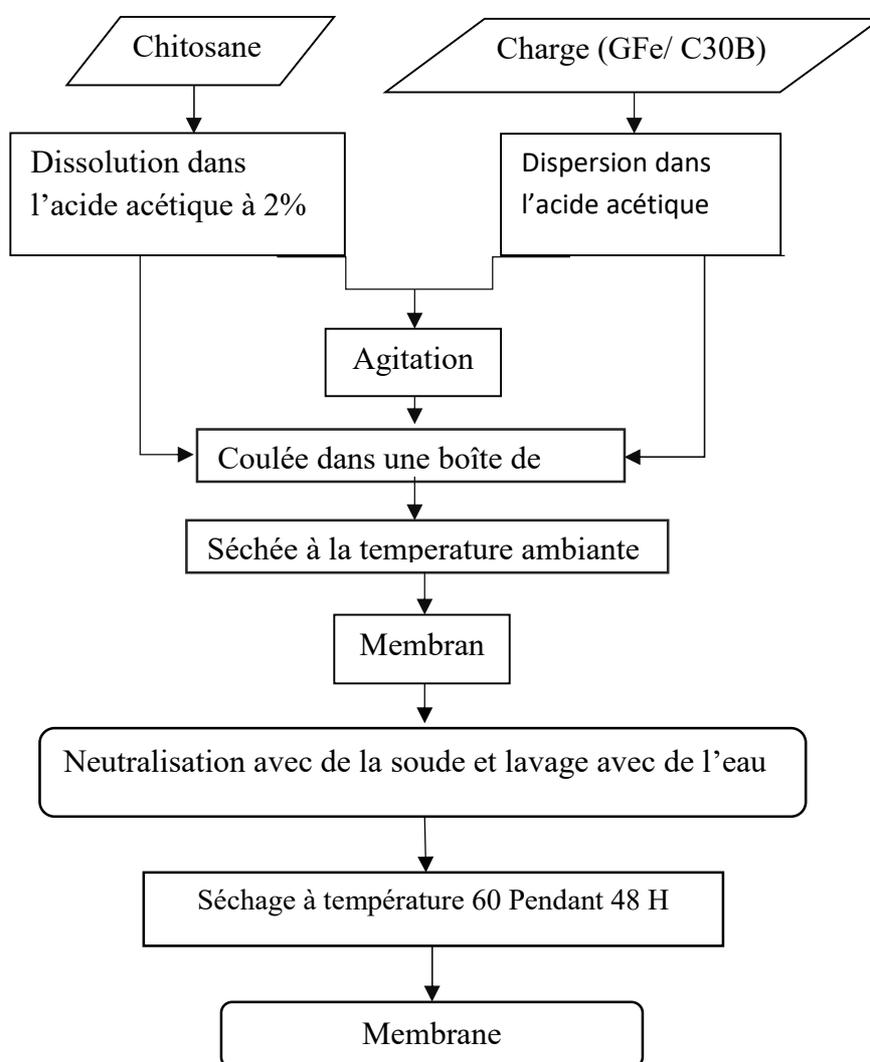


Figure III.4 : Préparation des films hybrides à base de chitosane.

III.3 Techniques d'analyses

Nous présenterons dans cette partie, les techniques d'investigation que nous avons utilisées, pour caractériser les films élaborés.

III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique indispensable pour la détermination de la structure atomique et l'étude de la cristallinité des phases solides. Cette méthode reste jusqu'à présent la plus utilisée et la plus précise, elle est basée sur le fait que chaque structure cristalline se caractérise par son propre spectre de diffraction. Le principe de cette méthode (DRX) est basé sur la loi de Bragg.

$$2. d \sin(\theta) = n. \lambda$$

- θ : est la moitié de la déviation.
- n : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction».
- λ : est la longueur d'onde du rayonnement.
- d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en A.

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Par cette loi, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

III.3.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un échantillon tout au long d'un cycle de température ou de temps, dans une atmosphère contrôlée. Les pertes de masse observées sont attribuées, soit à des réactions (polycondensation...), soit à la dégradation thermique du matériau, qui se traduit par l'émission de substances volatiles (eau, CO₂...).

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température. La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température (**Figure III. 5**).

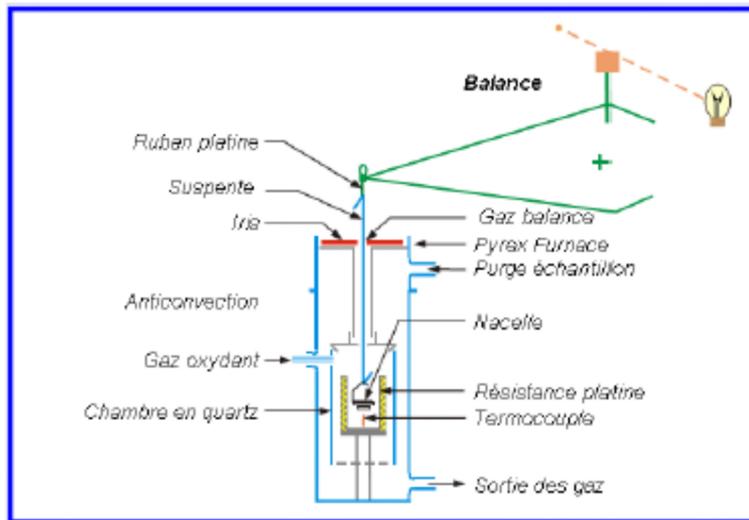


Figure III. 5 : Principe de mesure de la thermogravimétrie.

Références bibliographique

- [1] **BENBETTAIEB Nasreddine**, (2015), «Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosane encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application», thèse de doctorat, université de Bourgogne Bizerte de Carthage.
- [2] **Kahina ISSAADI**, (2015), «Études des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge », Université de Bretagne Sud Lorient, France.
- [3] **Nadège Follain¹, Sébastien Alix, Serge Bourbigot, Jérémie Soulestin, Stéphane Marais**, (2011), «Nanocomposites polyamide 6/montmorillonite : Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau», Comptes Rendus des JNC 17 – Poitiers, France.
- [4] **ZEMBOUAI IDRIS**, (2013), « Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA) », Communiqué Université A.Mira-Bejaia .
- [5] **L. Zaidi , S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Mederic, M. Kaci, Y. Grohens**,(2010), Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. J Appl Polym Sci, 116-1357.
- [6] Fiche technique de la Cloisite® 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1213e923b3544011850ad51fa523571c&ckck=1>

Chapitre IV

Resultats et disscusions

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. 1 Introduction

Dans cette étude, nous avons mis en avant l'effet de deux différentes nanocharges sur l'ensemble des propriétés fonctionnelles de la matrice polymère Chitosane. La diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été utilisées afin d'examiner la morphologie des différents nanocomposites et leurs stabilité thermique respectivement.

Les résultats obtenus feront l'objet d'une discussion détaillée.

IV. 2. Diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice CS

IV. 2.1. Diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice CS/GFe.

Les films composites ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les spectres des films composites chitosane/graphène à différentes compositions sont présentés en **Figure IV.1**.

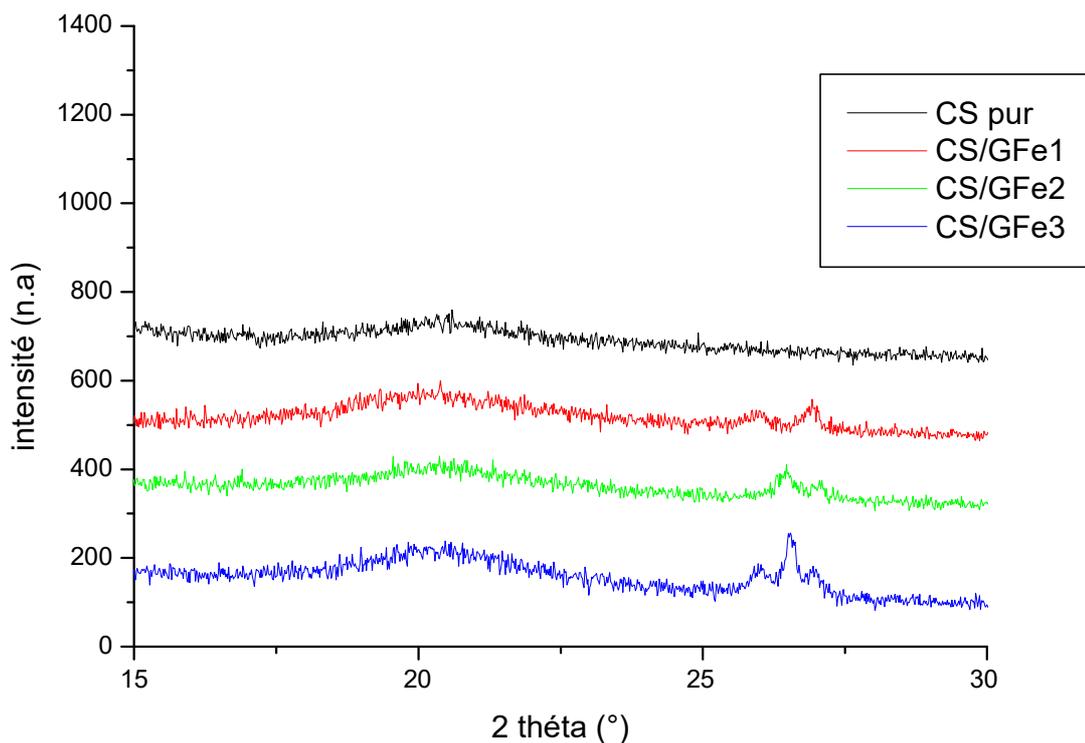


Figure IV.1 : Diffraction des rayons X du chitosane et des films nanocomposites chitosane/graphène contenant 1%, 2% et 3% en masse de GFE.

La **figure. IV.1** présente la diffraction des rayons X d'un film chitosane et des films composites CS/GFe (1 %, 2% et 3% en masse). Le graphène présente un pic à $2\theta = 25^\circ$ correspondant au plan $d_{001} = 3,5 \text{ \AA}$. Le film de chitosane présente un large pic à $2\theta = 21^\circ$ lié à sa structure semicristalline [1]. Pour les films composites CS/GFe, un décalage du pic de graphène est observé à $2\theta = 26^\circ$, soit une distance interfoliaire $d_{001} = 3,3 \text{ \AA}$. La présence du pic du graphène indique que les feuillets de graphène ne sont pas complètement exfoliés. Le décalage du pic du graphène vers les angles les plus bas signifie que les chaînes de polymère écartent les feuillets de ce dernier donnant lieu à la formation d'un nanocomposite intercalé. Par contre l'intensité du pic du chitosane diminue quand le taux de graphène augmente indiquant la destruction de la structure semi-cristalline causée par le graphène.

IV. 2.2. Diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice CS/C30B

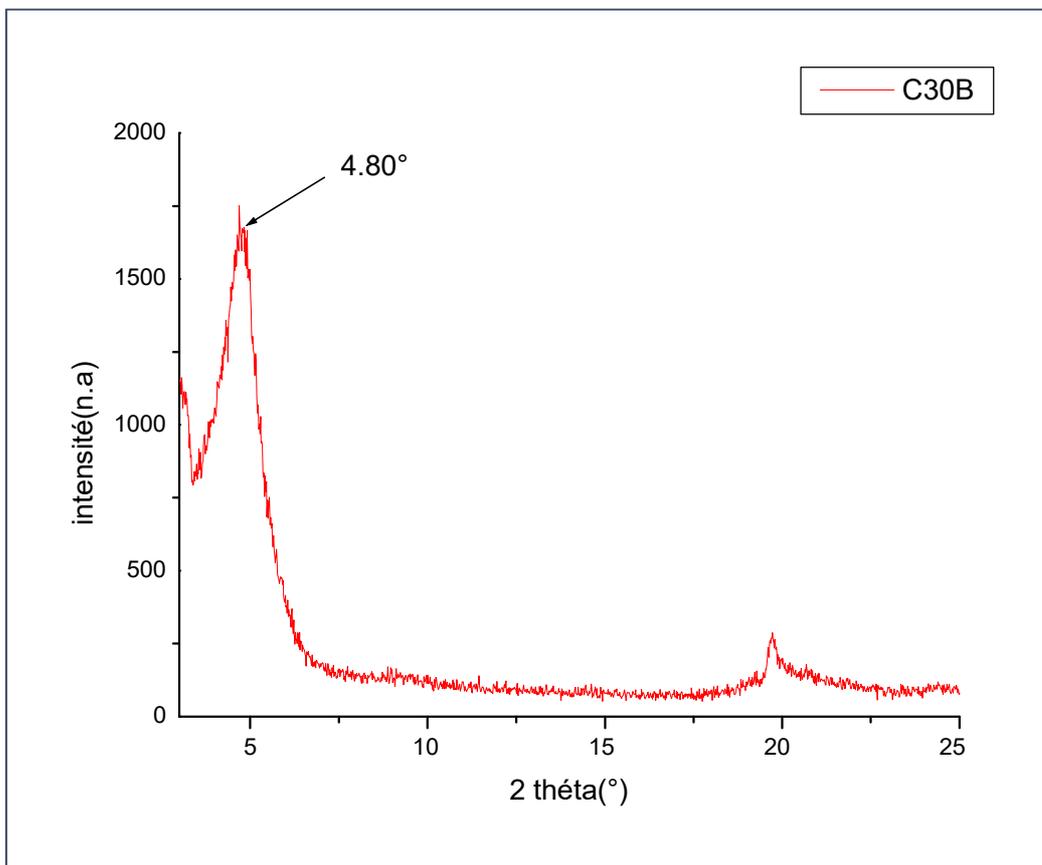


Figure IV.2: Diffractogramme DRX de la C30B.

Le spectre DRX obtenu en **Figure IV.2** est typique de la Cloisite 30B, il montre un pic à $2\theta = 4.80^\circ$ qui correspond à la diffraction du plan réticulaire (001) de l'empilement des feuillets, ce qui nous donne une distance d de 18.3 \AA .

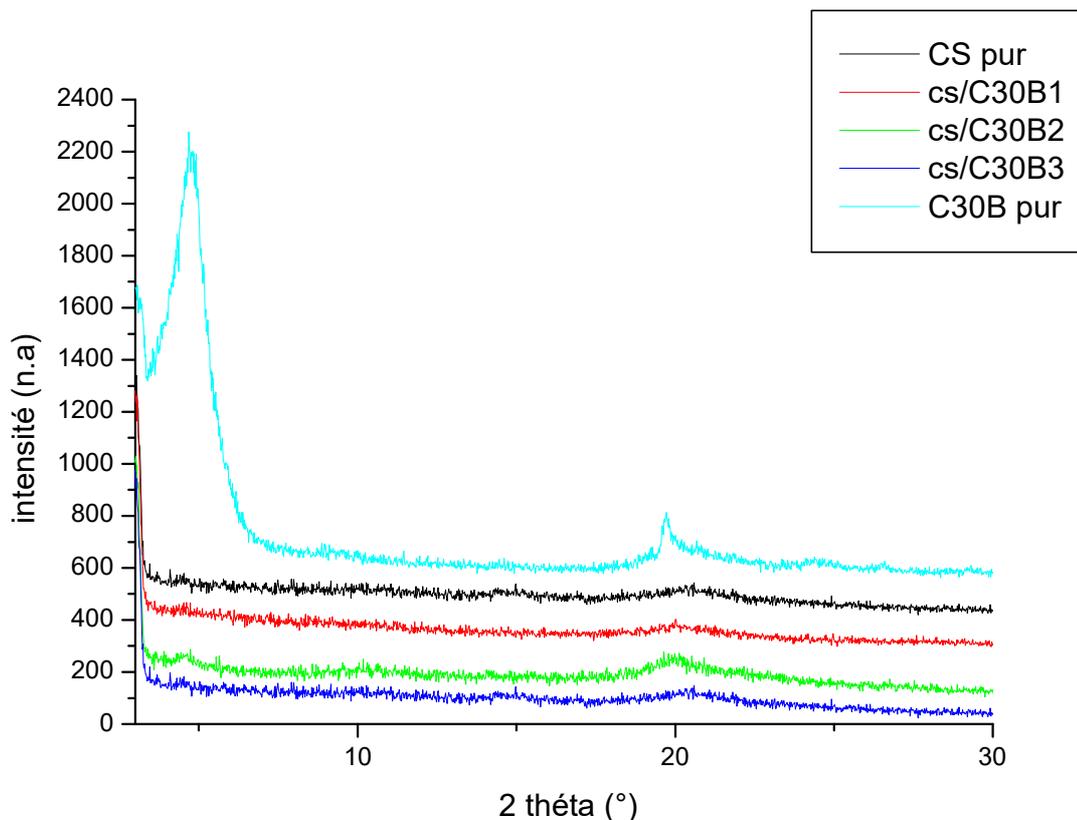


Figure IV.3 : Diffraction des rayons X du chitosane et des films composites chitosane/C30B contenant 1%, 2% et 3% de C30B.

Dans le cas des nanocomposites CS/C30B présentés en **Figure IV.3**, on n'observe aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques du CS, ce qui suggère que l'ajout de la charge n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du CS. Par contre on remarque une augmentation de l'intensité de ces pics avec un léger élargissement pour certains après l'ajout de la charge, attribué à l'effet de nucléation qui provoquerait une augmentation du taux de cristallinité.

En ce qui concerne la région des petits angles, présentée en **Figure IV.2**, aucun nanobiocomposite ne montre l'apparition d'un pic au même endroit que le pic caractéristique de la charge C30B. Cette absence peut, soit traduire par la présence d'un système exfolié car la distance entre les feuillettes est trop importante, soit montrer que la nature ordonnée n'est plus présente. Cette dernière hypothèse peut s'expliquer par la faible solubilité de la Cloisite dans l'acide acétique, ce qui conduit à l'agrégation de la charge dans la matrice.

Sarmila et al [2] ont signalé que lorsque la cloisite 30B a été ajouté au chitosane, les pics sont restés à la même position, quelle que soit la quantité ajoutée indiquant qu'aucune interaction ne s'est produite donnant lieu à une mauvaise dispersion de la cloisite dans le chitosane.

Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec ceux rapportés par **Pantoustier et al [3]**, qui ont étudié les nanocomposites à matrice PCL préparés avec différents types des nanocharges. Ils ont montré par DRX que le PCL/C30B a une structure exfoliée. Dans une étude menée par **Pluta et al [4]** sur les mélanges PLA/C30B, ils ont obtenus une exfoliation au sein de la matrice PLA, qu'ils ont attribué à l'intercalation des chaînes de poly (acide lactique) dans les galeries d'argile. Une autre structure est obtenue par **Dana et al [5]**, en travaillant sur le même nanocomposite, où une morphologie intercalée est enregistrée par l'analyse DRX. Un résultat comparable à celui-ci a été rapporté par **Mohanty et al [6]**, qui ont préparé à l'état fondu des nanocomposites PBAT/C30B, ont montré que cette nanocharge présente une bonne dispersion dans cette matrice et une structure exfoliée a été obtenue.

IV.3. Stabilité thermique des nanocomposites à matrice Chitosane

IV.3.1. Stabilité thermique de CS/C30B

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour examiner la stabilité thermique de la matrice CS pure et de ses différents nanocharges (Cloisite® 30B et le graphène fonctionnalisé époxy), sous une atmosphère inerte (N₂) dans l'intervalle des températures comprises entre l'ambiante et 600°C.

La comparaison entre les différentes formulations a été réalisée à la base de certains paramètres:

- La température de début de décomposition définie comme étant la température à laquelle 5% de la masse initiale de la prise d'essai a disparu (T_{5%});
- La température à laquelle 20 et 50% de la masse initiale de la prise d'essai est perdue (T_{20%} et T_{50%});
- La température qui correspond à la vitesse maximale de dégradation du matériau analysé (T_{d_{max}}).

Les **Figures IV.4a et 4b** présentent les thermogrammes ATG et DTG respectivement, pour les nanobiocomposites CS/C30B à différents taux de charges 1 ; 2 et 3% en masse et comparés avec ceux du CS vierge.

Le Thermogramme ATG du CS nous a permis de déduire sa température de début de dégradation située à 232°C. On assiste à un processus de perte de poids similaire pour toutes les membranes. Vu l'allure des courbes **Figure IV.4a** et **Figure IV.4b**, la dégradation se fait en trois étapes (présence de trois paliers), le premier se situe entre 50°C et 100°C relatif au départ de l'humidité et la désorption des gaz. Le deuxième palier se situe entre 200°C et 300°C et est attribué à la dégradation de polymère (chitosane) et le troisième palier se situe entre 400°C et 600°C et cela est dû à la décomposition résiduelle. Ce même comportement a été rapporté dans la littérature [7] que entre 25 et 150°C, toutes les particules présentent une première perte de masse comprise entre 7 et 10% environ, liée à la déshydratation du matériau : la présence des groupements -OH et amines sur les chaînes de chitosane permettent la fixation de molécules d'eau avec des liaisons fortes et moins fortes respectivement, ce qui explique le début de la déshydratation pour des températures inférieures à 100°C. Entre 106 et 200°C, le chitosane présente une perte de masse d'environ 4% à 200°C ; celle-ci est probablement associée à la présence des sels hydratés tels que les acétates de sodium, issus du procédé de génération, qui n'ont pas été éliminés par le lavage et qui ont libéré les molécules d'eau contenues dans les cristaux sur cette plage de température. En effet, **Marie Malet** a signalé le même comportement du thermique pour le chitosane (trois étapes), avec une température de à la vitesse maximale de dégradation de 200 °C. D'après **Marie Malet**, la dégradation de chitosane se fait en trois étapes différentes, la première a lieu entre la température ambiante et 140°C, une perte de masse de l'échantillon testé de 6 % traduit l'évaporation de l'eau faiblement liée au polymère. La deuxième étape de dégradation a lieu entre 200 et 400 °C, elle correspond à la dépolymérisation du chitosane. Enfin, une troisième étape reflète la décomposition résiduelle pour des températures supérieures à 400 °C [8].

En **Figure IV.4a**, pour des températures inférieures à 600 °C, l'allure générale des courbes de tous les échantillons est identique où on constate un seul palier de stabilité qui s'étale de la température ambiante jusqu'à la température de début de décomposition où la perte de masse est quasiment nulle. Au-delà de la température de début de décomposition, l'allure des thermogrammes montre un processus de dégradation en trois étapes pour CS et des nanobiocomposites CS/C30B à différents taux de décomposition.

En **Figure IV.4b** on constate également une nette amélioration de la tenue thermique des nanobiocomposites CS/C30B comparée à celle du polymère. La plupart des auteurs [9], attribuent cette amélioration de la tenue thermique à l'effet barrière joué par les nanoplaquettes d'argile qui empêchent le dégagement et le départ des gaz de volatilisation

issus de la décomposition du polymère, ainsi que la transmission lente de la chaleur du milieu extérieur limitant ainsi la décomposition rapide du matériau.

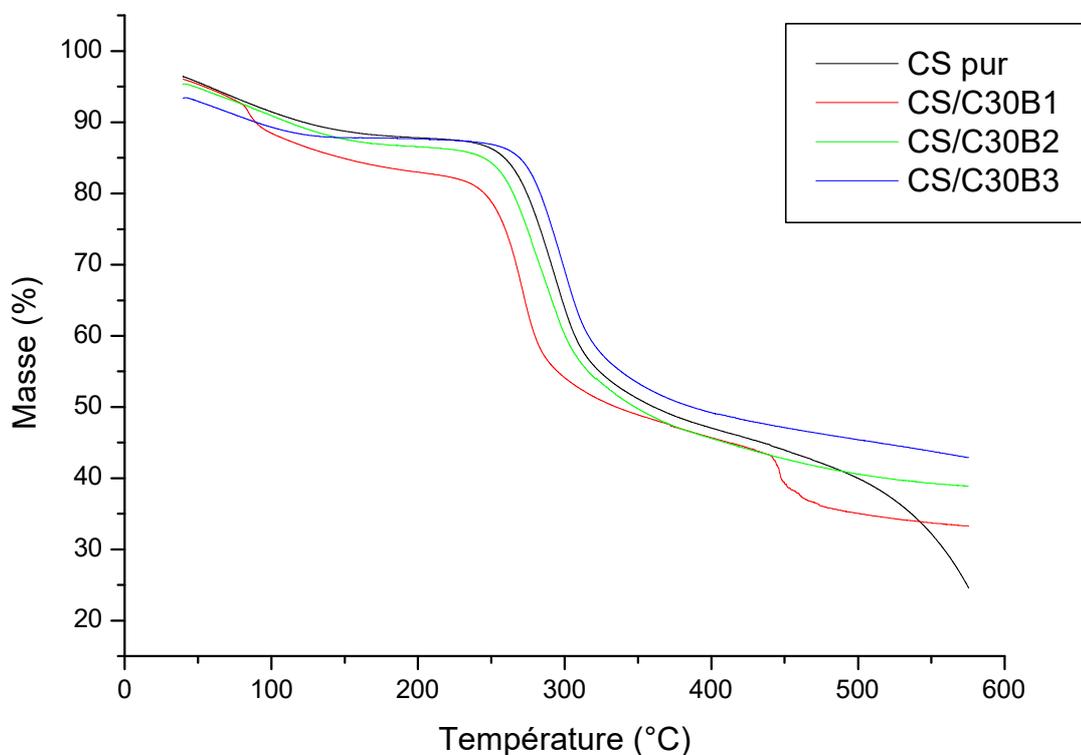


Figure IV.4a : courbe ATG de la matrice chitosane/ C30B.

Lorsque le taux de nanocharge augmente, cet effet barrière est amplifié, d'où une tenue thermique croissante. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés par plusieurs auteurs sur des nanobiocomposites à matrice CS.

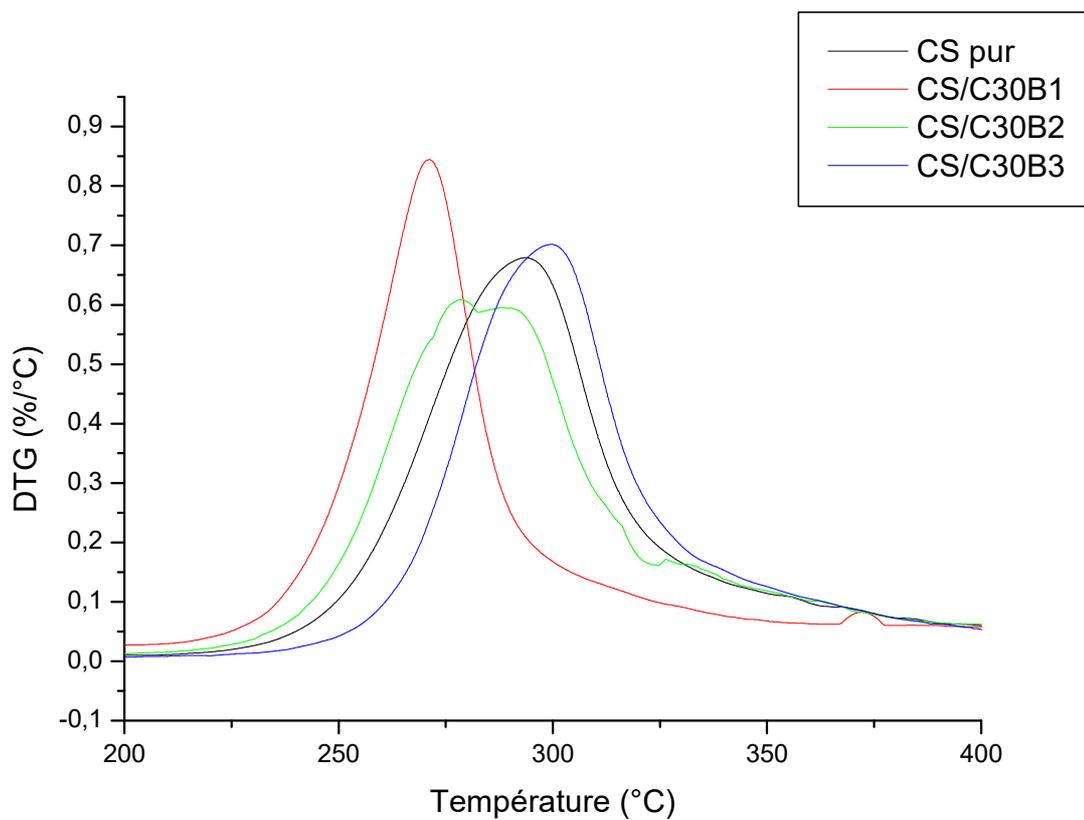


Figure IV.4b : courbe DTG de la matrice chitosane/C30B.

Le mécanisme de dégradation de tous les mélanges binaires se fait en une seule étape sur la plage de températures allant de 200 à 600°C, comme illustré sur la **Figure IV. 4b**.

La température à laquelle la vitesse de décomposition est maximale se trouve décalée vers les hautes valeurs en comparaison à la matrice CS vierge pour le 3%, indiquant un effet stabilisant de la cloisite dans la matrice CS mais pour la vitesse de décomposition de 2% et décalé en le comparant avec 2% et cela signifie que la cloisite joue le rôle d'un catalyseur au lieu d'être un inhibiteur dans ce temps.

Le **tableau IV.1** Regroupe les différentes propriétés thermiques des échantillons nanobiocomposites, telles que, la température de début de décomposition correspondant à 5% de perte de masse $T_{d5\%}$, la température correspondant à 50% de perte de masse ($T_{d50\%}$) et le taux de résidu.

D'après le **tableau IV.1**, on note que la température de début de décomposition du CS vierge est de 232 °C, qui est en accord avec les valeurs rapportés en littérature [10].

Toutefois, l'incorporation de la Cloisite 30B dans le CS permet d'accroître la $T_{d5\%}$ de 8°C pour le nanobiocomposite chargé avec 3% en masse comparé au CS vierge. On constate également d'après les résultats présentés dans le **tableau IV.1**, une nette amélioration de la tenue thermique des nanobiocomposites CS/C30B comparée à celle du CS. En effet, une augmentation de la stabilité thermique est enregistrée pour l'ensemble des nanobiocomposites élaborés à base de CS comparé à la matrice seule.

Tableau IV.1 : Les paramètres thermiques ATG et DTG de la matrice chitosane/ C30B.

Matériaux	T de début décomposition	T _{50%} (°C)	T _{v max%} (°C)
CS	232	275	293
CS/1%C30B	221	260	271
CS/2%C30B	231	269	279
CS/3%C30B	241	283	299

Le poids résiduel après décomposition complète des nanobiocomposites CS/C30B augmente avec la teneur en argile [11]. Cette augmentation est due à la matière inorganique qui ne s'est pas dégradée.

IV.3.2. Stabilité thermique de CS/GFE

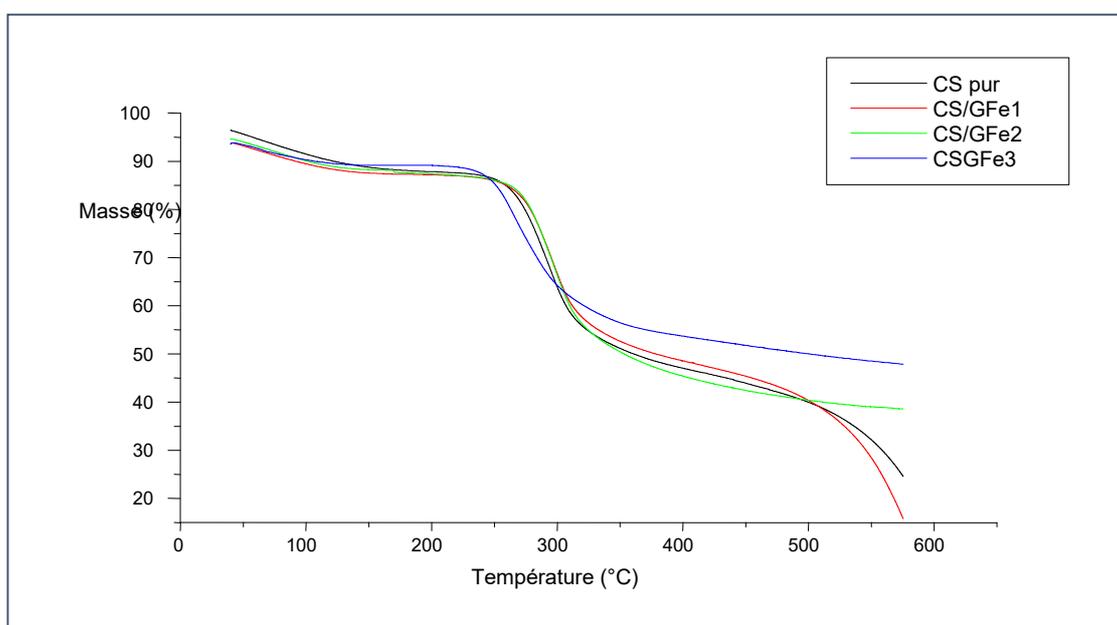
Les **Figures IV.5a et IV.5b** représentent respectivement les courbes ATG et DTG pour les mélanges CS/GFe.

L'incorporation du graphène fonctionnalisé époxy (GFe) de différents pourcentages massiques dans la matrice chitosane offre un effet stabilisant puisque la température de début de dégradation se produit à une température plus élevée.

L'augmentation du pourcentage massique du graphène fonctionnalisé époxy n'a aucun effet supplémentaire sur les paramètres thermogravimétriques de la matrice CS qui peut être dû à la mauvaise dispersion de ce renfort. En effet, la $T_{5\%}$ passe de 276°C pour le chitosane pur à 280°C, 277°C et 262°C respectivement dans les mélanges binaires contenant 1, 2 et 3% en masse de GFE. Il est à noter que la meilleure tenue thermique est obtenue avec l'addition de 2% en masse de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice CS.

Le nanocomposite contenant 2% de graphène fonctionnalisé époxy (GFe) commence à se dégrader à 256 °C, ce qui est supérieur de 3 °C à celui du chitosane pur. Cela montre bien que le graphène fonctionnalisé époxy améliore la stabilité thermique du chitosane. Ce résultat peut être dû aux propriétés intrinsèques de ce type de renfort.

Des résultats similaires ont déjà été rapportés dans de nombreux travaux récents qui démontrent que l'inclusion de graphène fonctionnalisé époxy dans les nanocomposites à base de polymère a un effet positif sur leurs propriétés thermiques (**Song et al 2015 [12]** et **Issaadi et al, 2016[13]** et **Issaadi et al, 2017[14]**). **Adrar et al [15]** ont signalé que l'association de 5% en masse de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PBAT a induit une amélioration de la stabilité thermique et cela peut être attribué à la capacité de graphène à arrêter la diffusion des substances volatiles. Cependant **Bouakaz et al ,2017 [16]** ont trouvé que le graphène fonctionnalisé époxy améliore significativement la stabilité thermique de la matrice PLA/PCL. Ce même comportement a été rapporté par **Bouakaz et al, 2018 [17]** qui ont étudié les nanocomposites PCL/GFE et ternaires OMT/Gr-PCL. Les auteurs ont montré par l'analyse ATG que la stabilité thermique et la perméabilité aux vapeurs d'eau de la matrice PCL ont été considérablement améliorées et dépendent de la dispersabilité des différents nanocharges conduisant à de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés qui permettent leur utilisation dans de nombreux domaines d'application tels que l'emballage.



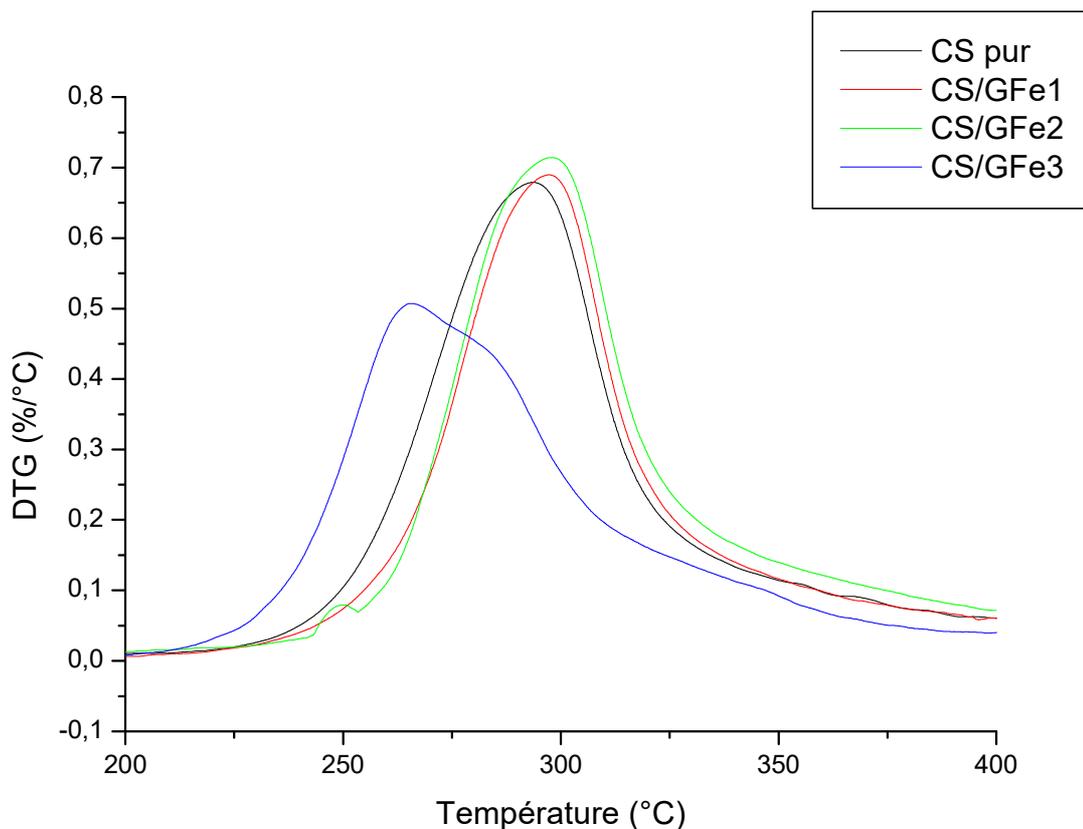


Figure IV.5 : courbe ATG (a) et DTG (b) de la matrice chitosane / GFe.

Le **tableau IV.2**. Regroupe tous les paramètres thermiques relevés à partir des courbes ATG et DTG des mélanges chitosane/ GFe.

Tableau IV.2 : Les paramètres thermiques ATG et DTG de la matrice chitosane/ GFe.

Matériaux	T _{de début décomposition}	T _{50% (°C)}	T _{v max (%°C)}
CS	232	276	293
CS 1% GFe	233	280	297
CS 2% GFe	235	277	298
CS 3% GFe	218	262	265

Conclusion

Il est bien connu que l'utilisation des particules argileuses comme charges dans les matériaux polymères a un grand effet sur la dégradation thermique de ces derniers en agissant en tant que barrière à la diffusion des molécules volatiles produites lors du processus de dégradation. L'incorporation de la Cloisite® 30B améliore la stabilité thermique du CS. En effet, la température de début de décomposition du CS se trouve décalée vers les températures les plus élevées en présence de la Cloisite® de 232°C à 241°C contrairement au résultat obtenu lors de l'incorporation de GFE dans la matrice Chitosane pur passe de 232°C à 235°C pour les nanocomposites CS/GFE on conclut que le meilleur résultat est obtenu dans les nanocomposite à base C30B.

Références bibliographique

- [1] Kim, D.S., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.-J. *Polymers*, 2015, 7, 527
- [2] Sarmila Sahoo, Abhisek Sasmal, Debasish Sahoo, Padmalochan Nayak,(2010),Synthesis and Characterization of Chitosan-Polycaprolactone Blended with Organoclay for ControlRelease of Doxycycline,Journal of Applied Polymer Science,1-9.
- [3] N. Pantoustier, B. Lepoittevin, M. Alexandre, A. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, (2002), *Polymer Engineering and Science*, 42, 1928.
- [4] M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux, (2007),*European Polymer Journal*, 43, 2819.
- [5] K. Dana, J. Scudla, R. Puffr, A. Sikora, J. Baldrian, J. Kovarova, M. Slouf, F. Rypacek,(2006), *European Polymer Journal*, 42, 888.
- [6] S. Mohanty, S. K. Nayak, (2012), *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 195, 2012.
- [7] Hijazi Nabila, (2014), «Développement de composites nanostructurés à base de biopolyesters et de nanoparticules de chitosane générées par des procédés assistés par CO2 supercritique», thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [8] Marie Matel, 2014 «Préparation de films à base de chitosane par voie fondue», thèse de doctorat, Université de Montréal.
- [9] YixiangXu, Xi Ren, Milford A. Hanna,(2005)«Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization»,Wiley InterScience,1-8.
- [10] Ping.PingZuo , Hua.Feng Feng, Zhi.ZhenXu, Ling.Fan Zhang, Yu.Long Zhang, Wei Xia and Wen.Qing Zhang, (2013),«Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films», *Chemistry Central Journal*,1-11.
- [11] S.F. Wang , L. Shen , Y.J. Tong , L. Chen , I.Y. Phang , P.Q. Lim , T.X. Liu,(2005),«Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites:Preparation and characterization»,*Polymer Degradation and Stability* 90, 123e131.
- [12] Song. J, Gao. H, Zhu. G, Cao. X, Shi. X, Wang. Y, (2015), «The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocompositenanofiber scaffoldsand their application for directing cell behaviors», *Carbon* 95, 1039–1050.
- [13] Issaadi. K, Habi. A, Grohens. Y, Pillin. I, (2016),«Maleic anhydride-grafted poly(lactic acid)as a compatibilizer in poly(lactic acid)/graphene oxide nanocomposites»,*Polym. Bull*, 73, 2057–2071.

[14] **Issaadi. K, Pillin. I, Habi. A, Grohens. Y**, (2017) ,«Synergetic association of grafted PLA and functionalized graphene on the properties of the designed nanocomposites», Polym. Bull, 74, 997–1010.

[15] **Adrar. S, Habi. A, Ajji. A, Grohens. Y**, (2017),«Combined effect of epoxy functionalized graphene and organomontmorillonites on the morphology, rheological and thermal properties of poly (butylenesadipate-co-terephthalate) with or without a compatibilizer», Appl. Clay Sci, 146, 306–315.

[16] **Bouakaz.B.S, Habi. A, Grohens. Y, Pillin. I**, (2017),«Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: new strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend», Appl. Clay Sci, 139, 81–91.

[17] **BoubkeurSeddikBouakaza, AbderrahmaneHabi, Yves Grohens, Isabelle Pillin**, (2018),«Effect of combinations of nanofillers on rheology-structure relations in biodegradable poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites», Appl Clay Sci, 161 (2018) 35–47.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans le cadre de notre mémoire, nous nous sommes intéressés au nanocomposites à matrice chitosane (CS). A cet effet, deux types de renforts de tailles nanométriques ont été utilisés (la Cloisite ®30B et le graphène fonctionnalisé époxy).

L'étude a porté, d'une part, sur l'élaboration des nanocomposites binaires à matrice Chitosane (CS)/C30B et d'autre part, sur l'élaboration des nanocomposites à base du CS / GFE dans la voie solvant.

Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé deux techniques différentes : la DRX et l'ATG ces dernières nous ont conduites aux principaux résultats suivants :

La diffraction des rayons X montre que les nanocomposites binaires CS/GFE ont montré des structures intercalées alors que les nanocomposites binaires CS/C30B ont donné des structures exfoliées.

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) montre une amélioration considérable au niveau de la température de dégradation du chitosane seul qui est estimée à 232°C. Cette dernière a été améliorée presque d'environ 9°C dans le cas du nanocomposite CS/C30B, ce qui est dû forcément à une bonne dispersion de la charge C30B dans la matrice CS alors que pour le CS/GFE, une amélioration de 3°C a été observé.

Comme perspectives, il sera utile d'examiner la morphologie des différents matériaux élaborés par d'autres techniques telles que la microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie électronique à transmission MET.

Résumé

Ce travail a permis, de préparer et de caractériser des nanocomposites à matrice chitosane (CS), en utilisant la technique de mélange en solution suivie par une étape d'évaporation pour fabriquer des membranes nanocomposites chitosane/ cloisite 30B (C30B) et des membranes nanocomposites chitosane/graphène fonctionnalisé époxy (GFe), à différents pourcentage massiques (1%, 2% et 3%), induisant une forte amélioration des propriétés par rapport au chitosane pur. La diffraction des rayons X (DRX) montre que le nanocomposite binaire CS/GFe est intercalé, du à la mauvaise dispersion de la charge (GFe), par contre le nanocomposite CS/C30B est exfolié implique une meilleur dispersion de la charge (C30B). L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre une amélioration considérable au niveau de la de la température de dégradation du chitosane pur qui est estimé à 232°C ; et cette dernière a été amélioré de 9 °C (241°C) pour le nanocomposite CS/C30B à 3%, et de 3°C (235°C) pour le nanocomposite CS/GFe à 2% ce qui due forcément à une bonne dispersion des deux charges dans la matrice.

Mots clés : chitosane ; cloisite® 30B ; graphène ; propriétés ; dispersion.

Abstract

This work made it possible, to prepare and characterize the chitosan (CS) nanocomposites using the solution-mixing technique following the evaporation step of the solvent to manufacture nanocomposite membranes chitosan/Cloisite® 30B and nanocomposites membranes chitosan/graphene of the epoxy study (GFe) with different percentages by weight (1,2 and 3% by weight), leading to a strong improvement in properties relative to the chitosan pure. X-ray diffraction shows that the CS/GFe binary nanocomposite is intercalated, due to the poor dispersion of the charges (GFe), the CS/C30B nanocomposite is exfoliated and implies a better dispersion of the charges. Thermogravimetric analysis (ATG) shows a considerable improvement in the degradation temperature of chitosan pure, which is estimated at 232°C ; And the latter will soon be 9°C (241°C) for the chitosan/C30B nanocomposite at 3%, and 3°C (235°C) for the CS/GFe nanocomposite at 2%, which is intended for good dispersion of the two charges in the matrix.

Keywords : chitosan ; Cloisite® 30B; graphene ; Nanocomposites; Properties; Dispersion.