

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'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Thème

**Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice chitosane :
application dans le domaine des membranes**

Préparé par :

ABDELLI Fahima & IDIRI Kamilia

Jury :

Présidente : ROUBA Nabila	MCB	UAMB
Examinatrice : HAMMICHE Dalila	MCA	UAMB
Promotrice : BOUARICHE Zakia	MAA	UAMB
Co-Promoteur : HABI Abderrahmane	Professeur	UAMB

Promotion 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force de tous les jours et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions infiniment, **Zakia BOUARICHE** et **Dr Abderrahmane HABI** de nous avoir encadré et de nous avoir témoigné leur soutien et leur confiance.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus car c'est grâce à eux que nous sommes là aujourd'hui.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous nos enseignants de nous avoir accompagnés durant cette formation et toute personne qui a collaboré ou participé de près ou de loin pour accomplir ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

*A mes chers parents ma mère et mon père pour leurs amours, leurs patiences,
leurs soutiens et leurs encouragements.*

A mes grands-parents.

A mes très chers frères : Nadjim, Hamza et Massinissa.

A toute ma famille.

A toutes mes amies : Thiziri, Kamilia, Chahinez, Thinhinane, Nadjet.

A tous ceux que j'aime.

Mina

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

*A tous ceux que j'ai de précieux, mes chers parents mon tout dans la vie,
qu'Allah les bénis et les protège et les gardes en bonne santé.*

A ma très cher sœur Kahina et belle-sœur Sabrina .

A mon cher frère Lyes et beau-frère Nadir.

A mes petites nièces chéries Nadine et Neila.

A mon petit neveu Ilyane.

A mes copines Thinhinane et Chahinez.

A toi Fahima merci beaucoup ma sœur.

A Mimo.

A tous ceux que j'aime.

Kamy

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables	6
Figure I.2 : Structure chimique de la chitine	7
Figure I.3 : Structure chimique du chitosane.....	8
Figure I.4 : Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane.....	8
Figure I.5 : Structure en nid d'abeilles du graphène. (A) : une monocouche de graphite (graphène), (B): Allotropes du carbone fullerène, (C): nanotube de carbone, (D): graphène	12
Figure I.6 : Différentes voies d'obtention du graphène.....	14
Figure I.7 : Structure d'un nanocomposite.....	16
Figure I.8 : Représentation des différentes morphologies des nanocomposites	17
Figure I.9 : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu.....	19
Figure I.10 : Elaboration de nanocomposites en solution	19
Figure I.11 : Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire	20
Figure II.1 : Schéma d'une membrane sélective	24
Figure II.2 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure	25
Figure II.3 : Représentation schématique d'une membrane composite	27
Figure II.4 : Schéma du module plan.....	27
Figure II.5 : Schéma du module turbulaire.....	28
Figure II.6 : Schéma des modules bobinés en spirale	28
Figure II.7 : Module à fibre creuse.....	29
Figure II.8 : Schéma illustrant la méthode d'inversion de phase	30
Figure II.9 : Schéma illustrant le processus d'agglomération	31
Figure II.10 : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiationcorrosion	32

Figure II.11 : Appareillage infrarouge à transformée de fourrier	37
Figure II.12 : Microscope électronique à balayage (JEOL JSM 6300)	37
Figure III.1 : Images MEB de la surface supérieure de (a) GO, (b) CS/0, (c) DG-CSGO, et (d) les membranes DN-CSGO. Image du MEB de la Section transversale de (e) GO, (f) CS/0, (g) DG-CSGO, et (h) DN-CSGO membranes	41
Figure III.2 : Modèles DRX de membranes CS, GO et CS/GO sèches.....	41
Figure III.3 : Spectre IR-TF des membranes CS et CS/GO avant et après l'absorption de CR ..	43
Figure III.4 : Effet de divers paramètres sur l'adsorption du CR (a) temps de contact (b) concentration initiale (c) pH (d) la quantité de dosage de l'adsorbant pour CS (■) et CS/GO ...	44
Figure III.5 : Ajustement de la courbe linéaire a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin isotherme de l'adsorption de CR sur CS (■) et CS/GO (-)	45
Figure III.6 : Effet de la concentration de GO sur la sorption des ions métalliques en utilisant l'adsorbant nanofibreux CS/GO.....	47
Figure III.7 : Effet du pH sur le comportement de la sorption des ions métalliques à l'aide de l'adsorbant nanofibreux CS/GO	47
Figure III.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de métaux lourds en utilisant des nanofibres de CS/GO.....	48

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés et applications de chitosane.....	10
Tableau I.2: Quelques applications des nanocomposites lamellaires	22
Tableau II.1: Classification des procédés membranaires en fonction de leurs forces motrices..	35
Tableau III.1: Données d'analyse de la surface (BET) des membranes	43
Tableau III.2 : Constantes isothermes d'équilibre pour l'adsorption de CR sur la membrane de CS et de CSOG	45
Tableau III.3 : Efficacité de régénération des nanofibres pour la sorption des ions métallique .	49

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique.

CS : Chitosane

CR : Colorant rouge.

DDA : Degré de désacétylation.

DRX : Diffraction des rayons-X.

IR-TF : Infrarouge à transformée de fourrier

GO : Oxyde de graphène

MNMM : Membranes nanocomposites à matrice mixte.

BM : Bleu de méthylène.

MO : Méthylorange.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

TEM : Microscopie électronique à transmission

XPS : Spectrométrie photo électronique.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	
Chapitre I : Nanocomposites à matrice chitosane	
I.1 Qu'est-ce qu'un biopolymère ?	4
I.2 Pour quoi les biopolymères ?	4
I.3 Avantages et inconvénients des biopolymères	4
I.3.1 Principaux avantages des biopolymère	5
I.3.1 Principaux avantages des biopolymère	5
I.4 Classification des biolymères	5
I.5 Chitine et Chitosane	6
I.5.1 Historique.....	6
I.5.2 Définitions et structures.....	7
I.5.3 Procédé d'obtention de la chitine et de chitosane	8
I.5.4 Préparation du chitosane.....	8
I.5.5 Caractéristiques du Chitosane	9
1.5.5.1 Masse moléculaire	9
1.5.5.2 Degré d'acétylation	9
1.5.5.3 Solubilité	9
1.5.5.4 Viscosité.....	10
1.5.5.5 Cristallinité	10
I.5.6 Propriétés et principale applications de chitosane	10
I.6 Nanocharges	11

I.6.1 Graphène	11
I.6.1.1 Historique et Présentation du graphène	11
I.6.1.2 Propriétés physiques et chimiques du graphène	12
I.6.1.3 Techniques de préparation du graphène	13
I.6.1.4 Oxyde de graphite et Oxyde de graphène	14
I.6.1.5 Applications de graphène	15
I.7 Nanocomposites	15
I.7.1 Histoire et intérêt du développement des polymères chargés	15
I.7.2 Définition	15
I.7.3 Types des nanocomposites.....	16
a. Microcomposites.....	16
b. Nanocomposites intercalé	16
c. Nanocomposites exfolié	16
I.7.4 Constituants des nanocomposites.....	17
I.7.5 Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites	18
I.7.5.1 Préparation à l'état fondu	18
I.7.5.2 Mélange en solution	19
I.7.5.3 Polymérisation « in situ »	20
I.7.6 Propriétés des nanocomposites polymère/argile	20
A. Propriétés mécaniques	20
B. Propriétés de transfert thermique.....	21
C. Propriétés de barrières.....	21
I.7.7 Quelques domaines d'applications des nanocomposites	21
Références bibliographiques	

Chapitre II : Membranes

II. Membranes.....	23
II.1 Généralités sur les membranes	23
II.2 Définition d'une membrane.....	23
II.3 Classification des membranes	24
II.4 Structure des membranes	24
a. Membranes symétriques (ou isotropes)	25
b. Membranes asymétriques (ou anisotropes)	25
II.5 Matériaux utilisés et leurs propriétés	25
II.6 Nature chimique des matériaux	26
II.6.1 Membranes organiques.....	26
II.6.2 Membranes inorganiques (céramique)	26
II.6.3 Membranes composites	26
II.7 Géométrie des membranes	27
II.7.1 Module à membrane plane	27
II.7.2 Module tubulaire	28
II.7.3 Module spiralé	28
II.7.4 Module à fibres creuses.....	29
II.8 Techniques de fabrication des membranes nanocomposite à matrice mixte.....	29
II.8.1 Inversion de phases	30
II.8.2 Agglomération	31
II.8.3 Etirement	31
II.8.4 Irradiation-corrosion.....	31
II.8.5 Lixiviation	32
II.8.6 Revêtement	32

II.9 Propriétés caractéristiques des membranes	32
II.9.1 Taille des pores	32
II.8.2 Seuil de coupure.....	33
II.9.3 Sélectivité	33
II.9.4 Perméabilité	33
II.9.5 Résistance électrique	34
II.9.6 Capacité d'échange	34
II.9.7 Taux de gonflement.....	34
II.10 Classification des procédés membranaires en fonction de leurs forces motrices	35
II.11 Applications des membranes nanocomposites	35
II.12 Vieillessement chimique des membranes	35
II.13 Techniques d'analyse et de caractérisation des membranes.....	36
II.13.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	36
II.13.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF)	36
II.13.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	37
II.13.4 Microscopie électronique à transmission (TEM)	38
II.13.5 Diffraction des rayons-X (DRX)	38
II.13.6 Spectrométrie photo électronique X (XPS)	38
Références bibliographiques	
Chapitre III : synthèse d'articles (membranes nanocomposites CSGO, caractérisation et application)	39
Références bibliographiques	
Conclusion générale	51

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, l'utilisation intensive des matériaux polymères est attribuée à leur extraordinaire combinaison de plusieurs propriétés, à leur poids assez léger, à leur faible coût et à leur facilité de traitement. Toutefois, pour l'amélioration de certaines propriétés telles que la stabilité thermique et mécanique, un grand nombre d'additifs ont été ajoutés à la matrice polymère hôte pour élaborer des composites hybrides (organiques/inorganiques) [1].

Un composite à matrice polymère est un matériau consistant en une matrice de polymère combinée avec une ou plusieurs autres phases dispersées. Ces phases peuvent avoir des propriétés physiques et ou chimiques significativement différentes. Grâce à la combinaison contrôlée des composants, de nouveaux matériaux sont obtenus avec des propriétés distinctes des composants individuels [2].

Si au moins un des composants a des dimensions nanométriques, ces matériaux sont appelés nanocomposites. Par rapport à des composites de taille micrométrique et en raison des dimensions des particules de la phase nanométrique, les nanocomposites présentent des propriétés nouvelles et améliorées telles que par exemple l'homogénéité de dispersion, la stabilité thermique et la résistance à la flamme, des propriétés mécaniques plus performantes, des propriétés électriques et optiques plus intéressantes [3-5].

Découverts en 1987, et depuis, les nanocomposites à base de polymères sont considérés comme un pilier dans le domaine de la science des nanomatériaux. L'utilisation des nanocharges notamment le graphène, les nanotubes de carbone, les fullerènes, les nanofibres de carbone, le graphite et l'argile; permet de fabriquer des nanocomposites à hautes performances, à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques, électriques et optiques. Cela permet d'avoir de nombreuses applications dans les secteurs industriels et médicaux [6].

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé.

La dépollution d'environnement est l'objectif important des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement. Parmi les alternatives possibles, les techniques membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important, offrent

plusieurs avantages et s'intègrent parfaitement aux tendances mondiales en matière de gestion de la matière et de l'énergie [7].

Les procédés de séparation par membranes sont des opérations unitaires, au même titre que la distillation, la cristallisation, l'extraction liquide et la filtration. C'est la filtration qui ressemble le plus aux techniques membranaires que peuvent être décrites grossièrement comme des filtrations à flux tangentiel ou la taille des pores sont très réduite. La taille des pores dépend de la membrane de filtration utilisée. Ce qui détermine aussi le type de procédé membranaire. Elle est utilisée essentiellement pour opérer des séparations sélectives des particules et peut être classé selon la nature des membranes utilisées, leur force motrice ou encore selon les types de solutés qu'elles sont capables de séparer [8].

La filtration sur membrane est une méthode de traitement de l'eau rentable qui fournit une excellente élimination pour une large gamme de contaminants avec une durée de vie relativement longue et un produit élevé de récupération. Les nouveaux nanomatériaux offrent la possibilité de développer des membranes en régime de nanofiltration qui peuvent aborder l'élimination des contaminants qui ne sont généralement pas éliminés par microfiltration ou ultrafiltration.

Les membranes polymères sont les candidats les plus favorables pour les membranes de nanofiltration grâce à une stabilité thermique et chimique avantageuse [9].

Le chitosane (CS) a été considéré comme un adsorbant potentiel pour l'élimination des polluants toxiques en raison de ses groupes amino et hydroxyle, de ses propriétés physico-chimiques telles que sa stabilité chimique, de sa réactivité et de sa sélectivité élevées vis-à-vis des polluants et de son comportement exceptionnel en matière de chélation.

L'oxyde de graphène (GO) présente une capacité d'adsorption élevée en raison de ses propriétés particulières : surface spécifique élevée, sites fonctionnels riches en oxygène avec des groupes hydrophiles et hydrophobes et bonne stabilité thermique et chimique. Ainsi, l'oxyde de graphène peut être utilisé dans la décontamination des eaux usées en raison de ses propriétés d'adsorption, ayant la capacité d'éliminer un ou plusieurs composés toxiques [10].

Dans les applications de traitement de l'eau, les nanocomposites CS/GO ont principalement été utilisés comme adsorbant pour éliminer des contaminants tels que le chrome, les ions cuivre, d'autres ions métalliques, et des molécules de colorant. Les fortes liaisons hydrogène et l'attraction électrostatique entre les feuillettes de GO chargées négativement et les groupes de polysaccharides

chargés positivement dans le CS font du CS/GO un nanocomposite stable et biocompatible doté d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques [9].

Rappelons que notre travail consiste en une synthèse bibliographique sur les membranes nanocomposites CS/GO et leurs différentes applications. A cet effet, nous avons structuré notre mémoire en trois grands chapitres :

Le premier chapitre consiste à présenter quelques généralités sur les biopolymères et en d'autre part une étude détaillée sur le chitosane, et les nanocharges oxyde de graphène.

Le deuxième chapitre présente quelques généralités sur les membranes.

Le troisième chapitre comporte une synthèse bibliographique des travaux effectués par différents chercheurs concernant l'élaboration, la caractérisation et l'application des membranes nanocomposites CS/GO.

En fin, une conclusion générale sera exposée à la fin de ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1]: **AP. Mouritz, AG. Gibson**, “Fire Properties of Polymer Composite Materials”, Pub Springer (2006).
- [2]: **I. Plesa, P.V. No Tingher, S. Schlögl, C. Sumereder and M. Muhr**. “Properties of polymer composites used in high-voltage applications”, *polymers*, 8, 173, (2016).
- [3]: **S.H. Jeong , H.C. Song , W.W. Lee , Y.M. Choi , S.S. Lee , B.Y. Hwan-Ryu , J. Phys. Chem. C**, journal of materials science, 114, 22277-22283,(2010).
- [4]: **Y.H Zhang, Lv F.Z, Ke S.J, Yu L, Huang H.T, Chan H.L.W**, *Mater. Chem. Phys*, 129, 77- 82, (2011).
- [5]: **S. Bokern, J. Getze , S. Agarwal , A. Greiner**, “Polymer grafted silver and copper nanoparticles with exceptional stability against aggregation by a high yield one-pot synthesis”, *polymer*, 52, 912-920, (2011).
- [6] : **M. Goumri**, “Nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbone : Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques”, thèse de doctorat, université de Fès, (2017).
- [7] : **B. Troudi**, “Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides: Oxydes métalliques/polymères”, thèse de doctorat, Université de Constantine 1, (2017).
- [8] : **W. Boubekeur**, “Approches a des essais des membranes polymeriques sur la microflore (*E.coli, B.subtilis, P.aeruginosa, Trichoderma et Actinomycètes*)”, mémoire de magister, Université de Mostaganem , (2011).
- [9]: **M. Abolhassani, C.S. Griggs, L.A. Gurtowski, J. A. Mattei-Sosa, M. Nevins, V.F. Medina, T.A. Morgan, and L.F. Greenlee**, “Scalable Chitosan-Graphene Oxide Membranes: The Effect of GO Size on Properties and Cross-Flow Filtration Performance”, *ACS Omega*, 2, 8751–8759, (2017).
- [10]: **A.M. Croitoru, A. Ficai, D. Ficai, R. Trusca, G. Dolete, E. Andronescu, S.C. Turculet**, “Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposite Membranes as Adsorbents with Applications in Water Purification”, *Materials*, 13, 1687, (2020).

Chapitre I

Nanocomposites à matrice chitosane

I.1 Qu'est-ce qu'un biopolymère?

Selon American Society for Testing and Materials (ASTM), les biopolymères sont des polymères dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturels comme les bactéries, champignons et algues [1].

Un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de biomacromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides [2].

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes: l'origine biosourcée du matériau, (i.e. ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (i.e. biodégradable). Il regroupe trois familles de polymères : les polymères biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradables et les polymères non biosourcés mais biodégradables [3].

I.2 Pourquoi les biopolymères ?

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté sur les polymères biodégradables, en raison des stocks pétroliers qui sont amenés à diminuer à moyen terme, mais aussi en raison de problèmes de recyclage des polymères issus du pétrole [4].

Confortés par les notions actuelles d'éco-conception, les biopolymères ont pour vocation de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS, ...) afin de faciliter le recyclage et la gestion de fin de vie des matériaux [5].

Le développement des biopolymères est un enjeu pour demain mais il ne pourra se faire que si ces nouveaux matériaux ont atteint des objectifs bien définis [6] :

- Matériaux hautes performances, égalant au moins celles des thermoplastiques conventionnels.
- Matériaux issus de ressources renouvelables.
- Faible impact sur l'environnement.
- Gestion de fin de vie facilitée.
- Prix compétitif.

I.3 Avantages et inconvénients des biopolymères ^[7]

I.3.1. Principaux avantages des biopolymères

- Neutralité en termes de cycle CO₂.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles.
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

I.3.2. Inconvénients des biopolymères

- Prix de vente élevé (cout plus faible production).
- Propriétés physique parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

I.4 Classification des biopolymères

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, différentes classifications de polymères biodégradables sont proposées.

La **figure I.1** permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables : les agro-polymères et les polyesters biodégradables ^[8].

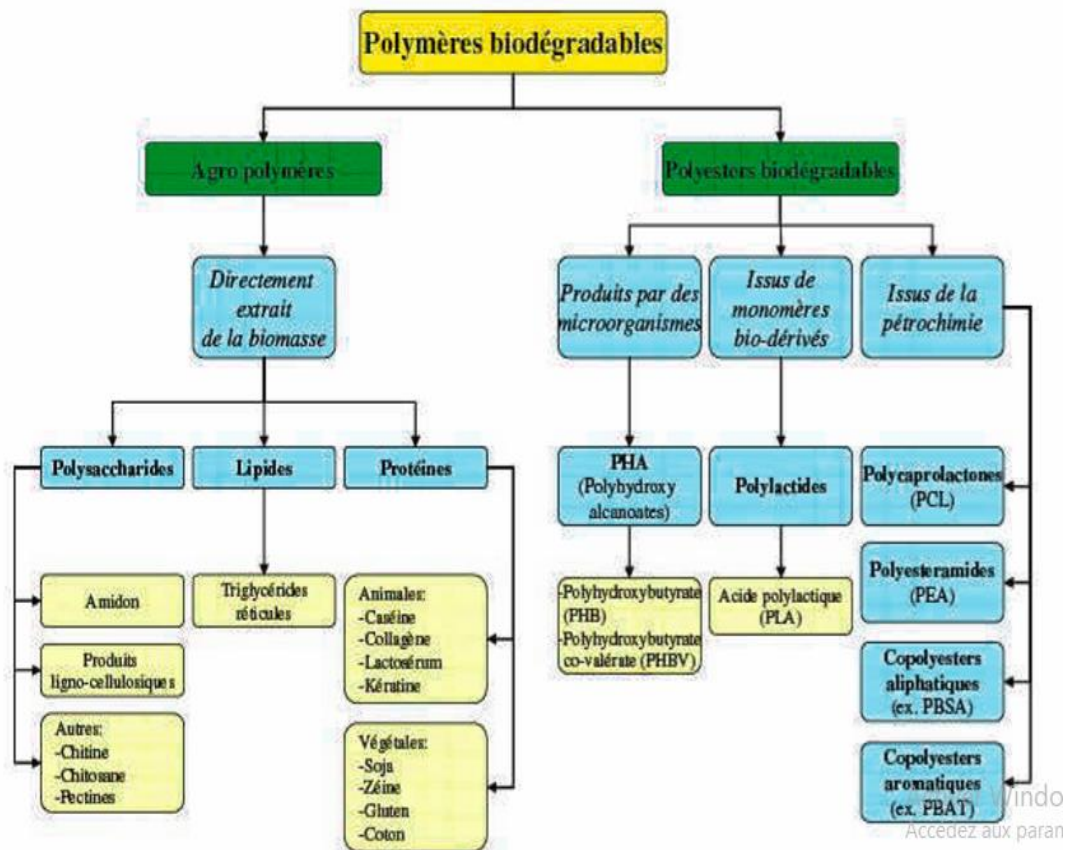


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables [8].

I.5 Chitine et Chitosane

I.5.1 Historique

Parmi les nouvelles familles de macromolécules biologiques, dont la pertinence est de plus en plus évidente, figurent la chitine et son principal dérivé, le chitosane [9]. La chitine, est un polysaccharide naturel d'importance majeure, identifié pour la première fois en 1884. Ce biopolymère est synthétisé par une énorme quantité d'organismes vivants [10].

Les applications potentielles et habituelles de la chitine, du chitosane et de leurs dérivés sont estimées à plus de 200. Ce large éventail d'applications comprend, entre autres, la biomédecine, l'alimentation, la biotechnologie, l'agriculture et les cosmétiques [9].

I.5.2 Définitions et structures

La chitine, principalement issue de la carapace des crustacés et de l'endosquelette des céphalopodes [11], elle peut être extraite des végétaux, comme les champignons, et des insectes, est le second polysaccharide biosourcée après la cellulose [12]. Elle est insoluble dans les solvants usuels, y compris les acides faibles ou les bases fortes. Elle possède une faible réactivité chimique et est un polysaccharide azoté dur, blanc et inélastique [13].

La chitine est un polymère de glucose composé du monomère N-Acétyl-D-Glucosamine. Plus précisément, ce sont des molécules de glucoses dont un groupement N-Acétyle est attaché au carbone 2 du sucre. Les monomères sont reliés entre eux par des liens β (1-4) [14]. La structure chimique de la chitine est présentée sur la **figure I.2**.

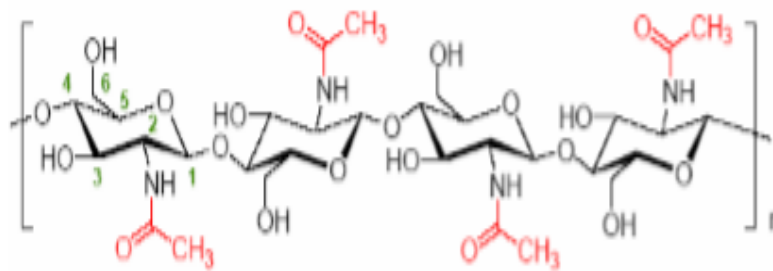


Figure I.2 : Structure chimique de la chitine [15].

Le chitosane est un polymère naturel, non toxique, comestible et biodégradable [15]. Contrairement à la chitine, le chitosane n'est pas abondant dans la nature. On peut le trouver dans certains champignons (zygote fungi) et la paroi abdominale de la reine termite [16].

Il est généralement obtenu par désacétylation chimique en milieu alcaline ou enzymatique de la chitine [17]. 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 [18].

La désacétylation de la chitine va donc permettre d'obtenir le chitosane formé d'unités β (1-4) de N-acétyl D-glucosamine et de D-glucosamine. Sa structure est présentée sur la **figure I.3**.

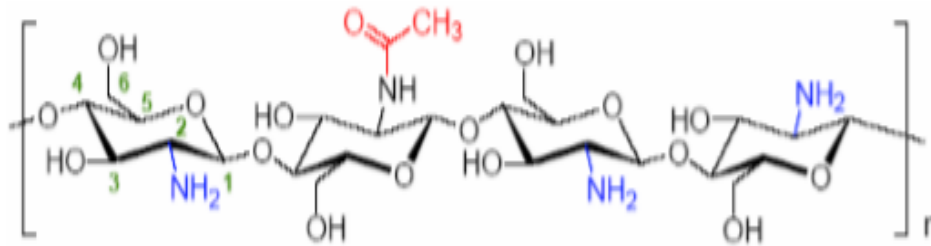


Figure I.3 : Structure chimique du chitosane [15].

I.5.3 Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane

Les étapes d'obtention de la chitine et de chitosane sont représentées sur la figure I.4

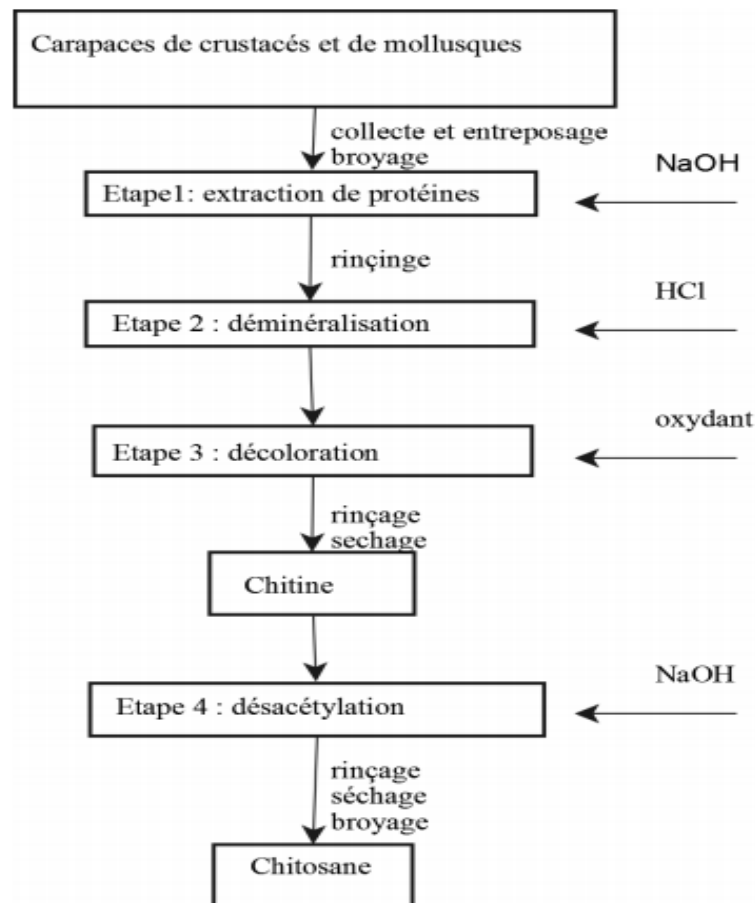


Figure I.4 : Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane [19].

I.5.4 Préparation du chitosane

Le procédé d'obtention du chitosane par désacétylation de la chitine consiste généralement en une trempe dans une solution alcaline concentrée de NaOH ou de KOH à des températures

variant entre 80 et 140°C pendant une durée de 5 à 10 heures [11]. Le degré de désacétylation (DDA) va alors définir la proportion de groupements amines devant les groupements acétyles qui constituent les chaînes du chitosane. On pourra utiliser le terme de chitosane lorsque le DDA aura dépassé 50%, en dessous on parle toujours de chitine. Le chitosane est donc presque toujours un copolymère à moins que le DDA ne soit de 100% [20].

Les conditions de désacétylation de la chitine conditionnent les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane obtenu [11].

I.5.5 Caractéristiques du chitosane

I.5.5.1 Masse moléculaire

Le poids moléculaire d'un polymère est une caractérisation très importante. Elle dépend essentiellement de la masse de son monomère et du nombre de monomère que constitue le polymère [19]. La détermination de la masse moléculaire de chitosane peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection [21]. Les chaînes de chitosane ont des masses allant de 100 à 1000 kg/mol, dont le choix doit être adapté à l'application pour avoir un résultat optimal [22].

I.5.5.2 Degré désacétylation

Suite au procédé de désacétylation, le chitosane devient riche en groupements amine hautement réactifs, ceci fait du degré de désacétylation un paramètre important vu qu'il affecte les propriétés physicochimiques, et donc détermine les applications du chitosane [23]. La désacétylation affecte aussi la biodégradabilité et l'activité immunologique [24].

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer le degré de désacétylation (DDA) du chitosane tels que la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet (UV-VIS), l'analyse élémentaire, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et le titrage potentiométrique ou (volumétrique) [25].

I.5.5.3 Solubilité

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DDA, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne

macromoléculaire [20]. Elle est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses [26].

I.5.5.4 Viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité dépend du DDA et aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte [27].

I.5.5.4 Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est en général déterminée par mesures de rayon X. En fait, le chitosane est généralement une substance semi-cristalline [20].

I.5.6 Propriétés et principales applications du chitosane

Le chitosane présente des propriétés physico-chimiques et biologiques qui permettent d'envisager son utilisation pour de nombreuses applications dans les domaines du biomédical, la cosmétique, l'agroalimentaire, l'agriculture mais aussi le traitement de l'eau. Comme le présente le **tableau I.1** [11].

Tableau I.1 : Propriétés et applications de chitosane [11].

Propriété	Application
Biocompatible	Médical : Organe/tissus artificiels, fils de suture, pansement
Biodégradable, antimicrobien	Cosmétique : Agent antistatique, émollient, humectant, conservateur
Filmogène	Agroalimentaire : Emballage
Bioactif (antifongique)	Agriculture : Destruction champignons
Chélatant, complexant, polycationique	Traitement de l'eau : Coagulation, adsorption, modification de membrane

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.
- A 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 [28].

I.6 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 [29].

I.6.1 Graphène

I.6.1.1 Historique et Présentation du graphène

Le graphène qui est un feuillet élémentaire de graphite, consiste en un arrangement périodique et bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique avec une structure en nid d'abeilles. C'est le dernier membre de la famille des Allotropes du carbone: diamant, graphite, fullerènes et nanotubes [30]. Pour la première fois en 2004, un feuillet de graphène stable à température ambiante a été obtenu de façon physique par A. Geim et K. Novoselov [31]. 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 $3,4 \text{ \AA}$ [32] (**Figure I.5**).

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 [33]. Les études théoriques et expérimentales montrent que le graphène possède des propriétés thermomécaniques, électriques et optiques intéressantes. A l'heure actuelle, les nanocomposites polymères basés sur les dérivés du graphène comme nanocharges, ont suscité un énorme intérêt pour des applications industrielles [34].

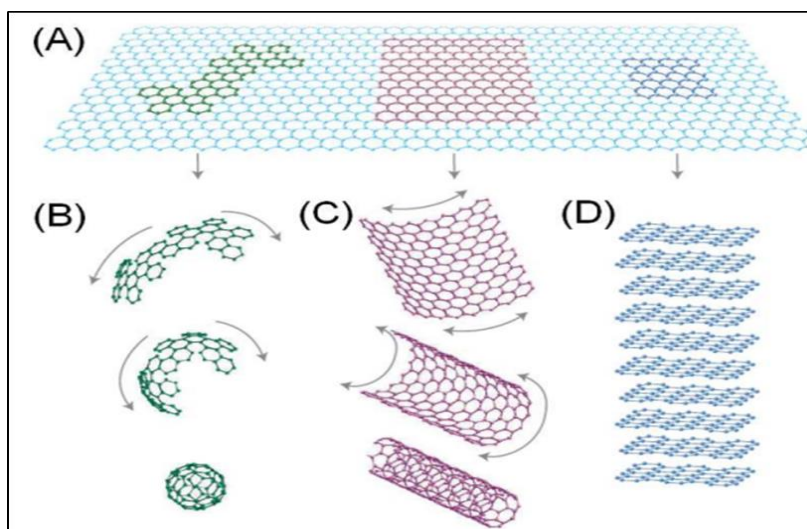


Figure I.5 : Structure en nid d'abeilles du graphène. (A) : une monocouche de graphite (graphène), (B): Allotropes du carbone fullerène, (C): nanotube de carbone, (D): graphène [35].

I.6.1.2 Propriétés physiques et chimiques du graphène

Depuis cette découverte, le graphène a été le matériau le plus étudié par la communauté scientifique pour ses propriétés exceptionnelles :

- il n'est constitué que d'une seule couche d'atome, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain [36] ;
- 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 de Young voisin de ~ 1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [37] ;
- il a une grande conductivité thermique ~ 5000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [38]. Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre est de 400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- sa surface spécifique théorique est de ~ 2630 $\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ [39] ;

- Sa conductivité électrique est de $\sim 2\,000\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}$ soit $200\text{ S} \cdot \text{m} \cdot \text{C}^2$ [40] ;
- son point de fusion est supérieur à 3000 degrés Celsius [41] ;
- Il a une imperméabilité aux gaz standards, dont l'hélium [42].

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 [43].

I.6.1.3 Techniques de préparation du graphène

Le graphène se trouve à l'état naturel dans les cristaux de graphite, où il se présente sous la forme d'un empilement de feuilles [34]. Plusieurs techniques ayant pour but de le rendre exploitable ont vu le jour ces dernières années. Ces méthodes se divisent en deux catégories : l'approche descendante et l'approche ascendante "top down (formation d'une poudre de graphène) et bottom up" (croissance du feuillet supportée sur un substrat).

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 "bottom up" 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 [44].

Parmi les techniques d'obtention du graphène les plus utilisées, on peut citer le clivage micromécanique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC, l'ouverture de nanotubes de carbone, la réduction des feuillets de graphite oxydé [45]. La figure ci-dessous présente les différentes voies d'obtention du graphène.

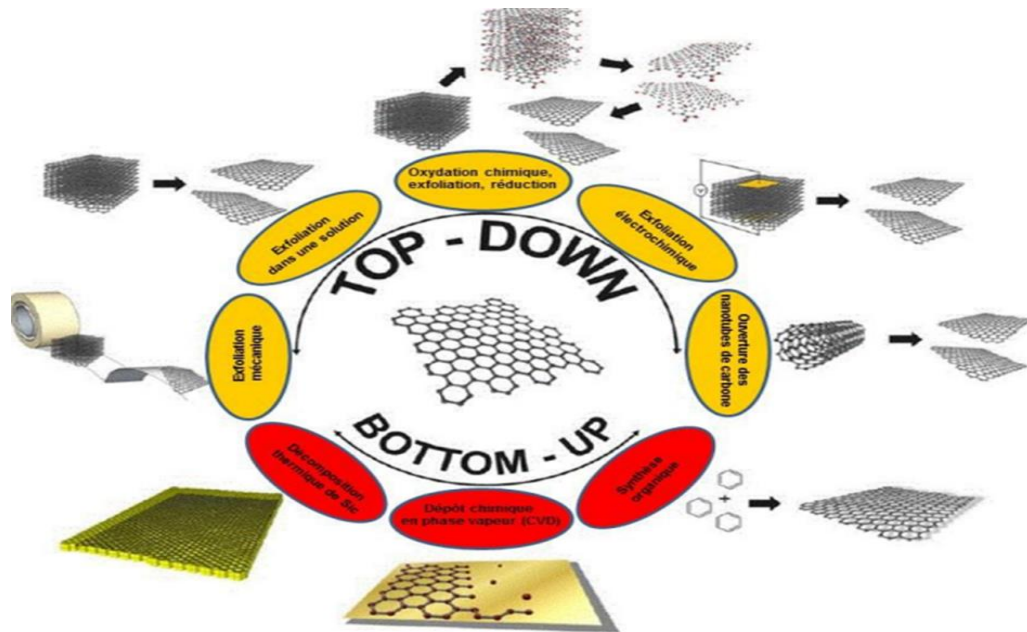


Figure I.6 : Différentes voies d'obtention du graphène [45].

I.6.1.4 Oxyde de graphite et Oxyde de graphène

L'oxyde de graphite est sous forme de couches de feuilles d'oxyde de graphène qui sont fortement hydrophiles. L'intercalation de molécules d'eau entre les couches se produit facilement en conséquence. La distance intermédiaire entre les feuilles d'oxyde de graphène augmente du 6 à 12 Å avec l'augmentation de l'humidité relative [46]. En outre, l'oxyde de graphite peut être complètement exfolié à produire des suspensions aqueuses colloïdales de feuilles d'oxyde de graphène par un simple traitement aux ultrasons.

L'exfoliation de GO fournit différentes voies pour produire à grande échelle des feuilles de graphène fonctionnalisés. La surface des feuilles d'oxyde de graphène est chargée négativement lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau. Ceci suggère que la répulsion électrostatique entre les feuilles d'oxyde de graphène négativement chargées pourrait produire une suspension aqueuse stable [47]. Les feuilles d'oxyde de graphène présentent un matériau précurseur intéressant dans la production des films minces, qui peuvent présenter un intérêt pour certaines applications.

Dû à l'absence des groupements oxygénés contenus dans sa structure chimique, le graphène a tendance à s'agglomérer dans l'eau. La préparation des suspensions stables des nanofeuillets de graphène en grande quantité dans les solvants organiques est fortement désirable pour faciliter l'utilisation de graphène dans la fabrication des nanocomposites polymères [34].

I.6.1.5 Applications du graphène

Le graphène a suscité un intérêt considérable en raison de la recherche des applications étendues dans le domaine de la nanoélectronique, les biocapteurs, l'administration de médicaments, les super condensateurs, les piles à combustible, le stockage de l'hydrogène (H₂), les transistors, les nanocomposites polymères/graphène et plus récemment dans le domaine de la catalyse hétérogène comme support catalytique [48].

Le développement de nanodispersions de graphène dans une matrice biopolymère a ouvert ces dernières années des applications intéressantes de la science des matériaux. En effet, ces matériaux nanohybrides montrent une amélioration considérable des propriétés physico-chimiques des matrices biopolymère qui ne peuvent normalement pas être obtenus dans les nanocomposites ou des biopolymères conventionnels vierges.

La qualité d'amélioration de ces propriétés est directement liée au degré de dispersion du graphène fonctionnalisé dans la matrice biopolymère. En effet, l'aspect le plus important de ces nanocomposites est qu'ils permettent d'obtenir des matériaux avec d'excellentes propriétés à très faible teneur en graphène [49].

I.7 Nanocomposites

I.7.1 Histoire et intérêt du développement des polymères chargés

Historiquement, les charges ont été introduites dans les matières plastiques afin de les rendre plus résistantes, atteindre une meilleure tenue aux efforts mécaniques et concurrencer les métaux.

Les premiers composites organiques à fibres ont été élaborés vers la fin de la guerre 1939-1945, mais leur véritable essor ne date que des années 70. Les premiers nanocomposites, à base d'argile, semblent avoir été réalisés par Toyota en 1987 et les premières études ont été publiées sous l'influence de la taille des renforts sur les propriétés de polymères chargés. A l'issue des travaux antérieurs, il a été démontré que lorsque la taille de la charge est faible et la tension de la surface de la matrice est importante, l'effet de renforcement est aussi important [34].

I.7.2 Définition

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul plus particulièrement [50].

Le mot nanocomposite décrit un matériau hétérogène composé d'au moins deux phases différentes où l'une d'entre elles présente au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.

La matrice peut être de nature céramique ou polymère. Différentes charges nanométriques peuvent être introduites au sein des matrices précédentes à savoir, les montmorillonites, les nanotubes de carbone, le graphène, les zéolithes ...etc. [51].

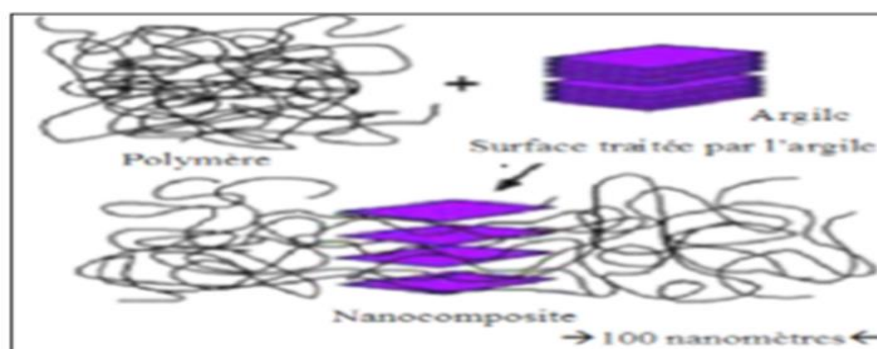


Figure I.7 : Structure d'un nanocomposite [52].

I.7.3 Types des nanocomposites

Il existe trois types de structures de nanocomposites qui peuvent être obtenus avec des argiles selon l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère.

- a) **Microcomposites** : Les polymères ne s'insèrent pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice.
- b) **Nanocomposites intercalés** : La distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion du polymère entre les feuillets.
- c) **Nanocomposites exfoliés** : Les feuillets sont totalement dispersés dans la matrice polymère. La structure de la charge est complètement délaminiée.

Le processus de l'exfoliation d'argile exige essentiellement une modification de la surface telle que la largeur de la couche intercalaire elle doit dépasser une certaine valeur qui dépend de la différence de l'énergie d'absorption afin d'être thermodynamiquement favorable [50].

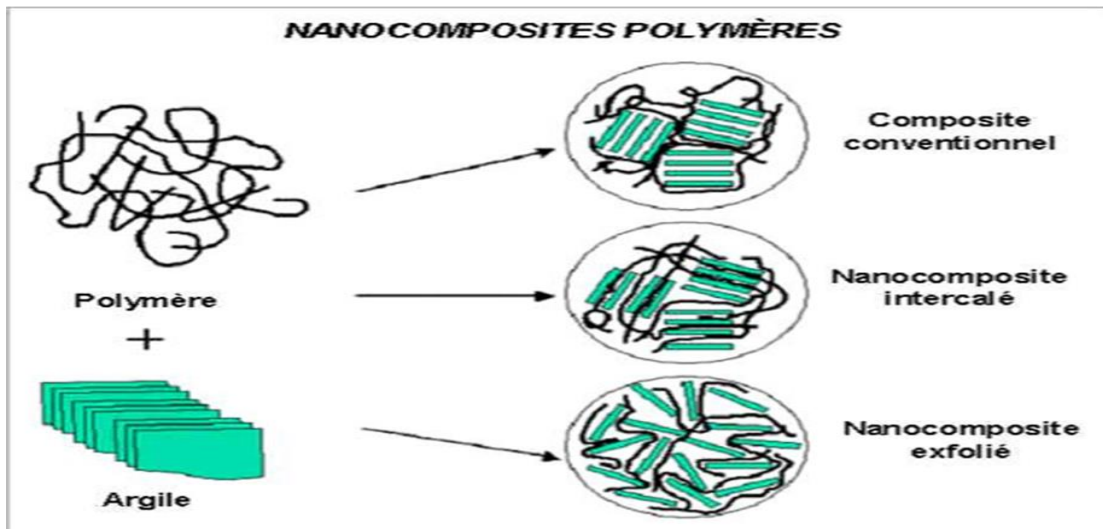


Figure I.8 : Représentation des différentes morphologies des nanocomposites [50].

I.7.4 Constituants des nanocomposites

a) Matrice

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères [53] :

- Les thermoplastiques (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA ...)
- Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...)
- Les élastomères

b) Renforts

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres.

Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites, on trouve principalement:

- La silice,

- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile),
- Les microfibrilles et whiskers de cellulose,
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...)

I.7.5 Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.).

Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter feuillet hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères ^[54].

Les principales sont : Mise en œuvre dans le fondu, Mise en solution, Polymérisation in Situ.

I.7.5.1 Préparation à l'état fondu

Ce processus consiste à disperser les charges dans le polymère fondu sous l'action d'un mélangeur thermomécanique du type extrudeuse ou malaxeur et ce système exige l'utilisation des températures très élevées.

Dans notre étude, le chitosane ne peut pas être traité à l'état fondu en raison de la dégradation thermique. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée. Pour cette raison, le procédé d'interaction en solution est la voie choisie ^[55].

Ce processus présente de grands avantages par rapport aux deux autres méthodes citées ci-dessus. Il est plus respectueux de l'environnement en raison de l'absence de solvants organiques et il est très intéressant d'un point de vue industriel étant donné qu'il est compatible avec les procédés industriels actuels (extrusion, moulage par injection...) [56].

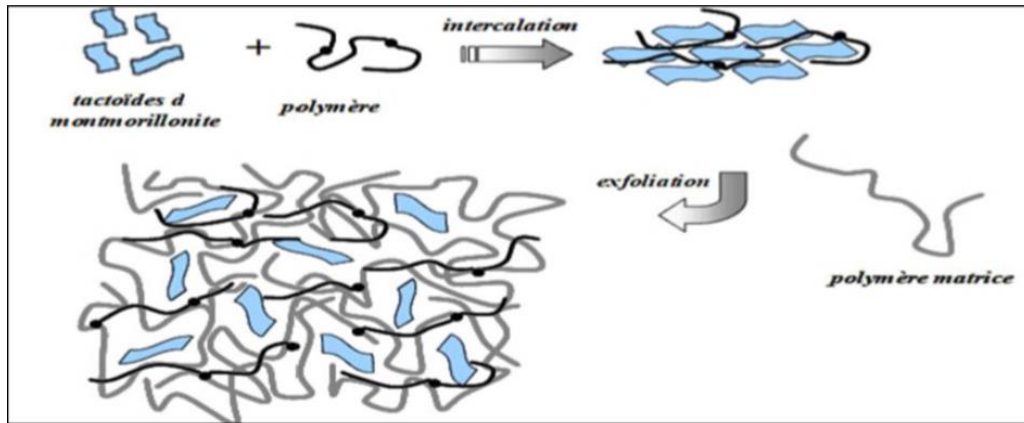


Figure I.9 : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu [57].

I.7.5.2 Mélange en solution

Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la **figure I.10**, consiste à préparer d'une part le polymère en milieu solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion de nanoparticules dans ce même solvant.

Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite [58], puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites [59].

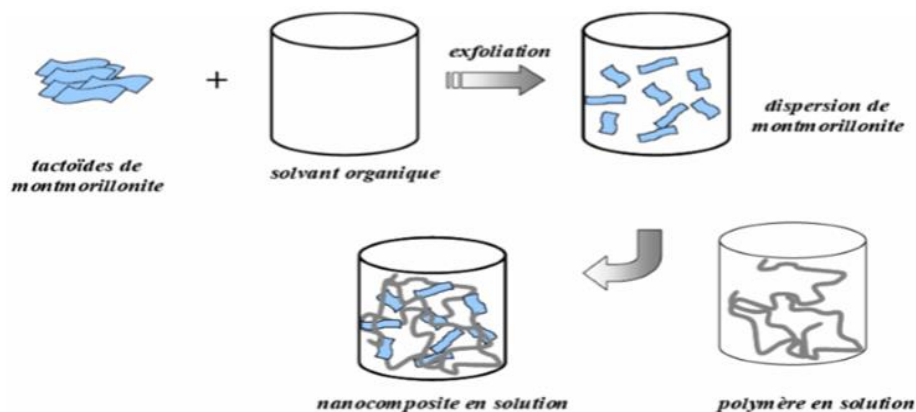


Figure I.10 : Elaboration de nanocomposites en solution [58].

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires [58].

Le désavantage majeur de cette méthode est la grande quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles [60].

I.7.5.3 Polymérisation « in situ »

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 [61].

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères puis à effectuer une polymérisation classique afin d'obtenir des nanocomposites [62].

Le principe de cette méthode est décrit sur la **figure I.11**

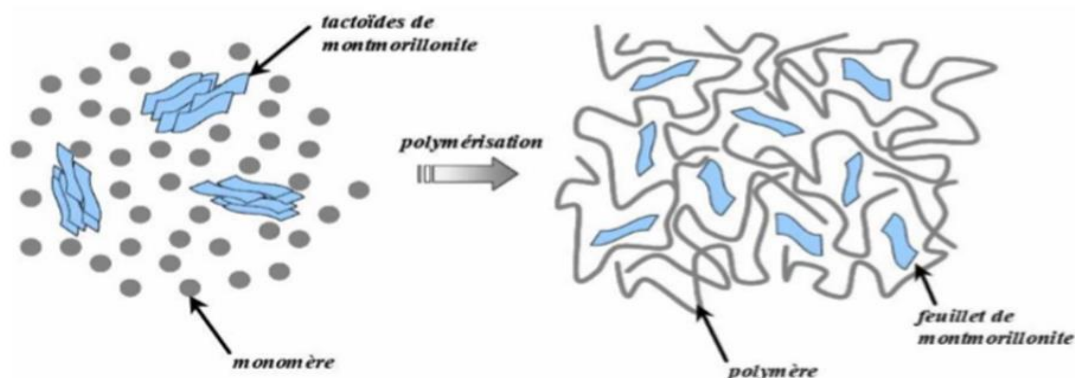


Figure I.11 : Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire [63].

La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace intermédiaire. La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère [63].

I.7.6 Propriétés des nanocomposites polymère/argile

A. Propriétés mécaniques

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'effet se traduit par un phénomène de superplasticité. Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes [64].

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 [65].

B. 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 [66].

C. 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 [67].

I.7.7 Quelques domaines d'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 [68]

Tableau I.2: Quelques applications des nanocomposites lamellaires [68].

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

Références bibliographiques

- [1] : **P. Feuilloley**, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture).
- [2] : **L. Bouzidi ; S.Chanoune**, « Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalemt Biodégradable », mémoire de master, Université de Béjaia, (2017).
- [3] : **M. Deroine**, « Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. Matériaux », thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, (2014).
- [4] : **A. Seyni** « propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composites à charge dégradable produits par Co-broyage », thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, (2008).
- [5] : **W.Fermas, M. khennache**, « Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation », mémoire de master, Université de Béjaia, (2013).
- [6]: European-bioplastics, "Global production capacities of bioplastics", institute for bioplastics and biocomposites, nova-institute, (2014).
- [7] : **N. Jarroux** «les biopolymères : différentes familles propriétés et applications », Ed. Techniques Ingénieur, Université d'Evry Val d'Essonne. (2008).
- [8] : **J.M Julien**, « Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique) », thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2011).
- [9] : **I. Aranaz, M.Mengibar, R.Harris, I.Paños, B.Miralles, N.Acosta, G.Galed, Á.Heras** «Functional Characterization of Chitin and Chitosan», Current Chemical Biolog, Spain, (2009).
- [10] : **M. Rinaude** «Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications » Programme. Polym. Sci. 31 603–63, (2006).
- [11] : **D. Wlodarczyk**, « élaboration contrôlée de membranes à base de chitosane pour le traitement de l'eau », thèse de doctorat, Université de Montpellier, (2015).
- [12]: **E.L. Johnson, Q.P. Peniston**. « Utilization of shellfish waste for chitin and chitosan », production in: Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products, (1982).
- [13]: **R.A.A. Muzzarelli**. Ed. "Chitin". Pergamon Press. Oxford, U.K., (1977).

- [14]: **H. Ueno, T. Mori and T. Fujinaga.** « Topical formulations and wound healing applications of chitosan. », *Advanced Drug Delivery Reviews*, (2001).
- [15] : **F.Ben Dhieb** « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane. », mémoire, Université de Québec, (2014).
- [16] : **G. Crini, Pierre-marie. B, É. Guibal,** « chitine et chitosane, du biopolymère à l'application », *Presse Universitaire de France-comté*, (2009).
- [17] : **C. Dupont,** «Propriétés anticorrosives du chitosane et du N-(2-carboxylate) benzoyl chitosane de sodium pour la protection du fer», mémoire, Université de Québec, (2008).
- [18] : **H. Zemmouri,** «Le chitosane est-il la molécule du siècle», division Bio-Energie et Environnement N°14, (2008).
- [19] : **S. Kadouche,** « utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou, (2013).
- [20] : **Y.Badreddine** « étude de stabilité et rhéologie d'une formulation médicamenteuse à base de chitosane », mémoire de master, Université de Blida 1, (2016).
- [21] : **H. Onishi, Y. Machida,** “Biodegradation and distribution of water-soluble Chitosan in mice. », *Biomaterials*, 20 175-182 (1999).
- [22] : **N. Benbettaieb,** «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, (2015).
- [23]: **S. K Rout,** “Physicochemical, Functional and Spectroscopic analysis of crawfish chitin and chitosan as affected by process modification”, Thèse de doctorat, Université de Louisiana, (2001).
- [24] : **A. Tolaimate, J.Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon, P. Vottero.** « On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosane from squid”, *chitin.Polymer*, 2000.
- [25] : **F. Badaoui,** «Comportement rhéologique de solution de biopolymères. Application au chitosane, au poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges», mémoire de magister, Université de Boumerdes. (2012).

- [26] : **I. Lansari**, «Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane» mémoire de master, Université de Tlemcen, (2017).
- [27]: **J.-H. Pa, T. L. Yu**, « Light Scattering Study of Chitosan in Acetic Acid Aqueous Solutions », *Macromol. Chem. Phys*, (2001).
- [28] : **N. Mokrani**, «Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane», Mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2013).
- [29] : **F.Idir**, «Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nanocomposites ternaires PBAT/PLA/Argiles», mémoire de master, Université de Bejaia (2015).
- [30] : **J.A Moran meza**, «Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM », thèse de doctorat, Université de Paris-sud (2013).
- [31] : **K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A. A. Firsov**, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, 306, 666 (2004).
- [32] : **M. Lotya, Y.Hernandez, P.J King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M.Blighe, S.De, Z.Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N.J Coleman**, « Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solution », *Am.Chem. Soc*, (2009), 131, 3611.
- [33] : **H.Tsotetzo**, «Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de Nanocomposites et synthèse de graphène dopé», thèse de doctorat, Université de Normandie, (2017).
- [34] : **M. Goumri**, « Nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbones : Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques. », thèse de doctorat, Université de Fès, (2017).
- [35] : **N. Meng**, « Fabrication et caractérisation de transistors à base de grèphane nano ruban en vue d’application haute fréquence. », thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2011).
- [36]: **W. Wu, Q. He, C. Jiang**, “Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies”, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008).

- [37] : **S. Dinescu, M. Ionita, A.M. Pandele, B. Galateanu, H. Iovu, A. Ardelean, M. Costache, A. Hermenean**, “In vitro cytocompatibility evaluation of chitosan/graphene oxide 3D scaffold composites designed for bone tissue engineering, Biomed”. *Mater. Eng.*, 24, 2249–2256 (2014).
- [38] : **A.M. Pandele, S. Dinescu, M. Costache, E. Vasile, C. Obreja, H. Iovu, M. Ionita**, “Preparation and in vitro, bulk, and surface investigation of chitosan/graphene oxide composite films”, *Polym. Compos.*, 34, 2116–2124, (2013).
- [39]: **A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Montes**, “Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts”, *Appl. Catal. A Gen.*, 109, 167–179, (1994).
- [40] : **K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer**, “Generation and propagation of ultrasonic waves in piezoelectric graphene nanoribbon”, *Solid State Communications*, 146, 351-355, (2008).
- [41] : **P. Gao, P.A. Russo, D.E. Conte, S. Baek, F. Moser, N. Pinna, T. Brousse, F. Favier**, “Morphology effects on the supercapacitive electrochemical performances of iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposites”, *Chem Electro Chem.* 1 (2014) 747–754, (2014).
- [42] : **J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen**, “Impermeable atomic membranes from graphene sheets”, *Nano Lett.*, 8, 2458-2462, (2008).
- [43]: **S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia**, «Carbocatalysis by graphene-based materials», *Chem. Rev.*, 114, 6179–6212, (2014).
- [44] : **J.A N'diaye**, « Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène. », thèse de doctorat, Université de Québec, (2016).
- [45] : **S. Frindy** « Développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par modification de polymères issus de la biomasse », thèse de doctorat, Université de valence, (2017).
- [46] : **A. Buchsteiner, A. Lerf, JJ. Pieper**, “Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering”, *Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 22328–22338, (2006).
- [47] : **Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG**. “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets », *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 3, pp. 101-105, (2008).

- [48] : **S. Ansari, E.P. Giannelis**, “Functionalized graphene sheet-Poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys*, 47, 888–897, (2009).
- [49] : **T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee**, “Recent advances in graphenebased biosensors”, *Biosens. Bioelectron*, 26, 4637–4648, (2011).
- [50] : **F. Assassi**, « Synthèse et caractérisations des nanocomposites polypyrrole /montmorillonite organo modifiée a stabilité thermique améliorée », Université d’Oran, (2010).
- [51] : **B.S. Bouakez**, « Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables », thèse de doctorat, Université de Béjaia, (2017).
- [52] : **C. Benbayer**, «Nanocomposites à base d’argile et de surfactants polymérisables (surfmers): Synthèse et propriétés », Thèse de Doctorat, Université d’Oran, (2014).
- [53] : **Weber, W.J., Mc Ginlet, P. E., Ktz, L.** “Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport”, *Water Research*, 25, 499-528 (1991).
- [54] : **M.A. Zenasni**, « Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) », thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015).
- [55]: **M. Alexandre, P. Dubois**, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 28, no 1, p. 1-63, (2000).
- [56] : **K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, et I. J. Chung**, « Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites », *Polymer*, vol. 42, no 24, p. 9819-9826, (2001).
- [57]: **A. Loiseau**, «Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles La ponite/Polyoxyde d’éthylène», thèse de doctorat, Université de Maine, (2006).
- [58]: **Loux, N.T, Brown, D.S., Chafin, C.R., Allison, J.D., Hassan, S.M.J.** *Chemistry Speciation Bioavailability*. (1989).
- [59]: **J.L.H. Chau, Y.M. Lin, A.K. Li, W.F. Su, K.S. Chang, S.L.C. Hsu, T.L. Li** “Transparent high refractive index nanocomposite thin films”, *Materials Letters*, vol.61(14- 15), p.2908–2910, (2007)

- [60]: **F. Abdelli**, « élaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose / montmorillonite», mémoire de magister, Université de boumerdes, (2008).
- [61] : **L. Zhi-rong, Z. Shao-qi**. « Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite”, *Process Safety and Environmental Protection*. 88 62–66. (2010)
- [62]: **R. Palkovits, H. Althues, A. Rumpelcker, B. Tesche, A. Dreier, U. Holle, G. Fink, C.H. Cheng, D.F. Shantz, S. Kaskel** “Polymerization of W/O micro emulsions for the preparation of transparent SiO₂/PMMA nanocomposites”, *Langmuir*, vol.21 (13), p.6048–6053, (2005).
- [63]: **D. Shu-li, S. Yu-zhuang, Y. Cui-na, X. Bo-hui**. “Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it”. *Mining Science and Technology*. 19 0489–0492, (2009).
- [64] : Agence française de sécurité de l’environnement et du travail. Les nanomatériaux : Effet sur la santé de l’homme et sur l’environnement. Rapport de recherche AGFSET. Paris: Ministère de l’environnement, p.14-17, (2006).
- [65] : **Y. Madaoui**, «Synthèse et caractérisations des polymères conducteurs composites Polypyrole/Maghnite», mémoire de magister, Université d’Oran.
- [66] : **R. Harrache**, «Elaboration et caractérisation des composites à matrice polymère et à renfort végétal et nanométrique lamellaire», mémoire de magister, Université de Sétif 1, (2015).
- [67] : **A. Moumen**, «Contribution à l’étude de l’effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d’un nanocomposite à matrice polypropylène», mémoire de magister, Université de Sétif 1, (2014).
- [68] : **S. Boufassa**, «Nanocomposites à base de système polymères/Renfort de structure lamellaire: Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico chimique des matériaux», Thèse de doctorat, Université de Setif 1, (2015).

Chapitre II : les membranes

II. Membranes

II.1 Généralités sur les membranes

Bien que connue depuis fort longtemps, la technique de séparation membranaire a suivi un développement industriel récent et très rapide. Depuis les années 1970 on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des poissons, des ovo-produits, des jus et concentrés de fruits et de légumes, du traitement de l'eau, de l'arboriculture ainsi que dans les secteurs pharmaceutique, chimique, biotechnologique et l'environnement. Elles sont en particulier aussi utilisées pour la potabilisation des eaux, l'affinage des eaux, les procédés de traitement des eaux usées et la valorisation de sous-produits [1].

Les membranes fabriquées à partir de polymères synthétiques ou issus de la biomasse représentent plus de 80% du marché des membranes de filtration. Elles ont un coût de production environ 10 fois inférieur à celui d'une membrane inorganique [2] et leur mise en œuvre est plus aisée que celle des membranes minérales. De nombreux polymères sont utilisés pour fabriquer des membranes, parmi lesquels l'acétate de cellulose (CA), le poly(sulfone) (PSu), le poly(éther sulfone) (PES), le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(éthylène) (PE), le poly(propylène) (PP), le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly(fluorure de vinylidène) (PvDF) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC).

Cette grande variété de polymères, qui définit la nature chimique de la membrane, associée à de multiples géométries membranaires, permet de fabriquer des membranes aux propriétés différentes et capables de couvrir des besoins variés dans beaucoup de domaines d'utilisations. Les membranes sont ainsi classées par domaines de filtration en fonction de leur taille de pores moyenne [3].

II.2 Définition d'une membrane

Par définition, la membrane est une barrière perméable qui va réduire le transfert d'un soluté par rapport à un autre (le plus souvent d'un ou des solutés par rapport à l'eau). Dans le cas de la filtration membranaire, la membrane est une structure poreuse avec des pores de l'ordre de 0,1 à 10 μm pour la microfiltration, 10 nm à 1 μm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense pour l'osmose inverse [4]. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentat et ce qui traverse cette dernière est appelée perméat [5].

Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique. Elle peut être solide ou liquide et composée de matière organique ou inorganique. Elle peut aussi être neutre ou peut porter des charges positives ou négatives, ou des groupements fonctionnels avec des liaisons spécifiques ou des capacités de complexation [6].

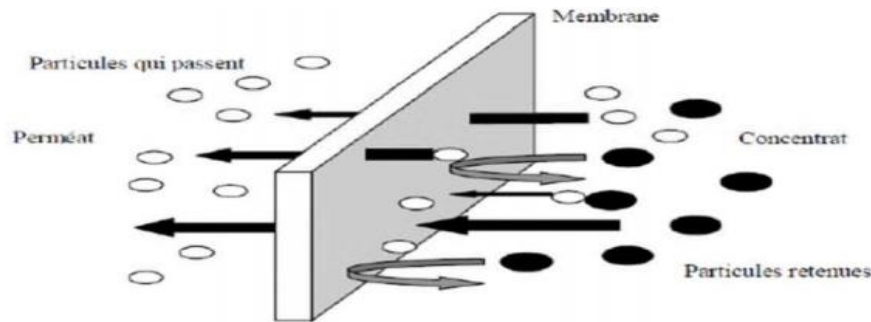


Figure II.1 : Schéma d'une membrane sélective [7].

II.3 Classification des membranes

Les processus intervenant lors d'une séparation sur membranes se déroulent au niveau moléculaire. Ce qui les différencie nettement des autres techniques telles que la décantation, la filtration ou la centrifugation.

Les procédés membranaires se distinguent par le type de membranes utilisées et la nature de la force motrice qui assure le transfert.

Les membranes sont classées en fonction :

- De la nature et de l'origine du matériau : naturelles ou artificielles, organiques ou inorganiques.
- De leur composition chimique et de leur structure qui déterminent leurs propriétés physiques ainsi que les relations entre ces dernières et le transport de la matière.
- Du mode de fabrication car c'est pendant leur élaboration que sont créés les propriétés de transfert.
- De leur porosité qui explique les mécanismes de transfert [8].

II.4 Structure des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure (**Figure II.2**) On distingue deux types de structures de membranes, symétrique et asymétrique.

a. Membranes symétriques (ou isotropes)

Les membranes symétriques ont une structure homogène sur toute leur épaisseur. Ces membranes peuvent être denses (absence de porosités) ou poreuses [9].

b. Membranes asymétriques (ou anisotropes)

Ces Membranes composées d'une couche fine (peau) qui assure la sélectivité et d'un support (plus épais) qui assure la résistance mécanique (membranes composites, membranes hétérogènes) [10].

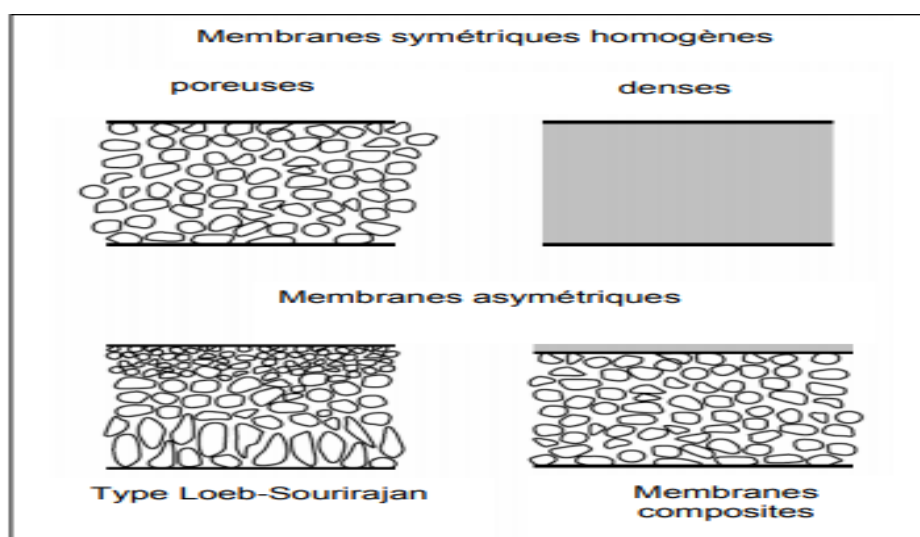


Figure II.2 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure [11].

II.5 Matériaux utilisés et leurs propriétés

Une grande variété de polymères est utilisée pour la fabrication des membranes, les membranes synthétiques peuvent être divisées en deux groupes : organiques (polymériques) et inorganiques. Les plus importantes sont celles à base de polymères. Le choix des polymères pour l'élaboration des membranes n'est pas arbitraire mais basé sur des propriétés bien spécifiques. Les principales propriétés sont [8] :

- Résistance mécaniques (déterminant la durée de vie et l'intégrité des membranes) ;
- Hydrophilicité (déterminant la résistance au colmatage) ;
- Stabilité chimique (résistance aux agents lavants) ;

II.6 Nature chimique des matériaux

II.6.1 Membranes organiques

Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, etc.). Sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température. Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications.

Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [12].

II.6.2 Membranes inorganiques (céramique)

Les membranes inorganiques sont constituées à base de couches poreuses de céramique (oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou titane). Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées.

Ces membranes ont une excellente stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [13].

II.6.3 Membranes composites

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches le composant est formé de polymères différents [14]. Ils ont l'avantage que les propriétés de chaque couche peuvent être modulées et optimisées indépendamment pour obtenir la sélectivité exigée, la perméabilité, et la stabilité thermique, etc.

Ce sont des membranes constituées principalement de deux couches [15] :

- peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne 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.

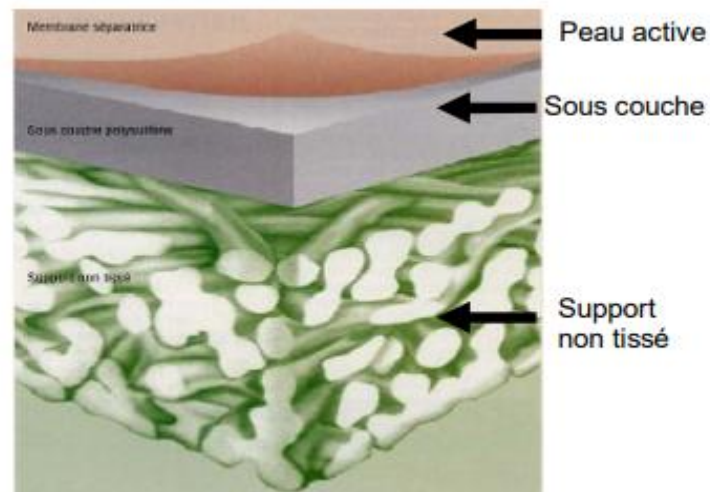


Figure II.3 : Représentation schématique d'une membrane composite [16].

II.7 Géométrie des membranes

La géométrie des membranes est souvent assimilée à la géométrie des modules. Ainsi, il est courant de parler de membrane plane, spiralée, tubulaire ou fibre creuse. En fait, il n'existe que deux géométries : les membranes planes et les membranes cylindriques.

II.7.1 Module à membrane plane

Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides [17].

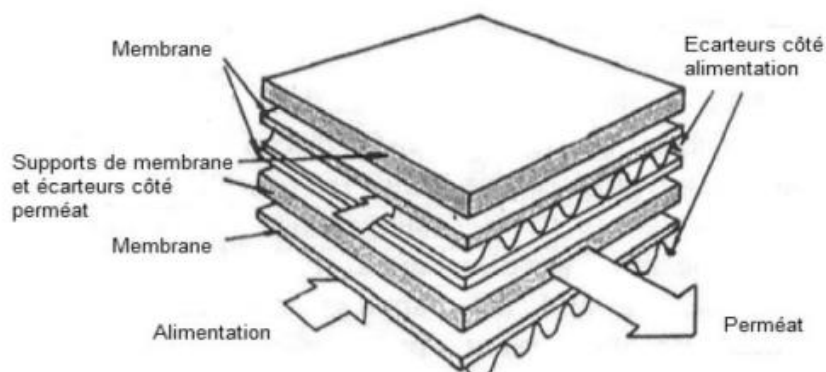


Figure II.4: Schéma du module plan [17].

II.7.2 Module tubulaire

Les membranes tubulaires ont une géométrie cylindrique avec un diamètre interne supérieur au centimètre [18]. Les membranes se présentent sous forme de tubes regroupés en parallèle dans un module. Le perméat est récupéré l'enveloppe du module à l'extérieur de tube [12].

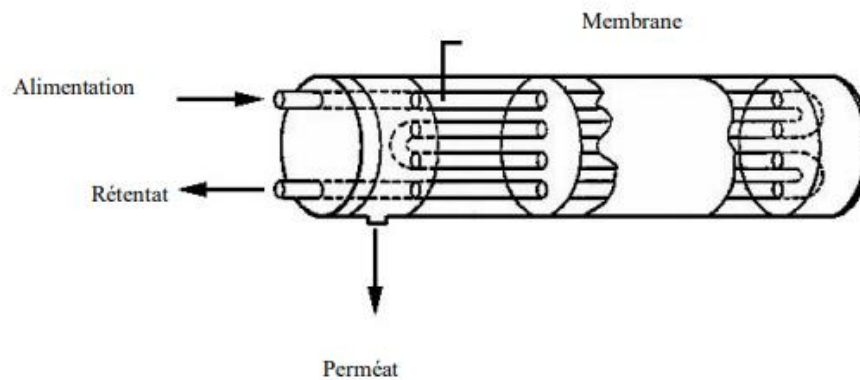


Figure II.5 : Schéma du module tubulaire.

II.7.3 Module spirale

Au sein des modules spiraux, une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [17].

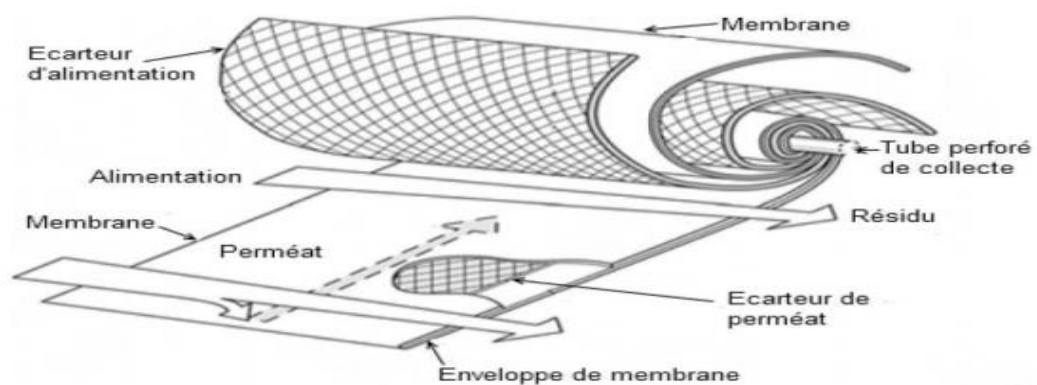


Figure II.6 : Schéma des modules bobinés en spirale [17].

II.7.4 Module à fibres creuses

Ce type est présenté comme un ensemble de fibres creuses regroupées dans une enveloppe. Les membranes sont uniquement de nature organique et ne possèdent pas de support textile (autosupportées). De même, elles ne sont souvent composées que d'un matériau, bien que des fibres creuses composites existent. La couche active (peau) et la sous couche poreuse sont intimement solidaires, ce qui permet de filtrer dans les deux sens [19].

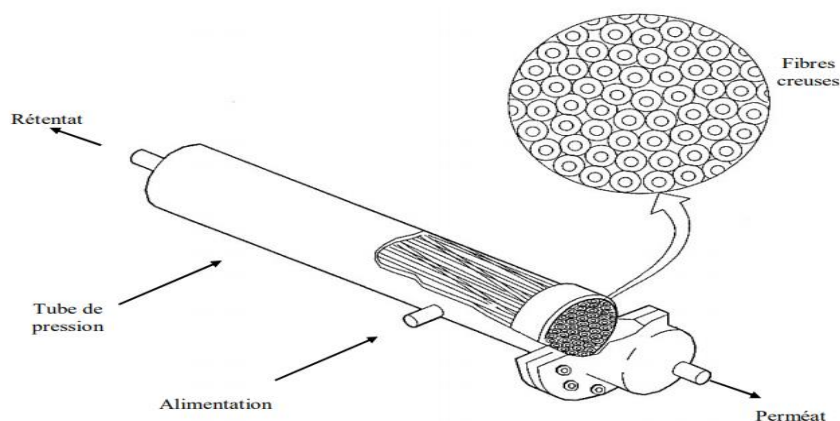


Figure II.7 : Module à fibre creuse [19].

II.8 Techniques de fabrication des membranes nanocomposites à matrice mixte

Les membranes nanocomposites à matrice mixte (MNMM) sont généralement considérées comme la prochaine génération de membranes avancées, où les nanomatériaux sont dispersés dans une matrice polymère. Ces membranes structurales devraient en effet combiner les propriétés uniques des nanomatériaux avec l'aptitude au traitement des membranes polymères pour obtenir des performances de séparation synergiques pour les gaz, les liquides et les liquides-solides.

Les MNMM ont également fait l'objet d'une attention croissante, non seulement en raison de leur promesse de surmonter la relation de compromis entre perméabilité et sélectivité, mais aussi en raison de la possibilité d'atténuer l'encrassement des membranes lors du traitement de l'eau.

En général, l'incorporation de nanomatériaux dans les polymères permet d'ajuster la structure et les propriétés physico-chimiques des membranes telles que l'hydrophilie, la densité de charge, la porosité, stabilité chimique, thermique et mécanique. En outre, des caractéristiques

physiques telles que la résistance et le module peut être améliorée grâce à de fortes interactions interfaciales entre les nanoparticules et les matrices polymères environnantes.

Le choix du polymère et de la structure souhaitée limite le choix de la technique pour la fabrication des membranes. L'inversion de phase est le procédé le plus important et le plus couramment utilisé pour préparer les MNMM [20].

II.8.1 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 [21].

Elle consiste à transformer une solution polymérique de l'état liquide à l'état solide en changeant la température et/ou la composition du système. L'obtention des deux phases, une phase solide représentant la matrice de la membrane et une phase liquide responsable de la formation des pores, est réalisée par différentes techniques telles que [22] :

- Le changement de la température du système (refroidissement d'une solution polymérique homogène) : séparation de phase induite par changement de température (TIPS)
- L'ajout de non-solvant ou un mélange de non-solvant à une solution polymérique homogène : séparation de phase par diffusion (DIPS) ; appelé aussi le procédé Loeb et Sourirajan
- Evaporation d'un solvant volatil de la solution polymérique homogène. Cristallisation, gélification et la vitrification peuvent également considérer comme des processus de formation des membranes.

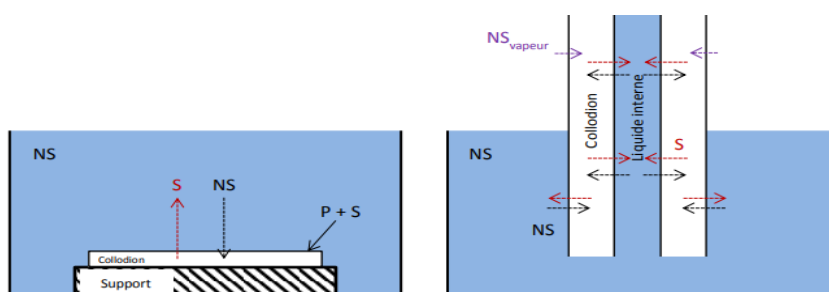


Figure II.8 : Schéma illustrant la méthode d'inversion de phase [21].

II.8.2 Agglomération

Elle permet d'obtenir des membranes microporeuses à partir des matériaux organiques ou inorganiques. Elle consiste à compresser une poudre ayant des particules de diamètre bien défini sous haute température (**Figure II.9**). 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 [22].

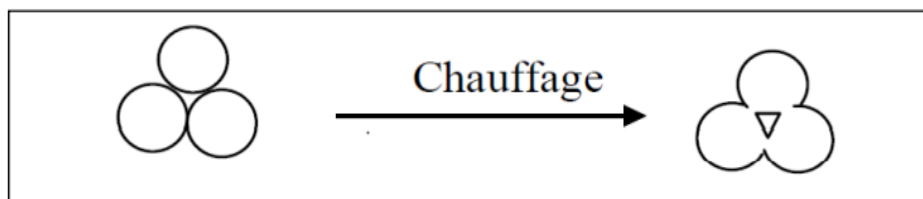


Figure II.9 : Schéma illustrant le processus d'agglomération [22].

II.8.3 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 μm et 3 μm et une porosité de l'ordre de 90%. Dans ce cas de figure, seul les polymères semi-cristallins peuvent être utilisés [22].

II.8.4 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.10**). Ainsi une structure poreuse est obtenue avec des pores cylindriques de diamètre variant de 0,02 μm à 10 μm avec une faible porosité [22].

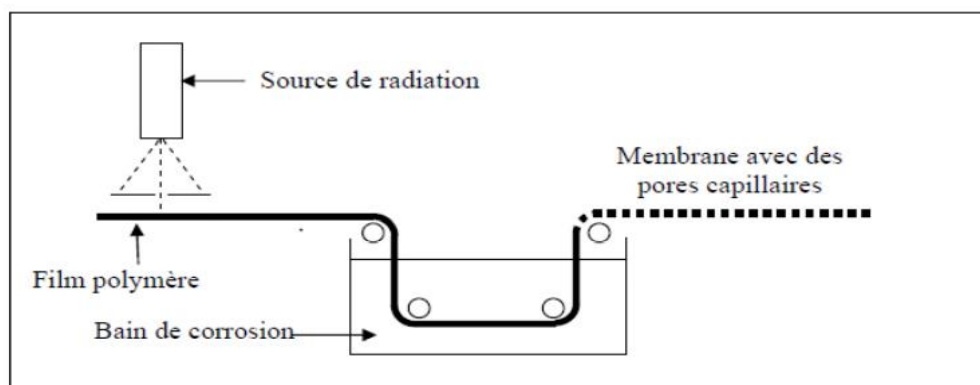


Figure II.10 : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion [22].

II.8.5 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 $0,005\mu\text{m}$ [22].

II.8.6 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 [22].

II.9 propriétés caractéristiques des membranes

Les membranes sont généralement caractérisées par leur taille des pores ; leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans les conditions standards [23].

II.9.1 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 [24].

II.9.2 Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90% des solutions 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 [24].

II.9.3 Sélectivité

C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution peuvent traverser la membrane. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique [24].

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (TR) (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir :

$$TR = [(C_0 - C_p) / C_0] = 1 - C_p / C_0$$

Où : C_0 est la concentration de l'espèce à retenir dans la solution et C_p est la concentration de la même espèce dans le perméat [8].

II.9.4 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 [23].

II.9.5 Résistance électrique

La résistance électrique de la membrane contribue à la consommation énergétique. Elle quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuses d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électro-membranaire. Les propriétés électriques des membranes peuvent être caractérisées soit par la résistance surfacique (par unité de surface) exprimée en Ohm.cm², ou bien par la conductivité spécifique du matériau (λ (s.cm⁻¹)) qui est donnée par la relation suivante [8] :

$$\lambda = e/RS$$

Où e : est l'épaisseur de la membrane (cm)

S : est la surface de la membrane (cm²)

R : est la résistance de la membrane (Ω).

II.9.6 Capacité d'échange

Elle est définie comme étant le nombre de sites ionique fixés par gramme de membrane sèche en milliéquivalents, en pratique, elle peut être évaluée par le nombre de moles d'ions (et donc d'équivalents) échangés par mètre carré de membrane [8].

II.9.7 Taux de gonflement

La membrane au contact d'un solvant, (en général une solution aqueuse) gonfle à cause de la pénétration des molécules d'eau en son sein, en particulier, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le taux de gonflement de la membrane exprimé par le pourcentage du solvant retenu par la membrane par rapport à son poids sec. En général, le taux de gonflement augmente lorsque la capacité d'échange est élevée, le taux de réticulation faible et la solution externe diluée. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane.

Expérimentalement, il est déterminé à l'aide de la relation :

$$Tg = (m_h - m_s)/m_h$$

m_h : la masse de la membrane humide.

m_s : la masse de le membrane sèche.

La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont en effet les trois principaux critères de succès d'une membrane et les techniques membranaires n'ont pu se développer qu'avec l'apparition de matériaux appropriés sur le plan du transport et des performances assez significatives [8].

II.10 Classification des procédés membranaires en fonction de leurs forces motrices

Tableau II.1 : classification des procédés membranaires en fonction de leurs forces motrices [25].

Différence de pression	Différence de concentration (activité)	Différence de température	Différence de potentiel électrique
Microfiltration	Séparation des gaz	Distillation membranaire	électrodialyse
Ultrafiltration	Pervaporation		
Nanofiltration	Transport par transporteur		
Osmose inverse	Dialyse		
piézodialyse	Dialyse par diffusion		

II.11 Applications des membranes nanocomposites [20]

- Dessalement
- Élimination des contaminants inorganiques
- Applications antibactériennes
- Élimination des colorants
- Élimination naturelle des matières organiques
- Élimination des nanoparticules.

II.12 Vieillessement chimique des membranes

L'utilisation des produits chimiques pour laver les membranes provoque leur vieillissement chimique. On observe une dégradation des polymères constitutifs des membranes mais aussi de leurs additifs (en particulier les additifs polymères). Généralement, les attaques chimiques modifient la chaîne carbonée principale des polymères (rupture de chaîne ou réticulation) et/ou ses

fonctions chimiques (substitution). Les mécanismes mis en jeu dépendent de la nature des solutions chimiques et de la nature du polymère [26].

La dégradation du polymère constitutif et des additifs de la membrane entraînent des modifications des propriétés macroscopiques de la membrane [27].

On peut donc augmenter la durée de vie des membranes de deux manières :

- Utiliser des membranes moins colmatantes, ce qui impliquerait une baisse de la fréquence des lavages chimiques.
- Utiliser des polymères constitutifs et des additifs plus résistants chimiquement vis-à-vis des solutions de lavages chimiques.

II.13 Techniques d'analyse et de caractérisation des membranes

Pour mettre en relief les différentes caractéristiques physiques des membranes, il est nécessaire de faire appel à différentes techniques de caractérisation. Les plus importantes sont la Spectroscopie FTIR pour l'analyse de la structure, la MEB et TEM pour l'étude de la morphologie des membranes, ATG, mesure de la surface spécifique, la DRX, test mécanique de traction... etc.

II.13.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet d'étudier la stabilité thermique d'un matériau et de déterminer les taux de charge [28].

II.13.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) (en anglais, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (**Figure II.11**), permet de révéler de façon qualitative la structure chimique d'un échantillon inconnu [28].

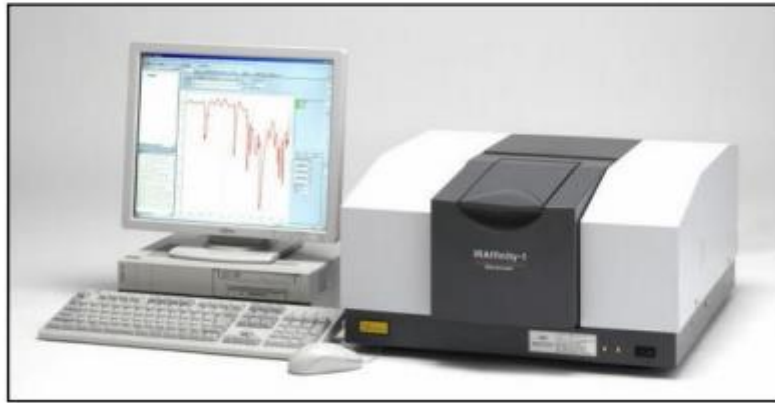


Figure II.11 : Appareillage infrarouge à transformée de fourrier [28].

II.13.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro- et nano-métrique. Cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice.

Pour effectuer l'analyse par MEB, les échantillons sont préalablement métallisés par une couche très fine d'Or en utilisant une machine de métallisation sous vide (pour assurer la conductivité de la surface à observer) [28].



Figure II.12 : Microscope électronique à balayage (JEOL JSM 6300) [28].

II.13.4 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique à transmission (TEM) permet de caractériser la structure des nanoobjets et en particulier les nanostructures de carbone comme les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène, Cette technique permet l'observation à l'échelle atomique et la caractérisation de la morphologie des nanostructures. Dans le microscope électronique à transmission (TEM), un faisceau d'électrons accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un échantillon de faibles épaisseurs (< 100 nm). L'interaction entre l'électron et la matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et leurs dimensions structurales [28].

II.13.5 Diffraction des rayons-X (DRX)

La technique d'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière a pour objectif de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques [28].

II.13.6 Spectrométrie photo électronique X (XPS)

La spectrométrie photo électronique X ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) est une méthode physique d'analyse des surfaces pour connaître des informations quantitatives et qualitatives d'une surface modifiée [28].

Références bibliographiques

- [1] : **N. Khettal**, “Contribution à la synthèse d’une membrane à base d’argile pour le traitement des effluents liquides”, mémoire de master, Université de Tlemcen, (2017).
- [2] : **J.C. Remigy, S.Desclaux**, “Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules” Les techniques de l’ingénieur J 2 791, p 1-20.
- [3]: **J.F. Hester, A.M. Mayes**, “Design and performance of foul-resistant poly (vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation”, Journal of Membrane Science, 202, 119–135 (2002).
- [4] : **P. Bacchin**, “Principes de base des Technologies à Membranes ”, Hal (2005).
- [5] : **H. Stramann, L .Giorno, E. Drioli**, “An Introduction to Membrane Science and Technology ”, Consiglio Nazionale Delle Ricerche Roma, (2006).
- [6] : **J. P. Brun**, “Procèdes de séparation par membranaire ”, 88-136 (1989).
- [7]:**R. W. Baker, J. Wiley and sons**, “Membrane technology and application, Ltd Eng England”, (2004).
- [8]: **S. Bensaadi**, “Etude de la sélectivité des membranes polymériques et application à la purification des eaux ”, thèse de doctorat, Université d’Alger, (2016).
- [9]: **L. Quezada**, “Photo-greffage de membranes et distribution initiale de taille de pores : mise en évidence des limitations ”, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007)
- [10] : **A.P. Tamas**, “Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d’eau de surface ”, Mémoire, Université de QUÉBEC (2004).
- [11]: **R.W. Baker**, “Membrane technology and applications”, 2ème édition, Ed. John Wiley and sons, Chichester, (2004).
- [12]: **J.P. Brun**, “Electrodialyse, Procèdes de séparation par membranes, Transport, Techniques membranaires et applications ”, Elsevier-Masson, France, (1989).
- [13] : **G. Daufin, F. Rene et P. Aimar**, “Les séparations par membrane dans les procédés de l’industrie alimentaire ”, lavasier Tec & Doc, (1998).

- [14] : **H.Boulehdid**, “Elaboration et caractérisation d’une membrane Cationique monosélective par modification chimique d’un film ETFE ”, thèse de doctorat, Université De bruxselle, Belgique, (2008).
- [15]: **Ph. Aptel .C.A. Buckley**, “Categories of membrane operations, in water Treatment Membrane Process”, Chapitre 2, McGraw-Hill, p24, (1996).
- [16]:**S. Sara**, “Etude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire ”, mémoire de Magister, Université de Djelfa, (2009).
- [17] : **J.M. Berland, C. Juery**, “Les procédés membranaires pour le traitement de l’eau ”, Office International de l’eau (SNIDE), France, (2002).
- [18] : **A. Chougui**, “Application des membranes dans la filtration des polluants liquides ”, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2015).
- [19] : **A. Arzate**, “Procédés de séparation membranaires et leurs applications dans l’industrie alimentaire ”, centre de recherche, de développement et de transfert technologique Acéricole inc. Revue de littérature, (2008).
- [20] : **M.R. Esfahani, S.A. Aktij, Z. Dabaghian, M.D. Firouzjaei, A. Rahimpour, J. Eke, I.C. Escobar, M. Abolhassani, L.F. Greenlee, A.R. Esfahani, A. Sadmani, N. KoutahzadehM**, “Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications ”, Separation and Purification Technology, 213, 465-499, (2019).
- [21]: **I. Dinedane**, “Etude d’une membrane composite en montmorillonite et polymère par spectrométrie”, mémoire de master, Université de Tlemcen, (2017).
- [22]: **S.BEY**, “Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application”, thèse de doctorat, Université de Béjaia, (2011).
- [23] : **L. Kaba**, “Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite”, mémoire de magister, Université d’Alger, (2014).
- [24] : **Alfa Arzate, Ph. D**, “Procédés de séparation membranaire et leur application dans l’industrie alimentaire”, Saint-Norbert d’Arthabaska, (2008).
- [25]: **M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari**, “Application of membrane separation processes in petrochemical industry”, Desalination, 235,199–244, (2009).

[26]: **I.M. Wienk, E.E.B. Meuleman, Z. Borneman, T.V.D. Boomgaard, C.A. Smolders**, “Chemical treatment of membranes of a polymer blend: mechanism of the reaction of hypochlorite with poly (vinyl pyrrolidone)”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33, 49-54, (1995).

[27] : **A. Etori**, “Vieillessement chimique de membranes d’osmose inverse”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).

[28] : **S. Frindy** “Développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par modification de polymères issus de la biomasse”, thèse de doctorat, Université de Marrakech, (2017).

Chapitre III : synthèse d'articles

Le chitosane (CS) est un polymère et un dérivé de la chitine, qui est le deuxième biopolymère naturel le plus abondant sur Terre. En raison de sa biocompatibilité, biodégradabilité, faible toxicité, et propriétés antibactériennes et hémostatiques, le CS est une alternative renouvelable à faible coût aux polymères synthétiques à base de pétrole. De plus, le CS contient des groupes fonctionnels amine et hydroxyle, qui le rendent hydrophile.

Cependant, les faibles propriétés mécaniques et la solubilité du CS dans les environnements aqueux acides sont deux défis majeurs. Les méthodes de modification, y compris les stratégies d'interconnexion et l'utilisation d'agents de renforcement mécanique, peut aboutir à un matériau de membrane qui peut surmonter ces inconvénients. Les nanotubes de carbone et le graphène comme nanocharges à base de carbone ne sont pas idéales en raison de leur toxicité, de leurs propriétés hydrophobes. D'autre part, l'oxyde de graphène (GO) est connu pour sa nature biocompatible, ses excellentes propriétés chimiques et propriétés mécaniques. L'oxyde de graphène (GO) est produit par des procédés chimiques la modification du graphène, où l'oxydation entraîne l'addition des groupes fonctionnels hydroxyle, carboxyle et époxyde sur les plans de base et les bords des feuilles de graphène.

Ces groupes fonctionnels rendent les GO amphiphiles et les plans de base hydrophobes et les bords hydrophiles. GO a également une haute surface, et des études ont montré qu'il est efficace pour l'élimination par adsorption des ions de métaux lourds et des colorants cationiques de l'eau. L'ajout de GO à une matrice polymère peut également améliorer la stabilité thermique et la résistance mécanique de la membrane. Les fortes liaisons hydrogène et l'attraction électrostatique entre les feuillets de GO chargées négativement et les groupes de polysaccharides chargés positivement dans le CS font du CS/GO un nanocomposite stable et biocompatible doté d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques.

Au cours de ces dernières années, un intérêt significatif dans le domaine de la recherche a été consacré à l'étude des nanocomposites à matrice biopolymères renforcée par des nanocharges. Cette étude bibliographique a pour objet de faire l'état de l'art sur les travaux menés par différents auteurs sur les membranes nanocomposites à base de CS/GO.

Abolhassani et al ^[1] .Ont fabriqué, caractérisé et évalué des films composites de chitosane (CS) et d'oxyde de graphène (GO) en tant que membranes de filtration d'eau sous pression.

Dans cette étude, des résultats sur la morphologie, la composition, la structure et les performances de traitement de l'eau d'un ensemble unique de membranes composites CS/GO sont présentées où deux tailles de particules de GO, GO granulaire (0,3-0,7 µm de diamètre) et à l'échelle nanométrique GO (90 nm de diamètre), sont évaluées à un rapport CS/GO de 5:1 w/w et sont comparées aux membranes GO et CS seuls.

La préparation des membranes s'est faite

Membranes CSGO, 0,3013 g de poudre GO ont été ajoutés à 100 mL d'eau purifiée, agitée pendant 15 min et soniquée pendant 30 min. La dispersion a ensuite été versée dans une fiole avec 1,5 g de CS et 1 ml d'acide acétique (solution d'acide acétique à 1%). La composition de cette solution de coulée était de 1,5% en poids CS et 0,3% en poids de GO, et le rapport

CS / GO dans la membrane coulée était 5: 1 w / w. Cette dispersion a été placée sur une plaque d'agitation et agitée pendant 3 jours à la vitesse la plus élevée. Le mélange a permis à la poudre CS et à GO de se dissoudre et de se disperser dans la solution et de former un mélange uniforme d'une couleur gris métallique. Les membranes CS/GO ont été fabriquées par évaporation sous pression réduite pendant 72 h.

La morphologie structurale de la membrane et la dispersion de la nanocharge GO dans la matrice polymère ont été étudiées au MEB. Comme le montre la **figure III.1**.

La membrane GO, la membrane CS sans GO et la membrane DG-CSGO (granulaire) de la **figure 1a-c**, respectivement, ont une surface supérieure lisse et homogène.

Toutefois, la surface supérieure de la membrane DN-CSGO (à l'échelle nanométrique), illustrée à la **figure 1d**, présente une morphologie rugueuse, où les structures observées sont dues à la présence de GO à l'échelle nanométrique dans la matrice CS. Dans l'ensemble, il semble que l'incorporation de GO dans une membrane CS peut provoquer des changements importants dans la morphologie de la surface supérieure et de la section transversale, où le GO semble contrôler la morphologie résultante, plutôt que le CS.

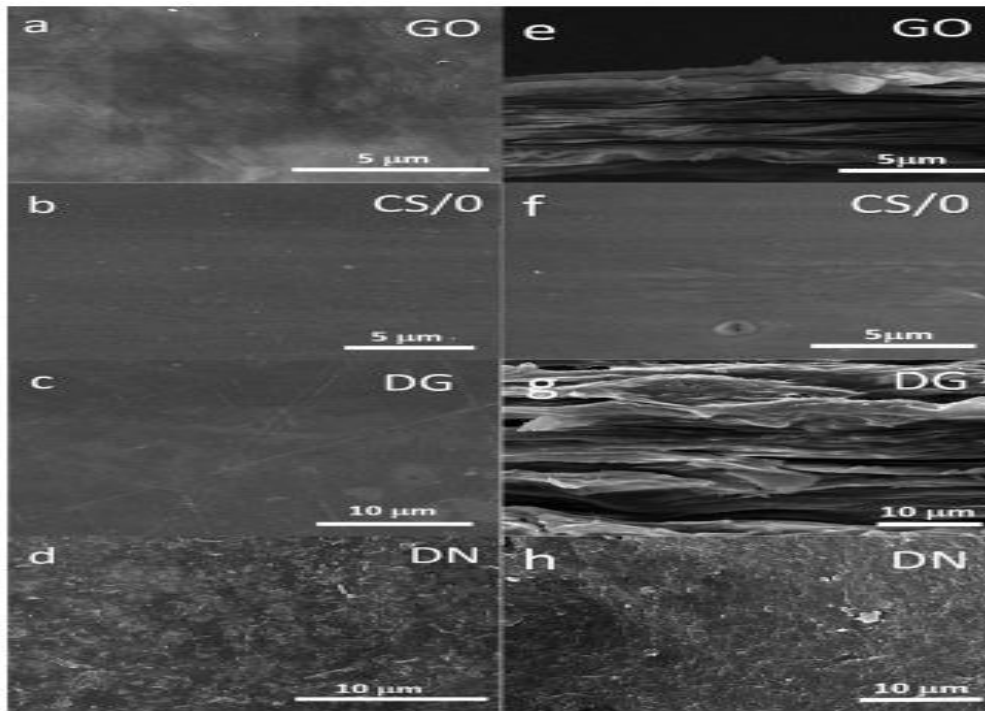


Figure III.1. Images MEB de la surface supérieure de (a) GO, (b) CS/0, (c) DG-CSGO, et (d) les membranes DN-CSGO. Image du MEB de la Section transversale de (e) GO, (f) CS/0, (g) DG-CSGO, et (h) DN-CSGO membranes.

La caractérisation par (DRX) d'échantillons des membranes sèches a été utilisée pour évaluer la cristallinité de chacune des membranes, ainsi que l'espacement entre les couches De GO comme le montre la figure 2. Il ressort que la DG-CSGO présente une cristallinité plus élevée que la DN-CSGO.

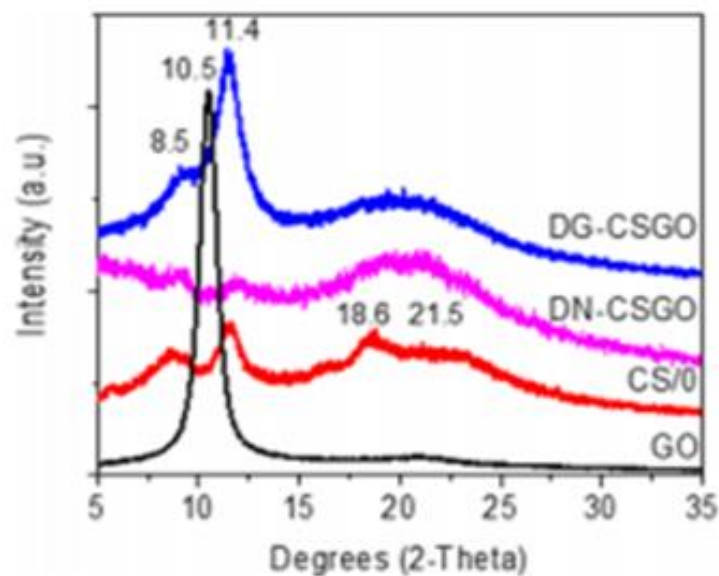


Figure III .2 : Modèles DRX de membranes CS, GO et CS/GO sèches.

L'incorporation de particules granulaires de GO augmente l'intensité des pics caractéristiques de la CS, l'ajout de particules GO à l'échelle nanométrique diminue l'intensité de ces pics liés à la CS à 11,4 et 8,5°. L'augmentation de l'intensité du pic du modèle DG-CSGO à ces deux pics suggère une augmentation du degré de cristallinité après l'ajout de GO granulaire. Cependant, la réduction de l'intensité du pic à 11,4° pour le film de DN-CSGO suggère que cette membrane a entraîné une baisse de la cristallinité après l'ajout des particules de GO à l'échelle nanométrique.

Les membranes CS/GO ont été testées pour leur capacité à éliminer le BM (bleu de méthylène) et le MO (méthylorange) dans une série d'expériences de filtration à flux croisés. Les deux membranes CS/GO ont pu éliminer plus de 95 % du BM de la solution à des concentrations allant de 1 à 100 mg/L. Les membranes CS/GO contenant de GO à l'échelle du nanomètre ou du micromètre donnent des performances de filtration similaires en cas de flux d'eau pure et de rejet du colorant cationique BM. Les performances similaires peuvent résulter du gonflement et de la perte d'ordre structurel qui se produit dans les deux membranes à l'état hydraté.

Dans le cas du MO, les membranes composites CS/GO ont adsorbé le colorant MO, l'efficacité globale de rejet a diminué de 99 à 68 % et de 64 à 29 % pour les membranes DG-CSGO et DN-CSGO, respectivement, pendant toute la durée de l'évaluation. En plus d'une efficacité d'élimination plus faible, le flux pour le MO était également inférieur à celui du BM.

D'après ces résultats, il a été démontré que la taille des particules de GO a un impact direct sur la morphologie interne de la membrane la spéciation chimique, l'ordre structurel et les propriétés mécaniques des membranes, mais aussi sur les performances de filtration car il est important de comprendre les propriétés du contaminant en relation avec les propriétés des membranes composites.

Arif Kamal et al^[2]. Ont préparé une membrane nanocomposite d'oxyde de graphène réticulé à base de chitosane (CS/GO) et ont évalué son application pour l'élimination du colorant rouge (CR) d'une solution aqueuse. La porosité et la morphologie des membranes ont été examinées à l'aide de techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Les micrographies MEB ont révélé que GO était uniformément mélangé dans la matrice de CS.

L'analyse structurelle des membranes a été étudiée à l'aide de la (IR). La **figure III. 3** représente les spectres IR-TF des membranes avant et après l'absorption de CR.

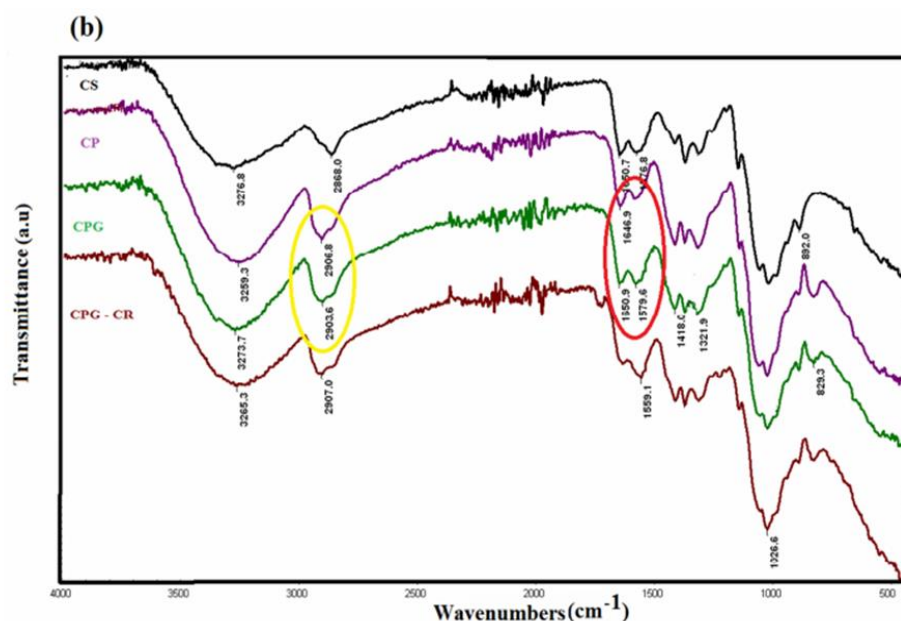


Figure III.3 : Spectre IR-TF des membranes CS et CS/GO avant et après l'absorption de CR.

On remarque qu'après l'adsorption de CR, tous les pics caractéristiques sont légèrement décalés vers le bas qui représente également les interactions entre la membrane et le CR.

Les expériences d'adsorption-désorption BET ont été effectuées par un analyseur de surface et de porosité et les valeurs mesurées sont résumées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Données d'analyse de la surface (BET) des membranes.

Échantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille des pores (Å ^o)
CS	0,279	0,498	71472
CSGO	1,809	0,522	11554

Les valeurs des surfaces spécifiques BET mesurées par adsorption d'azote montrent que le volume des pores a augmenté, mais la taille des pores a diminué de manière significative. **Fan et al** ^[3] ont également observé une augmentation de la surface de chitosane contenant de GO.

Le comportement adsorbant de ce nanocomposite a été examiné pour la suppression du CR dans diverses conditions expérimentales. Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant est un des paramètres importants dans les études d'adsorption. La membrane CS/GO a montré une absorption rapide de CR et 58 % ont été éliminés en une minute et l'absorption de 90 % a été obtenue en sept minutes environ. En revanche, la CS a pris 30 minutes pour atteindre 89 % de CR.

L'augmentation du taux de CS/GO peut être due à la présence de GO avec des groupes fonctionnels/sites actifs.

La CS a une capacité de charge maximale à pH 5. À un pH plus élevé, la densité de charge de la surface du CS est réduite, ce qui peut entraîner une diminution de l'adsorption du CR. **Hassan et al** [4]. Ont également rapporté un comportement similaire avec la membrane chitosane/PVA réticulée. L'augmentation de l'adsorption à pH neutre pourrait être due à un gonflement important qui augmente la diffusion du colorant. Une tendance similaire a également été signalée par **Fan et al** [3] sur le graphène greffé par le chitosane.

La capacité d'adsorption maximale du colorant sur la CS et la CS/GO a atteint 145,2 et 175,9 mg/g pour le CR respectivement. Ce comportement a révélé la présence d'un grand nombre de sites actifs sur le CS/GO et la concentration initiale de la solution devient gradient de masse entre la solution et les adsorbants, qui favorisent le transport des molécules de CR de solution à la surface des adsorbants.

L'effet du dosage de l'adsorbant sur l'adsorption du CR a été réalisé avec des dosages de 0,3 à 2,0g/L. L'élimination initiale de CR est très rapide et passe de 50 % à 80 % et de 69 % à 90 % pour la CS et la CS/GO respectivement, avec une augmentation de la dose d'adsorbant de 0,1 à 1,0 g/L. La lente augmentation de l'élimination du CR à une dose d'adsorbant < 1,0 g/L pourrait être due à l'agrégation partielle pour l'adsorbant à cette quantité, ce qui peut entraîner une diminution de l'efficacité la surface d'adsorption du CR.

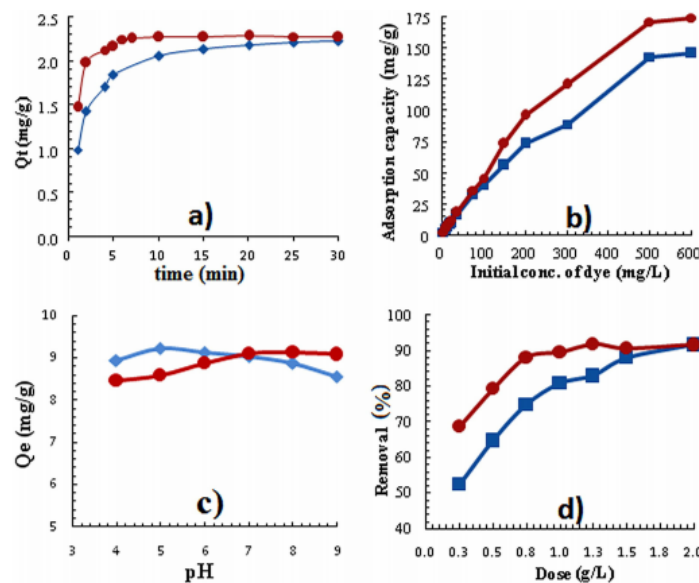


Figure III.4 : Effet de divers paramètres sur l'adsorption du CR (a) temps de contact (b) concentration initiale (c) pH (d) la quantité de dosage de l'adsorbant pour CS (■) et CS/GO (●).

Les modèles d'isothermes d'adsorption illustrent les relations entre la quantité d'adsorbant qui est adsorbée sur la surface de l'adsorbant (mg/g) et la concentration d'adsorbant dans des conditions d'équilibre. Pour étudier cette relation, les modèles Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés. Les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin sont présentées dans le **tableau III. 2** et la représentation graphique est présentée sur la **figure III.5**.

Tableau III.2 : Constantes isothermes d'équilibre pour l'adsorption de CR sur la membrane de CS et de CS/GO.

Adsorbant	Isotherme Languir			Isotherme Freundlich			Isotherme Temkin		
	Q_m	K_l	R^2	$1/n$	K_f	R^2	B	K_t	R^2
CS	123.46	7.32×10^{-2}	0.989	0.628	7.946	0.919	25.92	2.473	0.930
CS/GO	370.37	3.66×10^{-2}	0.982	0.550	10.838	0.916	22.23	1.493	0.952

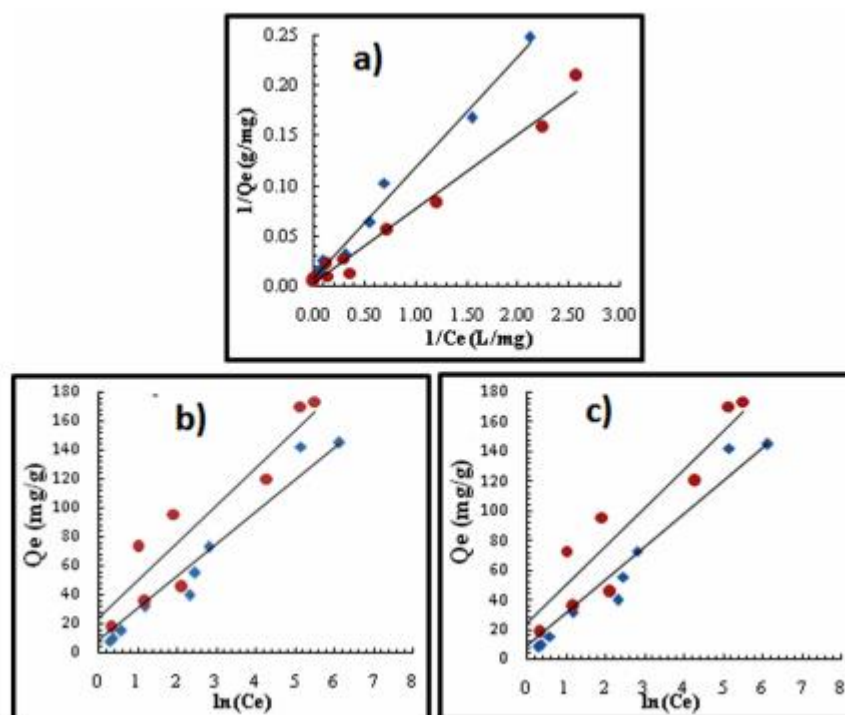


Figure III. 5 : Ajustement de la courbe linéaire a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin isotherme de l'adsorption de CR sur CS (■) et CS/GO (-).

D'après la comparaison des coefficients de corrélation (R^2) des valeurs des trois isothermes d'adsorption et des courbes de la figure 3 il a été constaté que l'adsorption de CR par CS et CS/GO révèle que le modèle isotherme de Langmuir était le mieux adapté et suivait un modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Les résultats montrent que le CS/GO est un adsorbant efficace pour l'élimination du colorant CR avec une efficacité d'élimination $> 90 \%$. L'équilibre des études a révélé que le modèle isotherme de Langmuir était le mieux adapté et suivi un modèle cinétique de pseudo-second ordre de sorte qu'il peut être conclu que l'adsorption de CR sur les deux adsorbants est un type d'adsorption monocouche et homogène. La bonne adsorption du colorant CR par les membranes nanocomposites développées constitue une bonne alternative aux membranes à base de pétrole déjà existantes qui sont utilisées pour le traitement des eaux usées.

Li et al ^[5]. Ont également étudié les propriétés d'adsorption de colorants anioniques sur les microsphères poreuses de chitosane/oxyde de graphène. Et les expériences d'adsorption ont été réalisées sur la base de divers paramètres. Les résultats de cette étude sont similaires à celle étudiée précédemment. Dans lequel les études thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption de colorants rouges acides sur des microsphères poreuses de CS/GO était un processus exothermique. Les paramètres cinétiques obtenus ont indiqué que l'adsorption des colorants rouges acides suivait la cinétique du pseudo-second ordre. Et les données d'équilibre correspondaient bien à l'isotherme de Langmuir. Il suggère que les microsphères poreuses composites CS/GO présentent un brillant avenir pour leur application dans l'élimination des colorants anioniques des eaux usées.

Najafabadi et al ^[6]. ont étudié l'application des membranes CS/GO électrofilées pour l'élimination des ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cr^{6+} des solutions aqueuses. L'influence des paramètres de fonctionnement dans un système discontinu contenant le pH, le temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température a été évaluée pour obtenir les conditions optimales pour la capacité d'adsorption maximale des ions métalliques. En outre, la nature du processus d'adsorption dans un système discontinu a également été évaluée. Enfin, la réutilisabilité de l'adsorbant nanofibreux CS/GO a été déterminée après cinq cycles d'adsorption-désorption.

La concentration finale des ions de métaux lourds dans le milieu d'adsorption a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'émission atomique à plasma à couplage inductif. Les résultats sont indiqués sur la **Figure III.6**.

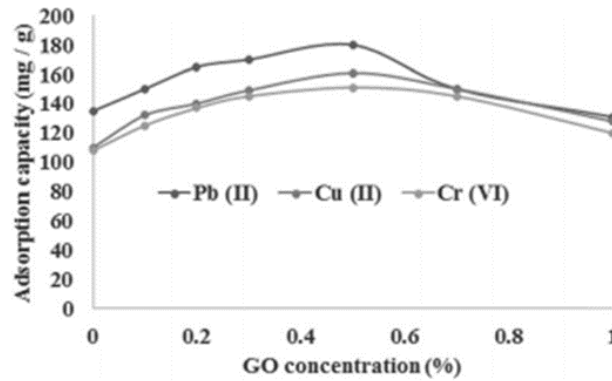


Figure III. 6 : Effet de la concentration de GO sur la sorption des ions métalliques en utilisant l'adsorbant nanofibreux CS/GO.

Comme indiqué, la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cr^{6+} a augmenté en augmentant la quantité de GO jusqu'à 0,5 % ; au-delà de cette concentration GO a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption des ions métalliques. Cette augmentation était due à la présence des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène des deux côtés de GO qui ont augmenté le nombre de sites actifs disponibles pour la sélection des ions métalliques.

La réduction de la capacité d'adsorption des ions métalliques pourrait être attribuée à un sur-empilement des feuilles de graphène à l'intérieur des nanofibres qui ont inhibé l'adsorption d'ions métalliques sur des nanofibres.

Les résultats de l'effet du pH et du temps de contact sur l'adsorption de Cu^{2+} , le Pb^{2+} et Cr^{6+} à l'aide de l'adsorbant nanofibres CS/GO sont présentés sur les **figures III.7** et **III.8** respectivement.

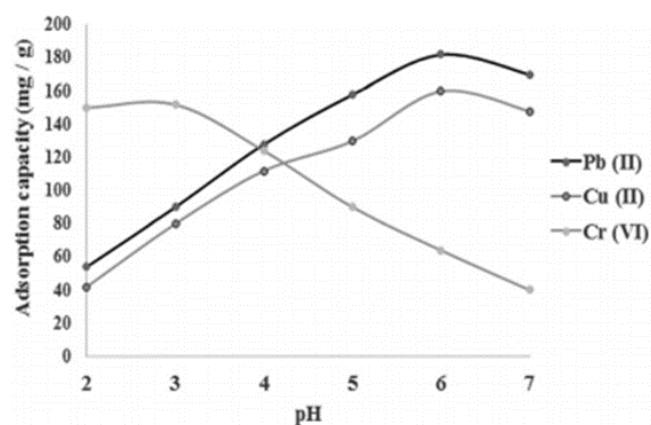


Figure III.7 : Effet du pH sur le comportement de la sorption des ions métalliques à l'aide de l'adsorbant nanofibre CS/GO.

Le pH est une des variables importantes qui affectent les ions métalliques. Comme indiqué, la capacité d'adsorption maximale de Cu^{2+} , Pb^{2+} , et le Cr^{6+} ont été obtenus à des pH de 6, 6 et 3.

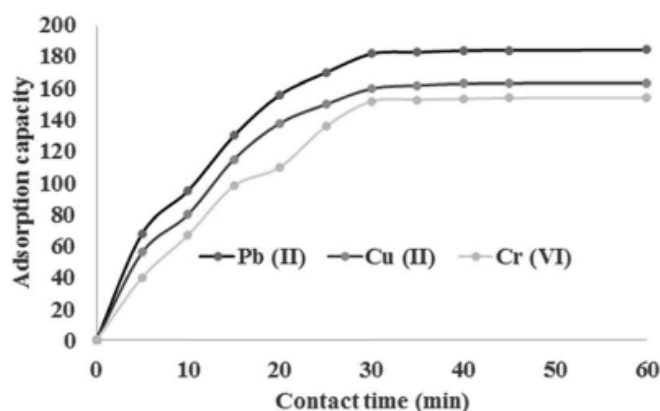


Figure III. 8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques en utilisant des nanofibres de CS/GO.

Comme on le voit, l'adsorption des ions métalliques utilisant les nanofibres de CS/GO ont atteint l'équilibre en seulement 30 min. Après 30 min, la capacité d'adsorption des nanofibres de CS/GO n'était pas observée.

Les données cinétiques des ions métalliques ont été étudiées par des pseudo- premier ordre, pseudo-second ordre et double exponentiel, afin de comprendre le mécanisme d'adsorption des ions métalliques. Et afin d'étudier l'équilibre d'adsorption des ions métalliques, des modèles isothermes de Freundlich, Langmuir et Redlich-Peterson ont été appliqués. Les paramètres thermodynamiques, notamment la variation d'énergie libre (ΔG), la variation d'enthalpie (ΔH) et la variation d'entropie (ΔS) de Gibbs, ont été évalués pour déterminer la faisabilité et la nature de la réaction d'adsorption.

La désorption des nanofibres de CS/GO saturées a été effectuée avec 1 M de HCl et les résultats après cinq cycles d'adsorption-désorption sont présentés dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Efficacité de régénération des nanofibres pour la sorption des ions métalliques.

Nombre de Cycle	Pb ²⁺ (mg .g ⁻¹)	Cu ²⁺ (mg. g ⁻¹)	Cr ⁶⁺ (mg .g ⁻¹)
1	182 ± 3	160 ± 3	150 ± 2
2	176 ± 2	155 ± 2	146 ± 3
3	176 ± 2	152 ± 1	143 ± 3
4	170 ± 2	149 ± 3	140 ± 2
5	169 ± 3	147 ± 3	137 ± 3

Les résultats de cette étude nous ont permis de conclure que les nanofibres CS/GO électrofilées étaient un adsorbant efficace pour l'élimination des ions métalliques. Les valeurs de pH optimales pour l'élimination de Cu²⁺, Pb²⁺ et Cr⁶⁺ étaient respectivement de 6, 6 et 3.

La cinétique du processus d'adsorption suivait une double exponentielle qui indiquait que la diffusion externe et la diffusion interne est efficace dans la sorption du Cu²⁺, du Pb²⁺ et du Cr⁶⁺, en utilisant un adsorbant nanofibreux à base de CS/GO à un temps d'équilibre de 30 min. Les résultats des études d'équilibre ont indiqué que le modèle isotherme de Redlich-Peterson pouvait bien décrire les données expérimentales des ions métalliques. Le calcul des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption a montré la nature endothermique et spontanée de l'adsorption des ions Cu²⁺, Pb²⁺ et Cr⁶⁺ sur les nanofibres de CS/GO.

L'adsorbant pouvait être utilisé jusqu'au cinquième cycle de régénération en conservant 93, 91,5 et 91 % de la capacité d'adsorption initiale pour la sorption des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Cr⁶⁺.

Sundar et al ^[7]. Ont synthétisé et caractérisé à l'aide de différentes techniques des nanocomposite de chitosane-oxyde de graphène CS/GO pour vérifier les effets antibactériens combinés du nanocomposite. L'activité antibactérienne a été testée contre *Escherichia coli*, une bactérie à Gram négatif et *Bacillus subtilis*, une bactérie à Gram positif.

Les essais antibactériens ont été réalisés par deux méthodes, à savoir la méthode colorimétrique et la méthode de diffusion par disque de Kirby-Bauer.

La méthode colorimétrique implique la mesure de la turbidité due à la croissance des cellules bactériennes et elle a été mesurée à 600 nm. Les valeurs de DO (densité optique) ont ensuite été utilisées pour tracer la courbe de croissance afin de déterminer l'activité antibactérienne des échantillons.

Ils ont pu constater que l'action bactéricide augmentait avec l'augmentation des concentrations de GO dans le nanocomposite CS/GO. L'éventuel mécanisme d'augmentation de l'action bactéricide serait dû à l'augmentation de la rugosité de la surface de la CS/GO facilitant l'adhésion des cellules bactériennes qui, à son tour provoque la mort d'un plus grand nombre de cellules bactériennes.

La méthode de diffusion des disques (ou méthode Kirby-Bauer) consiste à mesurer la zone d'inhibition créée par les disques contenant les échantillons. Ils ont constaté que la zone d'inhibition était plus élevée dans le cas du composite que dans celui du de CS et GO seul. Et aussi les nanocomposite CS/GO présentaient une augmentation de la propriété antibactérienne en fonction de la concentration.

Les résultats de ces deux méthodes ont montré que le nanocomposite CS/GO avait une activité antibactérienne plus importante que le GO et CS seul. Les résultats suggèrent que ce nanocomposite peut être utilisé comme agent antibactérien.

Références bibliographiques

- [1]: **M. Abolhassani, C.S. Griggs, L.A. Gurtowski, J. A. Mattei-Sosa, M. Nevins, V.F. Medina, T.A. Morgan, and L.F. Greenlee**, “Scalable Chitosan-Graphene Oxide Membranes: The Effect of GO Size on Properties and Cross-Flow Filtration Performance”, *ACS Omega*, 2, 8751–8759, (2017).
- [2]: **M.A. Kamal , S. Bibi , S.W. Bokhari ,A.H. Siddique , T. Yasin**, “Synthesis and adsorptive characteristics of novel chitosan/graphene oxide nanocomposite for dye uptake”, *Reactive and functional polymers*, 110, 21-29, (2017).
- [3]: **L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun**, “Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue”, *J. Hazard. Mater*, 215-216, 272–279, (2012).
- [4]: **S.Hassan, T. Yacine, Z.Imrane, S.S.Batool**, “Silane based novel crosslinked chitosan/ poly (vinyl alcohol) membrane: structure, characteristic and adsorption behavior”, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater*, 26, 208–218, (2016).
- [5]: **X. Li, X. Zheng, K. Tang**, “Study of adsorption properties of anionic dyes on graphene oxide/chitosan composite porous microspheres”, *IULTCS Congress*, 108, (2015).
- [6]: **H.H Najafabadi, M. Irani, L.R Rad, A. H. Haratameh and I. Haririan**, “Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent”, *RSC Advances*, 5, 16532–16539, (2015).
- [7]: **K. Sundar, V. Harikarthick, V. Swarna Karthika, and A. Ravindran** “Preparation of Chitosan-Graphene Oxide Nanocomposite and Evaluation of Its Antimicrobial Activity”, *Journal of Bionanoscience* Vol. 8, 207–212, (2014).

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude bibliographique l'objectif était de tester les performances des membranes nanocomposites CS/GO, dans différentes applications.

Les travaux de ce mémoire sont exposés ci-dessous.

Les résultats du MEB trouvés dans la littérature ont montré que la morphologie de CS s'est avérée être lisse par contre celle du nanocomposite CS/GO est rugueuse avec des feuilles de GO entourées de molécules de CS. Par ailleurs, la DRX a montré que la membrane nanocomposite CS/GO présente une structure cristalline.

L'incorporation de GO améliore les propriétés physico-chimiques du CS, y compris la taille des pores qui deviennent plus importante, une capacité d'absorption efficace des effluents, une meilleure stabilité du nanocomposite CS/GO.

L'application des nanocomposites CS/GO dans l'adsorption des ions métalliques et des colorants présente une meilleure capacité d'adsorption que sur le CS seul.

Les membranes nanocomposites CS/GO peuvent être considérées comme des adsorbants prometteurs avec une propriété d'adsorption efficace pour l'élimination des effluents.

Des perspectives sont envisageables :

- Application des membranes nanocomposites CS/GO dans des rejets industriels.
- Tester d'autres matrices nanocomposites.

Résumé

Ce travail de mémoire de fin d'études consiste en une étude bibliographique des travaux menés par différents chercheurs sur la synthèse, la caractérisation des membranes nanocomposites chitosane/oxyde de graphène, ainsi que leurs applications. L'utilisation d'adsorbants peu coûteux et biodégradables pourrait être une bonne méthode pour réduire la pollution de l'environnement, impact causé par les effluents.

Cette étude bibliographique a fourni un adsorbant CS/GO prometteur avec une propriété d'adsorption efficace pour l'élimination des effluents.

Mots clés : chitosane; graphène; nanocomposites; membranes; adsorption.

Abstract

This dissertation consists of a bibliographical study of the work carried out by various researchers on the synthesis and characterization of chitosane/graphene oxide nanocomposite membranes, as well as their applications in the field of water treatment. The use of inexpensive and biodegradable adsorbents could be a good method to reduce environmental pollution caused by effluents.

This literature review provided a promising CS/GO adsorbent with an effective adsorption property for effluent removal.

Key words: chitosan; graphene; nanocomposites; membranes; adsorption.