

République Algérienne Démocratique et
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES

Faculté des Sciences de L'ingénieur

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

**Electrodéposition d'un composite
Chitosane/Montmorillonite sur un substrat
métallique**

Présenté et soutenu par:

Mme Dahmane Sabrina

M^{elle} Beddoud Nadia

Encadré par:

Dr. N. BELLOUL

Devant le jury

Mme H. Boussak	M.C.B	UMBB	Présidente
Mme L.Timhedjelt	M.C.B	UMBB	Examinatrice
Mme k.Boumerdassi	M.C.B	UMBB	Examinatrice
Mme N. Belloul	M.C.B	UMBB	Promotrice
Mme D.Laoufi	Doctorante	UMBB	Co-Promotrice

Année universitaire : 2017 / 2018

Remerciements

La réalisation de ce travail, aboutit grâce à la grande veillance de dieu le tout puissant qui m'a donnée la volonté et la patience, et à qui je dois les gracieux remerciements.

Mes sincères remerciements à ma promotrice que j'estime beaucoup : Mme Belloule , de l'université de mhemed bouggara boumerdes, mes chères enseignions madame Boumerdassi , monsieu Kouini , mme ouslimani , mme Hadarbacha, mme abdellaoui, mme Ghemati, toute l'équipe de laboratoire LRME précisément madame Gronné, mme Timhedjelt , mme Saida pour m' avoir encadrée et dirigée ce travail, et pour leurs précieux conseils.

Mes sincères remerciements aux membres de jury madame Belloul promotrice Timhedjelt : président , madame Boumerdassi : examinatrice , qui nous a fait l'honneur de présider le jury.

Par ailleurs, je devrais remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Dédicace

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail à :

- ❖ *A mon seule et unique abri d'enfance , ma source de tendresse a ma mère Dahbia qui a sacrifier pour moi que dieu la protège.*
- ❖ *A mon chère père Hocine, a qui je dois beaucoup de respect , que dieu le protège.*
- ❖ *A mon chère mari Sofiane qui ma épaulé , que dieu le protège.*
- ❖ *A mes petit enfants Safi et Dorsaf que dieu les protègent.*
- ❖ *A mes très chères frères : Sofiane Adel et mon chère amine qui ma aider : que dieu les protègent.*
- ❖ *A mon chère frère Aziz et Ma chère Melissa et mon chouhou Adem*
- ❖ *A ma chère belle mère . yemma Chrifa*
- ❖ *A Mani et Babasse mes grands parents que dieu les protègent*
- ❖ *A Ayi ma grand mère que dieu la protège.*
- ❖ *Ma chère binôme Nadia .*
 - ❖ *A mes très chères tantes.*
 - ❖ *A mes chères oncles.*
- ❖ *A tous mes cousins et cousines précisément meriem et Imen*
- ❖ *Ma chère belle sœur wahiba et son mari et ses enfants*
- ❖ *Mon beau frère abdelhadi et sa femme et ces enfants.*
- ❖ *A tous mes amies et notre groupe de master 2 MPO LV 16.*

Sabrina

Sommaire

LISTE DES FIGURES ET

LISTE DESTABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Introduction générale :.....	1
Chapitre I:partie bibliographique	
I.1 Le chitosane.....	3
I.1.1 Historique :.....	3
I.1.2 Définition :.....	3
I.1.3 Sources :	4
I.1.4 Procédés d'obtention du chitosane :.....	5
I.1.5 Propriétés physico-chimiques du chitosane :	8
I.1.6 Applications générales du chitosane :	9
I.2 BENTONITE	12
I.2.1 Définition :.....	12
I.2.2 Origine	12
I.2.3-Types de bentonite	12
I.2.4 Propriétés de la bentonite	13
I.3 composite chitosane/montmorillonite	13
I.4. Electrodéposition.....	14
I.4.1. Définition.....	14
I.4.2. principe.....	14
Chapitre II:partie expérimentale	
II.1. Objectif du travail	17
II.1.2. produits utilisés :	17

II.2. Elaboration du chitosane.....	18
II.2.1. Préparation des carapaces	18
II.2.2. Déminéralisation	19
II.2.3. Déprotéinisation	19
II.2.4. Blanchiment	20
II.2.5. Désacétylation	21
II.3. Obtention de la montmorillonite sodique (MMT-Na)	21
II.4. Electrodeposition	23
II.4.1. Condition d'électrodeposition.....	24
II.5. Caractérisation des échantillons du chitosane.....	25
II.5.1. Détermination de la masse molaire par viscosimétrie.....	25
II.5.2. Détermination de degré désacétylation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF).....	25
II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	27
III.1. Elaboration du chitosane	28
Résultats DRX :	30
a. Résultats Infra Rouge	31
III.3. Traitement de la bentonite	33
a. Résultats DRX	33
b. Résultats Infra rouge.....	34
III.3. Composite chitosane-montmorillonite.....	35
Conclusion générale	38
Références bibliographiques	
Résumé.	

Listes des figures

Figure I .1 : les carapaces de crevettes.....	4
Figure I.2 : Sources du chitosane.....	4
Figure. I.3 : Méthode d'obtention du chitosane.....	7
Figure. I.4 : montmorillonite.....	13
Figure I.5. : électrodéposition.....	16
Figure II .1 : les carapaces de crevettes.....	18
Figure II .2 : Carapaces de crevettes broyées.....	18
Figure II.3 : Déminéralisation des poudres de carapaces de crevettes.....	19
Figure II.4 : Déprotéinisation des poudres de carapaces de crevettes.....	20
Figure II.5 : Blanchiment de la chitine.....	20
Figure II.7: Chitosane.....	21
Figure II.8: Sédimentation de la Bentonite et récupération de la montmorillonite suspendue par centrifugation.....	23
Figure II.9: Principe d'électrodéposition d'un composite Cs/MMT-Na sur un substrat inoxydable.....	24
Figure II.3.16 : La presse de pastille.....	25
Figure II.3.17 : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	26.
Figure II.3.18 : Appareil de Diffraction des rayons X.....	27
Figure III.1 : Diffraction de rayon X du chitosane m1.....	30
Figure III.2 : Diagramme de diffraction de rayon X du chitosane m2.....	31
Figure III.3 : Spectre infra rouge du chitosane m ₁	32.
Figure III.4 : Infra rouge du chitosane m ₂	32

Figure III.5 : Diffraction de rayon X de bentonite.....	33
Figure III.6 : Spectre infra rouge de la bentonite.....	34
Figure III.7 : Spectre infra rouge de composite chitosane-montmorillonite.....	35
Figure III.8: Plaque inox revêtue d'un composite chitosane-montmorillonite à 15V.....	36.
Figure III.9: Plaque inox revêtue d'un composite chitosane-montmorillonite à 7V.....	36
Figure III.10: Plaque inox revêtue d'un composite chitosane-montmorillonite à 5V.....	37

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux domaines d'application du chitosane	11
Tableau III.1: Déminéralisation.....	28
Tableau III.2: Déprotéinisation.....	28
Tableau. III. 3 : blanchiment.....	29
Tableau. III. 4 : Désacétylation.....	29
Tableau. III. 5 : Rendement d'extraction du chitosane	30
Tableau. III. 6 : Degré désacétylation%	33

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale :

Au cours de la dernière décennie, les polymères biodégradables et biocompatibles ont suscité un grand intérêt du point de vue écologique et biomédical. L'utilisation de polymères naturels et leur semi-synthétique dérivés dans les systèmes de délivrance de médicaments est un domaine de recherche active. Les polymères naturels restent le premier choix parce qu'ils sont peu coûteux, facilement disponibles, capables d'une multitude de modifications chimiques, et potentiellement dégradables et biocompatibles [1,2]. Un tel biopolymère est le chitosane qui est un copolymère cationique linéaire biocompatible, biodégradable, non toxique composé de N-acétylglucosamine et des unités de D-glucosamine. En fonction de l'étendue de désacétylation, différentes qualités de chitosane sont disponibles. Il a été largement étudié depuis plusieurs décennies pour la séparation moléculaire, film d'emballage alimentaire, peau artificielle, osses substituts, ingénierie de l'eau, etc., grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, sa biocompatibilité, biodégradabilité, plusieurs groupes fonctionnels ainsi que la solubilité en milieu aqueux. Cependant, ses propriétés telles que la stabilité thermique, la dureté et les propriétés de barrière aux gaz ne sont pas assez bonnes pour répondre à ces larges gammes d'applications. Pour cette raison, la structure chimique du chitosane contenant plusieurs groupes fonctionnels (hydroxyle, carbonyle, carboxyle, amine, amide) crée la possibilité de nouvelles liaisons entre la chaîne de chitosane et les particules de nanocharge comme l'argile (bentonite, montmorillonite), silice et nanotubes de carbone [3]. La montmorillonite a une grande surface spécifique et présente une bonne adsorption. Les composites biopolymères / argiles ont attiré l'attention en raison de l'amélioration des propriétés physiques et / ou propriétés chimiques par rapport au polymère pur. L'effet synergique du biopolymère et de l'argile ainsi que les interactions interfaciales fortes entre eux (par exemple, liaison électrostatique et hydrogène, interaction) pourrait améliorer la mécanique, le gonflement, l'absorption d'eau, thermique, et le comportement de libération contrôlée des matrices de biopolymères vierges [4].

Ce travail comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur la bibliographie nécessaire, qui consiste à étudier l'électrodéposition d'un composite montmorillonite/chitosane sur un substrat inox.

Dans le deuxième chapitre seront présentés les modes d'élaborations et des traitements, ainsi que les différentes techniques de caractérisation et les moyens utilisés.

Introduction générale

Quant au troisième chapitre, il sera consacré aux résultats d'essais expérimentaux. Il contiendra les résultats d'élaboration du chitosane et les rendements. Il contiendra, aussi, tous les autres résultats obtenus par les caractérisations IRTF et DRX sur le chitosane, MMT-Na, composite Cs-MMT-Na. Ainsi que leurs discussions.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I
PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

L'intégration du monde des biopolymères s'avère une initiative nécessaire et prometteuse pour les chercheurs polyméristes, surtout, avec l'apparition de nouvelles formulations tenant compte des notions de biodégradabilités et biocompatibilités alliées à des compromis économique et écologique ainsi qu'à des propriétés physicochimique et mécanique satisfaisant.

Ce chapitre rassemble les éléments de la bibliographie nécessaire à la réalisation de ce travail, qui consiste à étudier l'électrodéposition d'un composite montmorillonite/chitosane sur un substrat inox.

I.1 Le chitosane**I.1.1 Historique :**

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. C'est en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler. Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables. Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [5].

I.1.2 Définition :

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé. Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de

copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités Nacétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables, et liées entre elles par des liaisons β (1-4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [6].

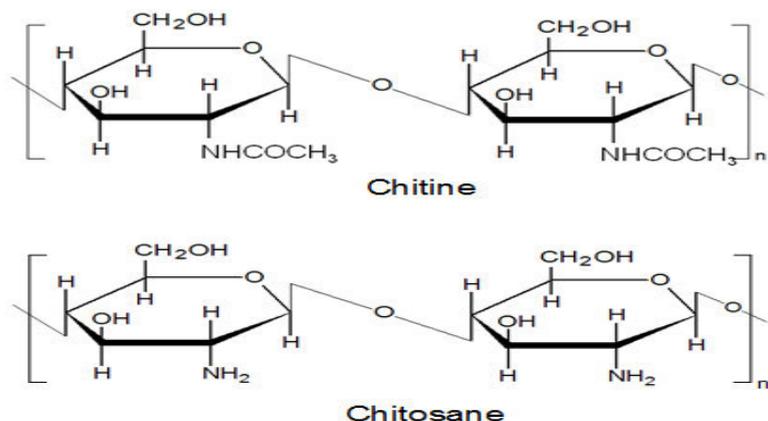


Figure.I.1 : Formule chimique du chitosane et de la chitine

I.1.3 Sources :

Le chitosane est un polysaccharide linéaire formé d'unités D-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques et de N-acétyl-D-glucosamine. Le chitosane est dérivé de la chitine, le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose. Elle est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards, ...), des cuticules des insectes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries [7]. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.



Figure I.2 : Sources du chitosane

I.1.4 Procédés d'obtention du chitosane :

Les déchets de l'industrie des crustacés sont une source très importante de chitine et de chitosane. De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, ces méthodes consistent à éliminer les protéines (déprotéinisation), les éléments minéraux (déminéralisation), la couleur (blanchiment) et les groupements d'acétamides (désacétylation) [8,9,10].

a- Préparation des carapaces

La matière première est constituée de carapaces de crevettes. La langouste ou le crabe peuvent aussi être utilisés. Dès leur récupération, les carapaces sont lavées et conservées sur de la glace (3°C). Elles sont ensuite séchées dans un flux d'air à 103°C pendant 20 heures puis broyées de façon à obtenir des particules dont la taille est de l'ordre du millimètre. Plus les carapaces sont finement broyées, plus les réactions ultérieures seront complètes.

b- Déminéralisation

Les matières minérales, surtout composées de carbonate de calcium, sont éliminées par une solution d'acide chlorhydrique 1 N à température ambiante. La décalcification des carapaces se produit selon la réaction suivante :



Le résidu est collecté par filtration et rincé à l'eau déminéralisée. Il peut être effectué un traitement supplémentaire à l'éthanol afin d'éliminer les composés lipidiques. Il est ensuite séché à l'étuve à 65 °C pendant 16 heures. Une telle décalcification de la chitine permet d'obtenir un produit final avec un pourcentage de matières minérales compris entre 0,6 et 0,7%. Si cette étape de déminéralisation n'était pas réalisée, le chitosane renfermerait entre 31 et 34 % de matières minérales.

c- Déprotéinisation

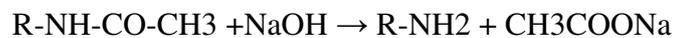
Les protéines, associées à la chitine, sont extraits par des solutions alcalines diluées à chaud. Cette procédure consiste à faire bouillir les copeaux de carapaces dans une solution alcaline (NaOH à 10 %) sous agitation pendant une heure.

d- Blanchiment

A la fin des deux traitements (déprotéinisation et déminéralisation), il peut subsister une coloration due à des pigments résiduels. Ainsi, une étape de décoloration est effectuée par un agent oxydant (hypochlorite de sodium) avec un risque de dépolymérisation et/ou d'oxydation des unités situées aux extrémités de la chaîne polymérique.

e- Désacétylation

La désacétylation consiste en l'hydrolyse des groupements acétyles de la chitine. Le produit est introduit dans un réacteur avec une solution de NaOH à 50 % et chauffé à 100°C pendant 1 heure. La réaction est la suivante :



La figure I.3 englobe toutes les étapes citées ci haut pour l'extraction du chitosane.

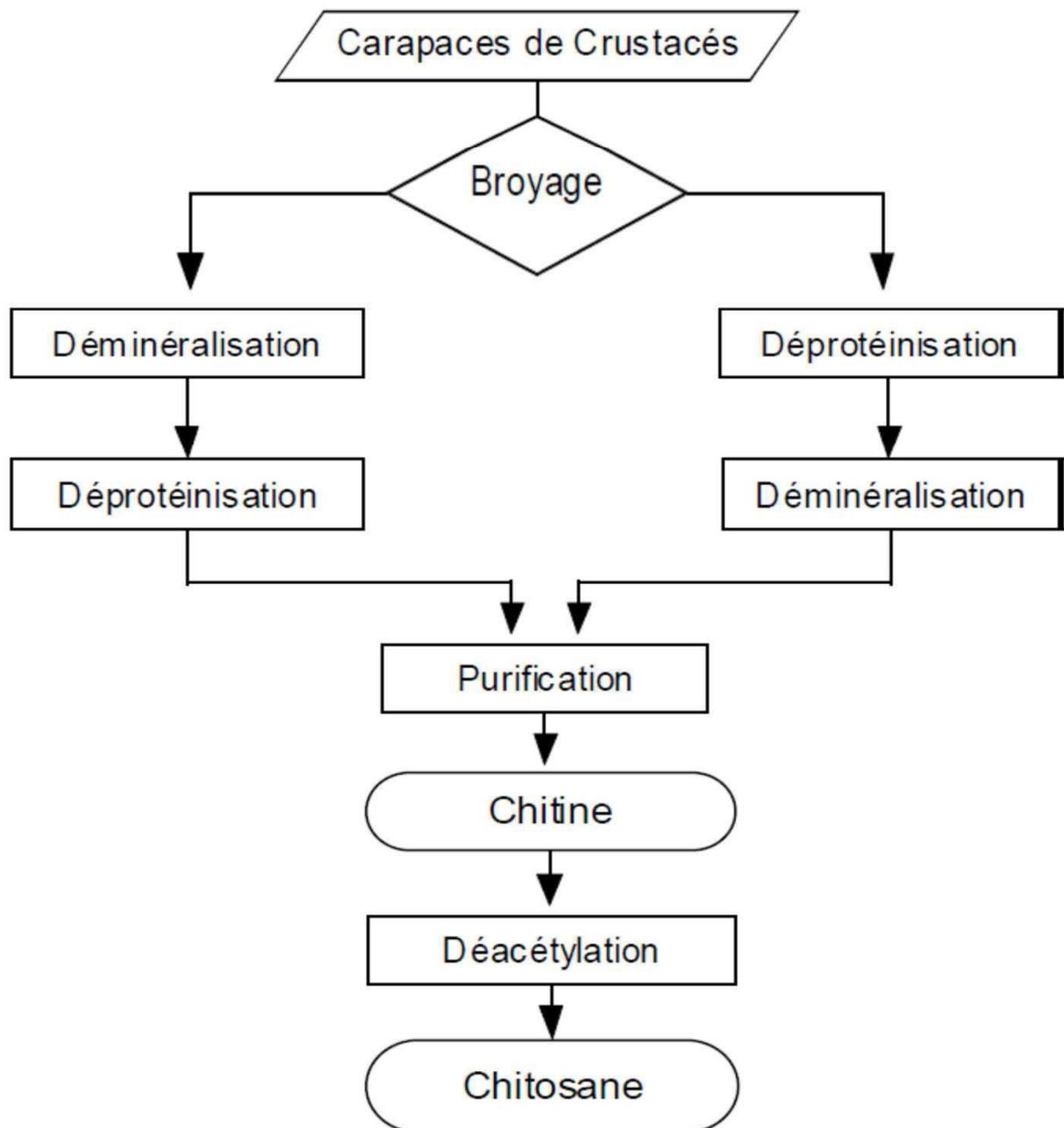


Figure. I.3 : Méthode d'obtention du chitosane

I.1.5 Propriétés physico-chimiques du chitosane :

a- Degré de Déacétylation (DD) :

Le degré de déacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes

macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions [11].

b- 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 des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [11].

c- Solubilité :

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, 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. Il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines. Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, et cela favorise donc la solubilité de chitosane. Ce dernier est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-1 %) [11].

d- Polyélectrolyte en milieu acide :

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible présentant un pKa voisin de 6,3. Il se dissout en milieu acide par protonation des fonctions amine présentes sur la macromolécule. En dessous de ce pKa, les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée. Au-dessus du pKa, les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau. Le pKa du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ et du DD. En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue [11].

e- Viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre [12].

I.1.6 Applications générales du chitosane :**a- Domaine médical et pharmaceutique :**

Dépendamment du secteur d'application, la libération d'agents bioactifs vise différentes voies d'administration. On retrouve généralement la voie orale, parentérale, transdermique, les systèmes d'implant et plus récemment l'administration transmucoale. À l'état natif, le chitosane se comporte comme un agent désintégrant et par conséquent, il n'est pas employé seul dans les formulations biomédicales et pharmaceutiques [13]. ont rapporté que les comprimés à base de chitosane natif avaient peu de propriétés cohésives et leur passage en milieu de dissolution montrait une érosion en moins de 4 heures. Cependant, le mélange de chitosane avec des polymères anioniques comme l'alginate améliore la stabilité du support et augmente le temps de libération contrôlée au-dessus de 12 heures. De plus, de nombreux dérivés du chitosane obtenus par fonctionnalisation tels que les dérivés N-modifiés, le chitosane N-acylé ou encore Ocarboxyméthylé et N-acylé sont également utilisés sous forme de systèmes contrôlés permettant d'amener le temps de libération de divers substances thérapeutiques à un moment précis ou plus retardé [14]. L'ajout d'autres polymères permet l'obtention d'hydrogels stables et cohésifs pouvant être utilisés comme matrice pour des systèmes de libération ou comme supports pour cultures cellulaires [15].

La plupart des utilisations du chitosane dans le domaine médical sont liées à ses propriétés cicatrisantes, hypocholestérolémiantes et immunologiques. Les modifications augmentent le potentiel d'applications au niveau cellulaire. Les dérivés amphiphiles peuvent former des systèmes micellaires permettant la solubilisation d'agents thérapeutiques, augmentant ainsi leur efficacité et diminuant la toxicité au niveau

membranaire. On peut citer le cas du taxol stabilisé avec le N-laurylcarboxyméthylchitosane qui montre un fort potentiel comme transport d'agents anticancéreux [15]. L'association de macromolécules (protéines ou ADN) avec les dérivés de chitosane forme des nanostructures favorisant la libération de l'agent bioactif au niveau cellulaire. Ces dérivés peuvent être utilisés dans la transfection de gènes ou la livraison de médicaments hydrophobes à l'aide de dérivés N-acylés [16]. La transfection dans ces conditions augmente en fonction de la longueur de chaîne greffée [16]. Les dérivés quaternisés triméthylés montrent de fortes interactions avec la charge globale de la membrane cellulaire [17]. Ces propriétés physiques sont d'intérêt dans le domaine génique et pourraient devenir une nouvelle stratégie dans la modification d'organismes ou toute autre application médicale comme la vaccination.

b- Domaines industriel et environnemental

Deux principales applications du chitosane sont exploitées dans le secteur agroalimentaire. En premier lieu, de par ses propriétés floculantes, il permet de séparer les particules colloïdales dispersées dans les résidus des industries de transformation. En second lieu, il est utilisé comme matrice pour l'immobilisation d'enzymes ou de cellules microbiennes, animales et végétales. Les potentiels environnementaux du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux, dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures [14]. Le chitosane permettrait de traiter les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, permettant ainsi de diminuer globalement les coûts opérationnels de l'industrie. De plus, son utilisation pourrait permettre d'enlever diverses graisses, de réduire les matières en suspension ou encore de diminuer les charges bactériennes [15]. Le tableau 1 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation. Omniprésent dans l'industrie sous une forme ou une autre, on retrouve le chitosane en agriculture (pour protéger les plantes), dans l'industrie cosmétique (stabilisant, régénérant cellulaire, antibactérien) ou encore l'industrie du papier (propriétés mécaniques) [18].

Le tableau I.1 résume les principaux domaines d'application du chitosane.

Tableau I.1 : Principaux domaines d'application du chitosane [18].

Domaine d'exploitation	Applications
Potentiel biomédical	Structure chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles
Agriculture	Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants...) Diminution de turbidité
Alimentaire	Agent de conservation Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants
Biopharmaceutique	Anticoagulants Bactériostatiques Immunostimulants

I.2 BENTONITE

I.2.1 Définition :

Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation "Benton shale" et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) où la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River. Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites. Les caractéristiques physico-chimiques de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) et de celle de Mostaganem (M'zila) [20]

I.2.2 Origine

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton [21]. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de montmorillonite dans la Vienne, en France. Contiennent au moins 75% de montmorillonite. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite, ...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates, etc. [22].

I.2.3-Types de bentonite

a- Bentonites calciques

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca²⁺) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [22].

b- Bentonites sodiques

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na. Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [22].

I.2.4 Propriétés de la bentonite

La bentonite est rangée parmi les adsorbants inorganiques et les minéraux dispersants grâce à ses propriétés physico-chimiques. Le géologue Suédois «A. CRONSTEDT » est l'auteur d'identification minéralogique de la montmorillonite en 1788 [16]. Une capacité élevée de gonflement qui est facilité par l'existence des liaisons libres, ainsi que par la capacité d'extension des espaces entre les couches dues à la fixation d'eau. La distance des couches dans la montmorillonite sèche est de 9.5 °Å. Dans le milieu avec 99 % d'humidité relative, elle croît à 20 °Å environ [23].



Figure. I.4 : montmorillonite

I.3 composite chitosane/montmorillonite :

La chitosane-montmorillonite est une montmorillonite modifiée dans laquelle les ions sodium des couches de montmorillonite sont remplacés par du chitosane biopolymère. Les effets des caractéristiques du chitosane (poids moléculaire et degré de désacétylation) et le rapport massique chitosane / montmorillonite sur les propriétés du chitosane-montmorillonite ont été étudiés. Les résultats de diffraction des rayons X ont confirmé l'intercalation du chitosane dans les couches de montmorillonite. Une interaction entre le chitosane et la montmorillonite a été révélée par le FTIR. La quantité de chitosane intercalée dans les couches de montmorillonite dépendait des caractéristiques du chitosane, les plus grandes quantités de chitosane intercalé étant obtenues par addition de chitosane d'un poids moléculaire de 71 000 g/mol ou un degré de désacétylation de 80% à un rapport massique fixe chitosane /montmorillonite de 2: 1. Le chitosane-montmorillonite résultante avait de bonnes propriétés d'adsorption, en particulier pour l'adsorption de colorants cationiques, et inhibait également *E. coli* de presque 100%. La chitosane-montmorillonite peut être utile comme matériau fonctionnel pour l'adsorption de colorants et les applications antibactériennes [24].

I.4. Electrodéposition

I.4.1. Définition

L'électrodéposition est un procédé bien connu pour produire des revêtements métalliques in situ par l'action d'un courant électrique sur un matériau conducteur immergé dans une solution contenant un composite organique à déposer sur un substrat métallique inoxydable.

I.4.2. principe

D'après l'étude de (Miwa et al) [25], la pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans un bassin contenant un composite organique en solution. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer. Sous l'action du courant électrique, les ions se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique. Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb,

le nickel, l'or et le zinc. L'acier inoxydable AISI 316L fait partie des métaux les plus couramment utilisés pour les applications d'implants orthopédiques [26].

Ainsi, pour le dépôt par électrophorèse, des feuilles AISI 316L ont été utilisées comme substrat de dépôt (20mm x 10mm x 0,2mm). Il est pertinent de souligner que pour des conditions de surface de substrat similaires, tant que le substrat est électriquement conducteur, le taux de DPE est indépendant du matériau du substrat [27]. Par conséquent, la méthodologie appliquée ici est extensible à d'autres matériaux de substrat d'implant conducteur tels que les alliages des métaux. Les expériences ont été réalisées à $21 \pm 2^\circ\text{C}$. La distance entre les électrodes a été maintenue constante à 1,5cm et les suspensions ont été mélangées par un ultra son pendant 2 heures. La tension électrique constante a été appliquée par une alimentation électrique.

Cependant le travail que nous avons présenté l'électrodéposition du chitosane fournit un moyen contrôlable pour assembler simultanément des matériaux biologiques et des nanoparticules pour diverses applications. Ici, nous présentons une nouvelle méthode pour construire des films composites biopolymère / nanoparticules avec conductivité et activité antibactérienne par électrodéposition de chitosane / MMT-Na. En outre, cette méthode peut être employée pour construire des hydrogels composites de biopolymère / nanoparticule ou des revêtements sur diverses électrodes ou substrats conducteurs. Ensuite, le mélange contenant du chitosane, de la MMT-Na est préparé, et il peut être électrodéposé sur différentes électrodes ou substrats conducteurs en réponse à des signaux électriques imposés. Après l'électrodéposition, on constate que le mélange déposés et leurs films séchés sont lisses et homogène dans le procédé d'électrodéposition. De, qui peut construire un type de film biopolymère / nanoparticule pour d'autres applications. De plus, la technique d'électrodéposition est capable d'offrir un procédé commode et commode pour construire les films composites avec des formes diverses. Les films composites présentent une conductivité améliorée et une activité antibactérienne *in vitro* contre *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*, ce qui peut fournir des applications intéressantes dans des domaines biomédicaux tels que les muscles artificiels, les biomatériaux cutanés et les implants neuro prothétiques.

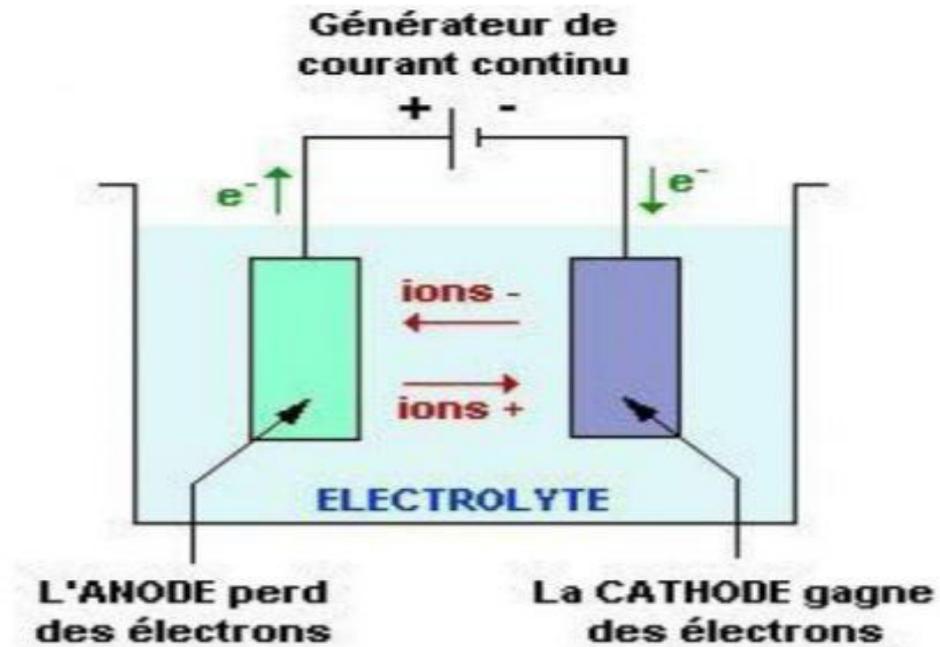


Figure I.5. : électrodéposition

Conclusion :

L'étude bibliographique nous a permis de comprendre la notion nécessaire de l'élaboration du chitosane et le traitement de la bentonite et aussi le composite Cs-MMT-Na, et l'électrodéposition de ce dernier sur un substrat métallique.

C'est pourquoi, nous nous proposons d'étudier cette électrodéposition dans un objectif de réaliser des prothèses compatible avec le corps humain.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

II.1. Objectif du travail

L'objectif de ce travail est l'exploitation de ressources disponibles dans notre pays pour la réalisation de composite chitosane/montmorillonite en dépôt sur un substrat métallique. La première étape consiste en l'extraction du chitosane à partir de carapace de crevette et de la montmorillonite à partir de la bentonite de Maghnia (Algérie). La deuxième étape est l'élaboration du composite et son électrodéposition.

II.1.2. produits utilisés :

Des carapaces de crevettes partie abdominale provenant de déchet de cuisine obtenu avant cuisson.

Tous les produits chimiques cités ci-dessous ont été utilisés :

- Les solvants: l'acide acétique (Fluka;99.8%).
- l'acétone(Sigma-Aldrich; 99%).
- Les sels:chlorure de sodium (NaCl) (Biochem ; 99.5 %).
(Merck ; 99 %).
- Hcl(99.8%).
- NaOH (Fluka;99.8%).
- NaClO .
- Eau distillée.
- AgNO₃.

La montmorillonite est le constituant prépondérant de la bentonite, le reste étant des impuretés (quartz, calcite.....). De Hammam Bouhrara (Maghnia). Elle est commercialisée par l'Entreprise Nationale des Produits Non Ferreux et Substances Utiles (ENOF) d'Algérie.

C'est une bentonite brute, qui n'a subi aucun traitement industriel préalable. Sa composition chimique déterminée par le laboratoire central de l'ENOF est donnée dans le tableau suivant :

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	PAF ^(a)
Poids (%)	59,19	15,03	1,93	0,81	2,89	2,72	1,81	0,10	<0,05	16,03

II.2. Elaboration du chitosane

II.2.1. Préparation des carapaces :

Le chitosane est extrait à partir des carapaces de crevettes partie abdominale provenant de déchet de cuisine obtenu avant cuisson. Les carapaces sont lavées et séchées dans une étuve à 50°C jusqu'à l'élimination de l'humidité puis elles sont broyées en petites particules.



Figure II .1 : les carapaces de crevettes



Figure II .2 : Carapaces de crevettes broyées

II.2.2. Déminéralisation

Dans un bécher, 1g de la poudre des carapaces est mélangé avec 15ml de HCl en solution de 1N pendant 30 min à Température ambiante sans agitation. Ce mélange est filtré par la suite, à l'aide d'un papier filtre, lavé jusqu'à un PH =7 puis séché comme présenter dans la figure II.3.



Figure II.3 : Déminéralisation des poudres de carapaces de crevettes.

II.2.3. Déprotéinisation :

Dans un bécher, 1g du filtrat obtenu dans l'étape précédente (poudre déminéralisée) subit un traitement par 15ml d'une solution de NaOH à 10% sous agitation à 100 °C pendant 1 heures. Ce mélange est filtré par la suite, à l'aide d'un papier filtre, lavé jusqu'à un PH =7 puis séché comme présenter dans la figure II.4. Dans cette étape, le produit obtenu est en principe de la chitine.



Figure II.4 : Déprotéinisation des poudres de carapaces de crevettes.

II.2.4. Blanchiment :

Dans un bécher, 1g de la chitine obtenu dans l'étape précédente subit un traitement par 15ml d'hypochlorite de sodium sous agitation à 100 °C pendant 1 heures. Ce mélange est filtré par la suite, à l'aide d'un papier filtre, lavé jusqu'à un PH =7 puis séché comme présenter dans la figure II.5.



Figure II.5 : Blanchiment de la chitine.

II.2.5. Désacétylation :

Dans un bécher, 1g de la chitine blanchie subit un traitement par 40ml d'une solution de NaOH à 50% à 100 °C pendant 2 heures. Ce mélange est filtré par la suite, à l'aide d'un papier filtre, lavé jusqu'à un PH =7 puis séché comme présenter dans la figure II.6. Dans cette étape, on obtient le chitosane.



Figure II.7: Chitosane

II.3. Obtention de la montmorillonite sodique (MMT-Na)

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique à travers le processus d'échange cationique consiste, non seulement, à éliminer toutes les impuretés telles que les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de nature différente par des cations de sodium. Il permet également d'extraire des fractions granulométriques bien définies, de taille $< 2 \mu\text{m}$, correspondant à la montmorillonite homo ionique sodique (MMT-Na) [28].

Du point de vue pratique, ce procédé de purification est réalisé en suivant les étapes suivantes:

➤ **Etape 1:** la bentonite est rendue homo ionique sodique (bentonite-Na) suite à deux traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération consiste à mettre en suspension la bentonite brute dans la solution de NaCl à une

concentration de 50 g/l, puis laisser sous agitation vigoureuse pendant 4 h jusqu'à l'homogénéisation complète.

Après décantation de cette suspension, on récupère la bentonite sodique.

- **Etape 2:** la bentonite sodique est mise dans des éprouvettes de 1 litres puis soumise à des lavages successifs avec de l'eau distillée, jusqu'à stabilité de la suspension (aucune séparation de phase). Les fractions des montmorillonites sodiques en suspension, qui constituent la couche gonflante sus-jacente du solide, sont récupérées par des prélèvements à l'aide d'une pipette. Après chaque prélèvement, une quantité d'eau distillée est rajouté à la fraction restante. Cette l'opération complète est répétée autant de fois que possible jusqu'à avoir un surnageant limpide. Ainsi, les impuretés sédimentées au fond des éprouvettes sont éliminées et séparées de la montmorillonite sodique. Celle-ci est récupérée au fur et à mesure par centrifugation des suspensions prélevées (figure II.8).

Par un simple calcul, basé sur la loi de Stokes, ces prélèvements sont effectués soigneusement au-dessus de 10 cm de profondeur et à des intervalles de temps s'étalant jusqu'à 8 h.

➤ **Etape 3:** La montmorillonite sodique est soumise à une 3^{ème} sodification afin d'échanger tous les cations compensateurs par du sodium, puis récupérée par centrifugation.

Les chlorures résiduels sont éliminés par des lavages successifs de la montmorillonite sodique avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent (AgNO_3) s'avère négatif.

La montmorillonite sodique (MMT-Na) obtenue est séchée dans l'étuve à 60°C pendant 48 h, broyée puis remise à sécher à 100°C.



Figure II.8: Sédimentation de la Bentonite et récupération de la montmorillonite suspendue par centrifugation.

II.4. Electrodeposition :

Les étapes suivies pour l'électrodeposition sont les suivantes [27] :

- Préparation de la solution du bain :

Faire dissoudre de 1 ou 1.5g de chitosane dans 1000 ml de l'acide acétique (1%) pendant 24 heures à température ambiante. Par la suite, la montmorillonite est dispersée dans la solution précédente avec agitation continue pendant 2 heures (le PH de la solution finale doit être mesuré)

- Préparation des électrodes :

L'anode est une plaque de $50 \times 10 \text{ mm}^2$ en acier inoxydable alimentaire utilisé pour ustensile de cuisine. Quant à la cathode, de même nature que l'anode, elle est de $25 \times 10 \text{ mm}^2$.

La cathode doit subir un polissage à l'aide d'une senne de papier abrasifs de granulométrie allant de 600 à 1200, suivi d'un lavage par le mélange eau distillée acétone dans un bain ultrason pendant 15 min. en fin les échantillons sont séchés.



a- Générateur de tension

b- Ultra-son



c- Cellule électrochimique

d- Pièces revêtues

Figure II.9: Principe d'électrodéposition d'un composite Cs/MMT-Na sur un substrat inoxydable.

II.4.1. Condition d'électrodéposition :

Le dispositif de l'électrodéposition doit être équipé d'un générateur de tension qui assure une ddp de

- 7v et 15v,

Le temps est de 15 min

II.5. Caractérisation des échantillons du chitosane

La masse molaire et le degré de déacétylation des chaînes de chitosane sont les principales caractéristiques qui déterminent leur conformation en solution [29].

II.5.1. Détermination de la masse molaire par viscosimétrie

La viscosimétrie capillaire consiste à déterminer la viscosité intrinsèque de la solution diluée de polymère qui est liée à la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère par l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K.Ma$$

où M_v est la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère,

k et a sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement $1,81.10^{-3}$ ml/g et 0,93 pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M à 20°C [Roberts(1982)].

Cette analyse est supprimée suite à l'indisponibilité d'un viscosimètre capillaire de diamètre adéquat pour la mesure de la viscosité du chitosane.

II.5.2. Détermination de degré déacétylation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)

Le degré de déacétylation (noté DDA dans la suite) est le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-gluco-pyranose de la chitine de départ, qui après déacétylation, sont des unités 2-amino-2-déoxy-gluco-pyranose. Nous avons donc déterminé les degrés de déacétylation des différents échantillons en utilisant un spectrophotomètre Nicolet Impact 420. Les spectres ont été enregistrés pour des nombres d'onde compris entre 500 et 3000 cm^{-1} . Les spectres infrarouges ont été obtenus pour des pastilles de chitosane/KBr. Pour produire les pastilles, le chitosane est préalablement tamisé pour ne récupérer que les éléments de taille inférieure à 180 μm . Puis il est broyé en présence de KBr pour constituer un mélange homogène. Le mélange est ensuite comprimé sous une presse Perkin-Elmer avec une charge de 10 tonnes. Nous obtenons finalement des pastilles de 13 mm de diamètre qui sont mises à l'étuve pendant 24 H avant l'acquisition. Le blanc est fait avec des pastilles de KBr seul.

En plus de la détermination du DDA, l'analyse FTIR est réalisée également pour déterminer la structure chimique du chitosane ainsi que celle de la montmorillonite extraite.



Figure II.3.16 : La presse de pastille



Figure II.3.17 : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

II.5.3. Diffraction des rayons X

L'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 permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 avec une source de radiation Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 40 KV et un courant d'intensité 30 mA. Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Si le détecteur situé au bord du cercle se déplace à la vitesse double (2θ) de celle de l'échantillon situé au centre du cercle goniométrique, les conditions de focalisation seront réalisées. Les rayons diffractés sont transformés par l'électronique en signaux mesurables. Sur un diffractogramme X, l'information est donnée par des raies caractéristiques du composé recherché. Leurs positions en angle 2θ et leur intensité figurent également sur le diagramme en nombre de photons. Les diffractogrammes X présentés dans ce travail ont été réalisés avec les conditions d'enregistrement suivantes : le pas est égal à 0.05° et l'angle 2θ est compris entre 10° et 80° .



Figure II.3.18 : Appareil de Diffraction des rayons X

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Extraction du chitosane :

L'extraction du chitosane a été réalisée en quatre étapes:

III.1.1Déminéralisation :

La variation des masses obtenue lors de la déminéralisation de HCl est présentée dans le **Tableau III.1 :**

Tableau III.1: Déminéralisation

Déminéralisation				
Echantillons	m_{initial} (g)	V_{HCl} (ml)	m_{final}(g)	Degré déminéralisation (%)
m1	10	150	4.6628	53.372
m2	10	150	2.8514	71.48

D'après le tableau III.1 la déminéralisation a causé une perte considérable de la masse des poudres traitées et cela est due probablement à la perte des minéraux présent dans le squelette des crevettes estimées en moyenne à 65.12%. L'écart enregistré pour les pertes de masse des échantillons m1 et m2 peuvent être attribuées à l'opération répétée du lavage neutralisant de l'acide.

III.1.2. Déproténisation :

La variation des masses obtenue lors de la deproténisation deNaOH est présentée dans le **Tableau III.2 :**

Tableau III.2: Déproténisation

Déproténisation			
m_{dem} (g)	V_{NaOH} (ml)	M_{dép}	Degré déprotéinisation (%)
4.6628	93.696	0.9211	80.2360
2.8514	57,028	0.659	76.8771

D'après le tableau III.2 la déprotéinisation a causé une perte considérable de la masse des poudres traitées et cela est due probablement à la perte des protéines présent dans le squelette des crevettes déminéralisés estimées en moyenne à 78.55%. L'écart enregistré pour les pertes de masse des échantillons m1 et m2 peuvent être attribuées à l'opération répétée du lavage neutralisant de la base.

III.1.3. Blanchiment

La variation des masses obtenue lors du blanchiment de NaClO est présentée dans le tableau III.3 :

Tableau. III. 3 : blanchiment

Blanchiment			
m	V_{NaClO}(ml)	m_f(g)	pourcentage de perte%
0.9211	9.21	0.5699	39.13
0.659	6.592	0.4622	34.9

D'après le tableau III.3 Le blanchiment a causé une perte de la masse de la chitine et cela est due probablement à la perte des pigments présent dans le squelette des crevettes estimées en moyenne à 37.01%. L'écart enregistré pour les pertes de masse des échantillons m1 et m2 peuvent être attribuées à l'opération répétée au lavage.

III.1.4. Désacétylation

La variation des masses obtenue lors de la désacétylation de NaOH est présentée dans le tableau III.4 :

Tableau. III. 4 : Désacétylation

Désacétylation			
M g	V_{NaOH} ml	M_{final}	Poucentage de perte %
0.8782	39.51	0.5699	35.1058
0.6589	26.35	0.4622	29.8527

D'après le tableau III.4 la désacétylation a causé une perte de la masse de la chitine décolorée et cela est due probablement à la perte des groupements acétyles présent dans la chitine estimées en moyenne à 35.47 %. L'écart enregistré pour les pertes de masse des échantillons m1 et m2 peuvent être également attribuées à l'opération répétée du lavage neutralisant de la base :

III.1.5. Rendement :

Le calcul des rendements en chitosane nous ont permis de présenter le tableau. III. 5 :

Tableau. III. 5 : Rendement d'extraction du chitosane

M_0 g	M_f g	Rendement %
10	0.5699	5,69 %
10	0.4622	4,62 %

D'après les résultats du tableau. III. 5, le rendement en chitosane s'avère très petit de l'ordre de 5%. Ce résultat est comparatif à celui obtenu (Rasmussen et Morrissey) [30] qui varie entre 5 à 30%.

III.2. Résultats de l'analyse DRX :

Les résultats de la caractérisation des deux échantillons chitosane extrait dans notre travail par DRX sont représentés dans les diffractogrammes suivants :

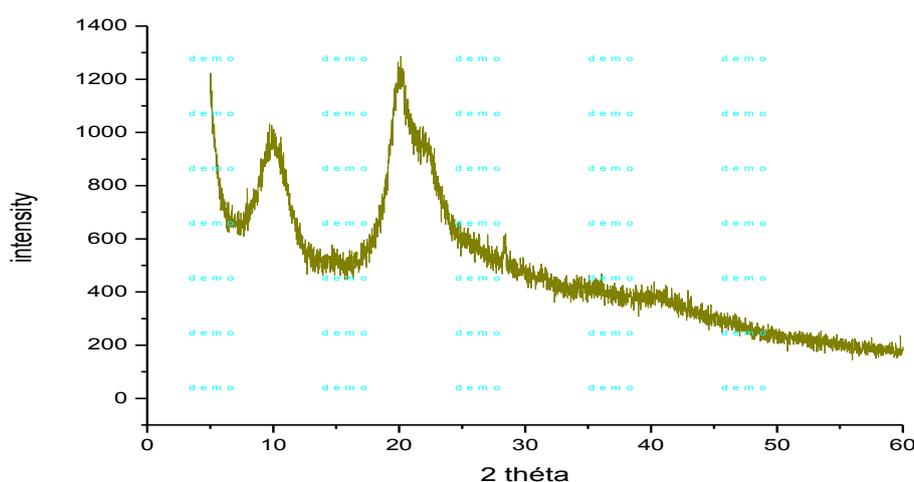


Figure III.1 : Diffraction de rayon X du chitosane m1

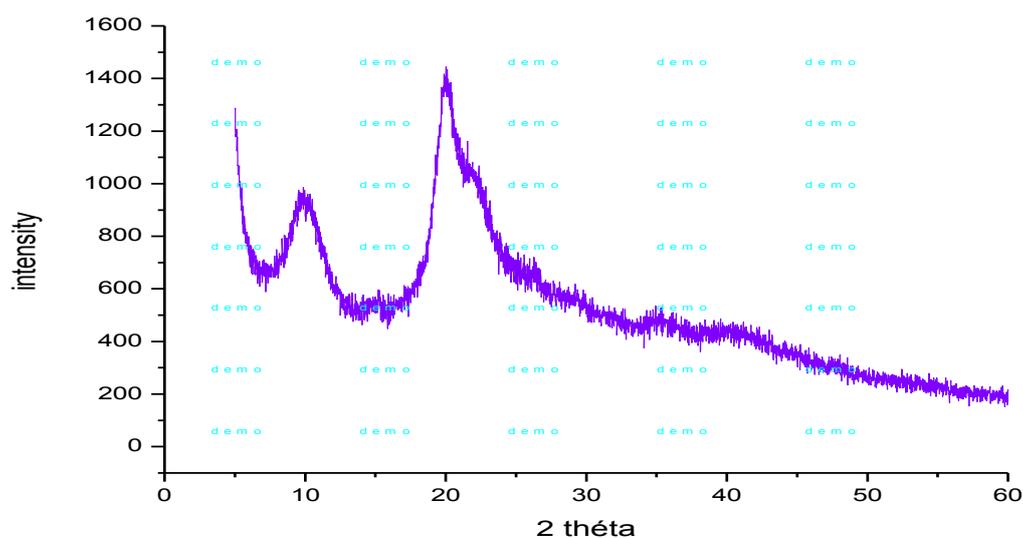


Figure III.2 : Diagramme de diffraction de rayon X du chitosane m

La cristallinité a été étudiée par diffraction des rayons X. Les profils de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion 2θ sont représentés sur les (Figure III .1) et (Figure III.2). Des diffractogrammes obtenus des poudre des deux échantillons de chitosane, on peut observer .

- Le chitosane m_1 (figure III.1) se caractérise par un pic de faible intensité à $2\theta = 10.12^\circ$ et un large pic à 20° avec une forte intensité.
- Le chitosane m_2 (figure III.2) se caractérise par un pic de faible intensité à $2\theta = 47.41^\circ$, un pic de faible intensité à $2\theta = 34.25^\circ$, un pic de moyenne intensité à 18.21° et à 29.70° , un pic de forte intensité à 20.18° .
- En comparant les deux spectres, on observe un pic caractéristique qui se répète à $2\theta = 20^\circ$.
- A ce titre, les diagrammes de diffraction du chitosane m_1 et m_2 (figure III. 1 et III. 2) ont montré la structure semi-cristalline avec des pics à 20° et 10° à l'angle 2θ , ce qui indique une configuration du chitosane.

III.3. Résultats Infra Rouge :

Les résultats de la caractérisation des deux échantillons chitosane par IRTF sont représentés par les spectres suivants :

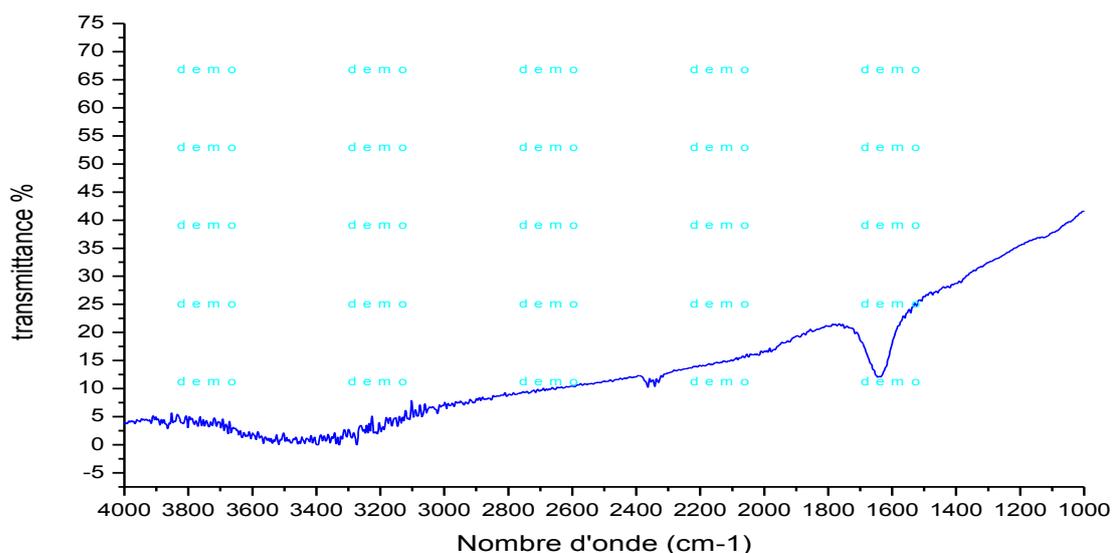


Figure III.3 : Spectre infra rouge du chitosane m₁

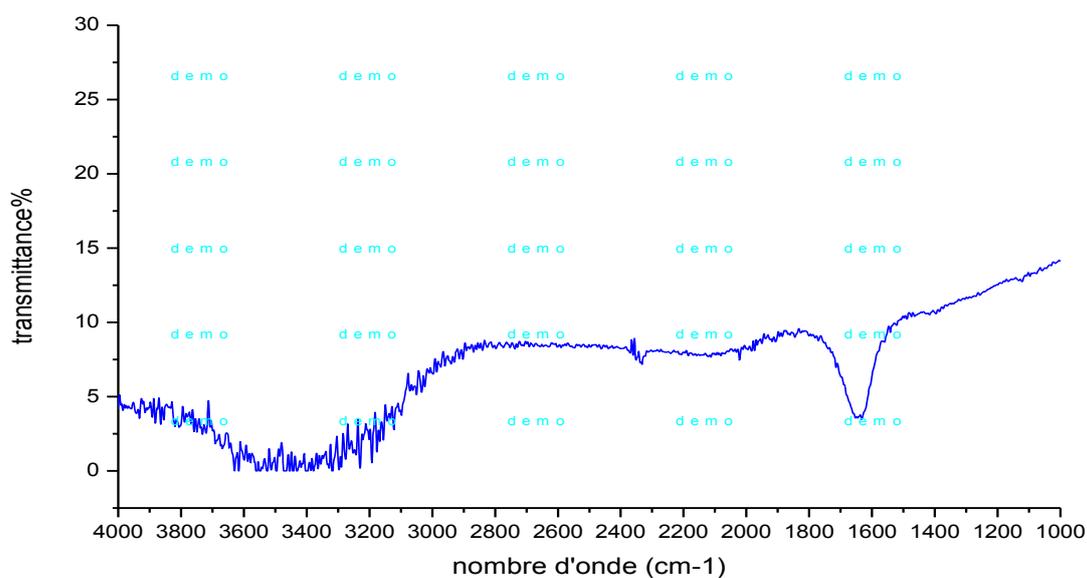


Figure III.4 : Infra rouge du chitosane m₂

Les spectres FT-IR du chitosane préparé ont montré des bandes d'absorption importantes pour identifier les groupes fonctionnels caractéristiques qui ont été enregistrés dans l'infrarouge moyen (4000 cm⁻¹ à 1000 cm⁻¹). Les spectres infrarouges pour les biopolymères de chitosane sont montrés sur (Figure III.3), (Figure III.4). Les vibrations d'étirement de la liaison -OH du chitosane préparé ont été trouvées à 3478,68 cm⁻¹ et celles

pour C-H ont été observées à $2924,13\text{cm}^{-1}$. Les pics d'absorption à 1630 cm^{-1} a été associés à la présence de l'étirement C = O de la bande amide I, les vibrations de flexion des N-H (N- résidus acétylés, bande d'amide II) se situe 1640 , flexion CH, flexion OH.

➤ **Calcul de degré de désacétylation**

On a calculé le degré désacétylation selon l'équation suivante :

$$\frac{A_{1630}}{A_{1640}} = 0.3822 + 0.03133 (100 - \text{DDA})$$

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau. III. 6 : Degré désacétylation %

Masse	M1	M2
DDA %	99.46	97.21

III.4. Traitement de la bentonite :

III.4.1. Résultats DRX :

Les résultats de la caractérisation d'un échantillon de MMT-Na par DRX sont représentés dans le diagramme suivant :

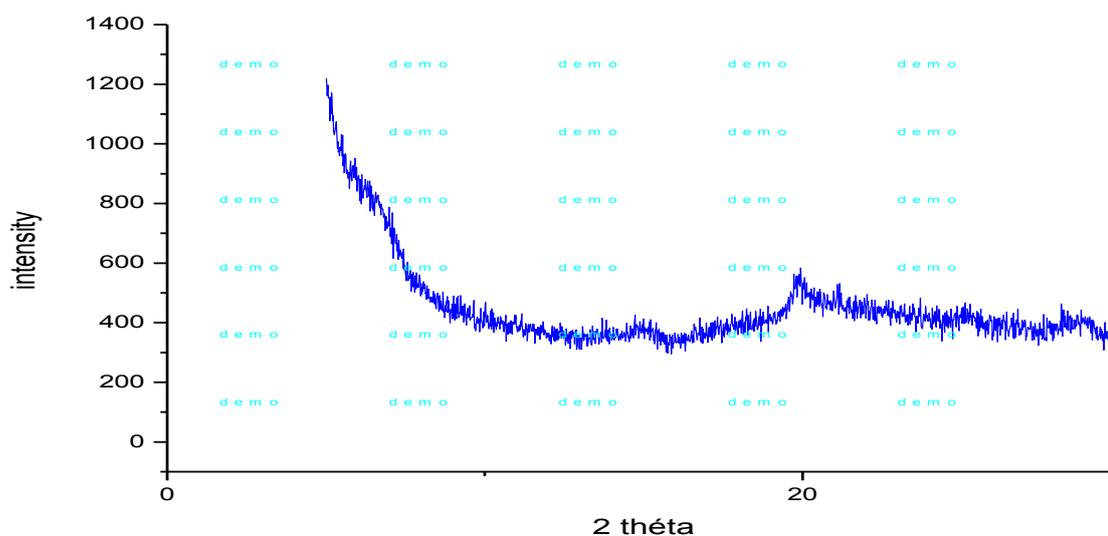


Figure III.5 : Diffraction de rayon X de bentonite

La cristallinité a été étudiée par diffraction des rayons X. Les profils de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion 2θ sont présentés sur les (Figure III .5) . Le diffractogramme obtenu pour un échantillon de montmorillonite.

La montmorillonite (figure III.5) on observe un pic de faible intensité à $2\theta = 72.81^\circ$, un pic de faible intensité à $2\theta = 55.12^\circ$, un pic de faible intensité à $2\theta = 61.67^\circ$, un pic de moyenne intensité à 34.66° et à 28.59° , un pic de forte intensité à 19.75° .

III.4.2. Résultats de l'analyse IRTF :

Les résultats de la caractérisation d'un échantillon par IRTF sont représentés dans le diagramme suivant :

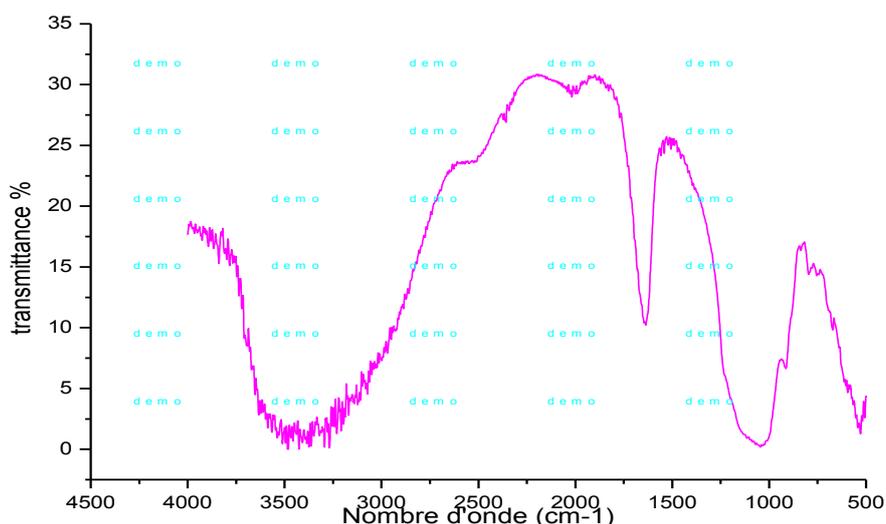


Figure III.6 : Spectre infra rouge de la bentonite

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés. Celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650 cm^{-1}) jusqu'à les unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (vers 500 cm^{-1}). Sur ce spectre apparaissent toutes les bandes caractéristiques de la montmorillonite qui sont citées dans (Marel et Beutelspacher, 1976), ce qui indique que la bentonite utilisée est composée en majorité de montmorillonite, La zone la plus importante du spectre FTIR de

l'argile est la région vibrationnelle du groupement -OH, parce que, ici, cette méthode donne des informations difficiles à obtenir par d'autres méthodes d'analyse.

III.5. Composite chitosane-montmorillonite

III.5.1. Résultats Infra rouge

Les résultats de la caractérisation d'un échantillon composite chitosane-montmorillonite par IRTF sont représentés dans le diagramme suivant :

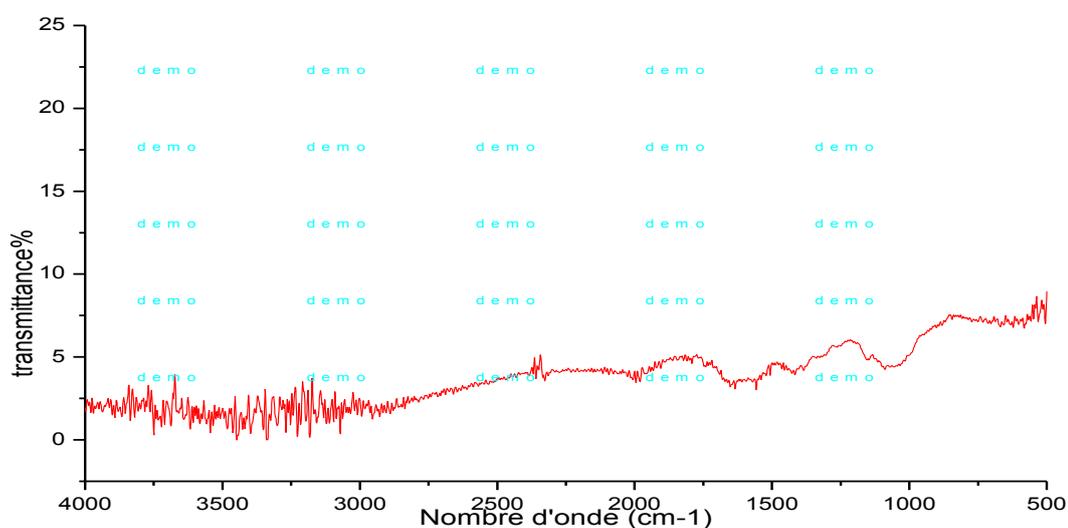


Figure III.7 : Spectre infra rouge de composite chitosane-montmorillonite

Les spectres FTIR ont montré des bandes caractéristiques à $3319,3 \text{ cm}^{-1}$ (Étirement N-H), $2970,2$ et $2935,5 \text{ cm}^{-1}$ (Étirement O-H), $1716,5 \text{ cm}^{-1}$ (Étirement C-O), $1589,2 \text{ cm}^{-1}$ (squelette vibration de l'étirement C-C aromatique), $1506,3 \text{ cm}^{-1}$ (en flexion plane pour N-H), 1380 cm^{-1} (O-H dans flexion plane), $1280,6 \text{ cm}^{-1}$ (Amine aromatique C-N), 944 cm^{-1} (Plan de sortie O-H), et 746 cm^{-1} (plan de flexion pour N-H).

III.5. Electrodeposition :

Après avoir procédé par électrodeposition au dépôt du composite chitosane-MMT-Na sur un substrat métallique inox, nous avons obtenu, pour un voltage de 15 un dépôt irrégulier en forme de montagne avec de cratères couvrant presque la totalité de la surface du substrat immergé de la solution contenant les électrolytes et cela dans les deux faces. Après

deux jours de cette opération le dépôt obtenu initialement s'est étalé pour former un film irrégulier sur le substrat comme représenté sur la Figure III.8.



Figure III.8: Plaque inox revêtue d'un composite chitosane-montmorillonite à 15V

Après ce résultat, nous nous sommes proposé de réaliser des électrodépositions en variant le voltage appliqué aux électrodes. Deux voltages ont été adoptés ; 7V et 5V.

Pour un voltage de 7V, nous avons obtenu un dépôt régulier et bien lisse sur les deux faces du substrat et pour toute la surface immergée dans la solution de la cellule électrochimique. La Figure III.9 montre le dépôt obtenu mais après avoir gratté un coté du film pour l'analyse infrarouge présentée dans les paragraphes précédents.



Figure III.9: Plaque inox revêtue d'un composite chitosane-montmorillonite à 7V.

Il est à noter que nous avons eu des difficultés à arracher le film du substrat ce qui montre une bonne adhésion entre le composite et le substrat. Malheureusement, il ne nous a pas été permis de réaliser des caractérisations électrochimiques et de la cohésion suite à la période courte du stage pratique et de l'indisponibilité du personnel et du matériel nécessaires pour la réalisation de cette étape.

Pour la valeur de voltage de 5V, nous avons obtenu un dépôt irrégulier sur les deux faces du substrat et pour toute la surface immergée dans la solution de la cellule électrochimique (figure III.12).

De ce fait, la meilleure condition en plus des conditions posées dans la méthodologie expérimentale pour l'établissement d'une électrodéposition du composite chitosane-montmorillonite sur le substrat métallique de notre étude est un voltage de 7V.



Figure III.10: Plaque inox revêtue d'un composite chitosane-montmorillonite à 5V.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un revêtement à base d'un composite chitosane-montmorillonite (MMT-Na) électrodéposé sur un substrat métallique inoxydable utilisé dans le domaine alimentaire. Le travail est réalisé en trois parties : une extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette par plusieurs traitements chimiques, une extraction de la montmorillonite à partir de la bentonite de Maghnia par la méthode de sédimentation et son traitement pour la rendre sodique.

Une série de tests de caractérisation et de calculs sont réalisés :

La déminéralisation a causé une perte considérable de la masse des poudres traitées et cela est due probablement à la perte des minéraux présent dans le squelette des crevettes estimées en moyenne à 65.12%

La déprotéinisation a causé une perte considérable de la masse des poudres traitées et cela est due probablement à la perte des protéines présent dans le squelette des crevettes déminéralisés estimées en moyenne à 78.55%.

Le blanchiment a causé une perte de la masse de la chitine et cela est due probablement à la perte des pigments présent dans le squelette des crevettes estimées en moyenne à 37.01%.

La désacétylation a causé une perte de la masse de la chitine décolorée et cela est due probablement à la perte des groupements acétyles présent dans la chitine estimées en moyenne à 35.47 %.

Le rendement en chitosane s'avère très petit de l'ordre de 5%.

Les diagrammes de diffraction du chitosane m_1 et m_2 (figure III. 1 et III. 2) ont montré la structure semi-cristalline avec des pics à 20° et 10° à l'angle 2θ , ce qui indique une configuration du chitosane.

Les spectres FT-IR ont montré la présence des pics caractéristique du chitosane préparé : Les vibrations d'étirement de la liaison -OH du chitosane préparé ont été trouvées à $3478,68 \text{ cm}^{-1}$ et celles pour C-H ont été observées à $2924,13 \text{ cm}^{-1}$. Les pics d'absorption à 1630 cm^{-1} a été associés à la présence de l'étirement C = O de la bande amide I, les vibrations de

Conclusion générale

flexion des N-H (N- résidus acétylés, bande d'amide II) se situe 1640, flexion CH, flexion OH. Le degré de désacétylation est estimé à 98%.

La présence de la montmorillonite est mise en évidence par analyse DRX par l'identification de ses pics caractéristiques. On observe un pic de faible intensité à $2\theta = 72.81^\circ$, un pic de faible intensité à $2\theta = 55.12^\circ$, un pic de faible intensité à $2\theta = 61.67^\circ$, un pic de moyenne intensité à 34.66° et à 28.59° et un pic de forte intensité à 19.75° .

Les pics caractéristiques de la montmorillonite sont également mis en évidence par analyse IRFT, des groupements -OH vers 2650 cm^{-1} jusqu'à les unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 vers 500 cm^{-1} .

Les spectres FTIR ont montré des bandes caractéristiques du composite chitosane-montmorillonite à $3319,3\text{ cm}^{-1}$ (Étirement N-H), $2970,2$ et $2935,5\text{ cm}^{-1}$ (Étirement O-H), $1716,5\text{ cm}^{-1}$ (Étirement C-O), $1589,2\text{ cm}^{-1}$ (squelette vibration de l'étirement C-C aromatique), $1506,3\text{ cm}^{-1}$ (en flexion plane pour N-H), 1380 cm^{-1} (O-H dans flexion plane), $1280,6\text{ cm}^{-1}$ (Amine aromatique C-N), 944 cm^{-1} (Plan de sortie O-H), et 746 cm^{-1} (plan de flexion pour N-H).

Par la méthode d'électrodéposition, nous avons obtenu un dépôt régulier et bien lisse sur les deux faces du substrat et pour toute la surface immergée dans la solution de la cellule électrochimique et cela pour une ddp de 7V.

References bibliographiques

- [1]. Wu, T.M.; Wu, C.Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Poly. Degrad. Stab.* 2006, 91, 2198–2204. [CrossRef]
- [2]. Wang, S.F.; Shen, L.; Tong, Y.J.; Chen, L.; Phang, I.Y.; Lim, P.Q.; Liu, T.X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Poly. Degrad. Stab.* 2005, 90, 123–131. [CrossRef]
- [3]. Paluszkiwicz, C.; Stodolak, E.; Hasik, M.; Blazewicz, M. FT-IR study of montmorillonite–chitosan nanocomposite materials. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011, 79, 784–788. [CrossRef] [PubMed]
- [4]. Yang, H.; Wang, W.; Zhang, J.; Wang, A. Preparation, characterization, and drug-release behaviors of a pH-sensitive composite hydrogel bead based on guar gum, attapulgit, and sodium alginate. *Int. J. Poly. Mat. Poly. Biomat.* 2013, 62, 369–376. [CrossRef].
- [5] Prajapati, S.K.; Richhaiya, R.; Singh, V.K.; Singh, A.K.; Kumar, S.; Chaudhary, R.K. Formulation and evaluation of once daily sustained release matrix tablet of aceclofenac using natural gums. *J. Drug Del. Therapeutics.* 2012, 2, 16–25.
- [6] Odeku, O.A. Assessment of Albiziazygiagum as a binding agent in tablet formulations. *Acta Pharm.* 2005, 55, 263–276. [PubMed]
- [7] Bulk density and tapped density of powders. In *European Pharmacopoeia*, 7th ed.; Council of Europe: Strasbourg, France, 2011; p. 305.
- [8] (Al Sagheer, Al-Sughayer, Muslim and Elsabee, 2009).
- [9] (Islam et al., 2011).
- [10] (Pradip, Joydeep and Tripathi, 2004).
- [11]. Goel, H.; Kaur, G.; Rana, V.; Tiwari, A.K. Formulation development of stronger and quick disintegrating tablets; a crucial effect of chitin. *Yakugaku Zasshi.* 2010, 130, 729–735. [CrossRef] [PubMed]
- [12]. Sonnergaard, J.M. Impact of particle density and initial volume on mathematical compression models. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2000, 11, 307–315. [CrossRef]
- [13]. Gunister, E.; Pestreli, D.; Unln, C.H.; Atıcı, O.; Gung, N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carb. Poly.* 2007, 67, 358–365. [CrossRef].

- [14] Tan, W.; Zhang, Y.; Szeto, Y.S.; Liao, L. A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations.
- [15] BENALI A., Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, mémoire de master en chimie de l'université de Tlemcen, 2013.
- [16] KEDDOU M., Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de chitosane, mémoire de magister de l'université de Boumerdes, 2008.
- [17] Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical proprieti. Polym., 44: 7939- 7952
- [18] Bullock et al.
- [19] ALJAWISH A., Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères, thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2013.
- [20] ARAREM F., Synthèse et caractérisation de biopolymères. Application au piégeage de colorants, mémoire de magister
- [21] FERHAT M., Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, mémoire de magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [22] Mi et al, (1997)
- [23] (Hirano et al, 1992; Le Tien et al, 2003).
- [24] (Singh et Ray, 2000).
- [25] (Miwa et al., 1998
- [26] (Liu et al., 2003).
- [27] (Domard et al., 1986).
- [28] (Dairi Nassima. Mémoire de magister USTHB.2009).
- [29] [Anthonsen (1993)], [Berth(2002)].
- [30] (Rasmussen et Morrissey).

Résumé

L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un revêtement à base d'un composite chitosane-montmorillonite (MMT-Na) électrodéposé sur un substrat métallique inoxydable utilisé dans le domaine alimentaire. Le travail est réalisé en trois parties : une extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette par plusieurs traitements chimiques, une extraction de la montmorillonite à partir de la bentonite de Maghnia par la méthode de sédimentation et son traitement pour la rendre sodique.

Le rendement en chitosane est de 5% avec un degré de désacétylation de 98%. La nature des extraits chitosane et montmorillonite sont mise en évidence par analyses infrarouge et DRX. Pour la formation du composite chitosane-montmorillonite, elle est mise en évidence par analyse infrarouge et enfin l'électrodéposition a donné un dépôt homogène sur le substrat.

Abstract

The aim of this study is the development of a coating based on a chitosan-montmorillonite composite (MMT-Na) electrodeposited on a stainless metal substrate used in the food industry. The work is carried out in three parts: extraction of chitosan from shrimp shells by several chemical treatments, extraction of montmorillonite from Maghnia bentonite by the sedimentation method and its treatment to make it sodium.

The yield of chitosan is 5% with a degree of deacetylation of 98%. The nature of the chitosan and montmorillonite extracts are evidenced by infrared and XRD analyzes. For the formation of the chitosan-montmorillonite composite, it is evidenced by infrared analysis and finally the electroplating gave a homogeneous deposit on the substrate.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير طلاء مبني على المركب كيتوزان - مونتمولوناييت (MMT-Na) على ركيزة معدنية غير قابلة للصدأ تستخدم في الصناعة الغذائية بطريقة الكهربائي. يتم تنفيذ العمل في ثلاثة أجزاء: استخراج الكيتوزان من قشور الروبيان بواسطة العديد من المعالجات الكيميائية ، واستخراج مونتمولوناييت البنتوناييت بواسطة طريقة الترسيب ومعالجتها لجعلها صوديومية. ب 98%. وتتجلى طبيعة مقتطفات اكيثوزان والمونتمولوناييت عن طريق تحاليل الأشعة تحت الحمراء و. لتشكيل مركب كيتوزان-مونتمولوناييت ، يتجلى ذلك من خلال تحليل الأشعة تحت الحمراء وأخيرا أعطى الطلاء الكهربائي إبداع متجانس على الركيزة العائد من الشيتوزان هو 5% مع درجة من

XRD desacetylation