

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université A. MIRA – Bejaia**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du Diplôme Master en Génie des Procédés  
Option : Polymères et Composites

## ***Thème***

**Élaboration d'un composite à base de chitosane, Le polyacide lactique et Cloisite 30B par voie fondue**

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> Chennit Melha**

**M<sup>elle</sup> Nait Yahia Lamia**

**Soutenu devant le jury composé de :**

Président                      Pr. A. BOUKERROU

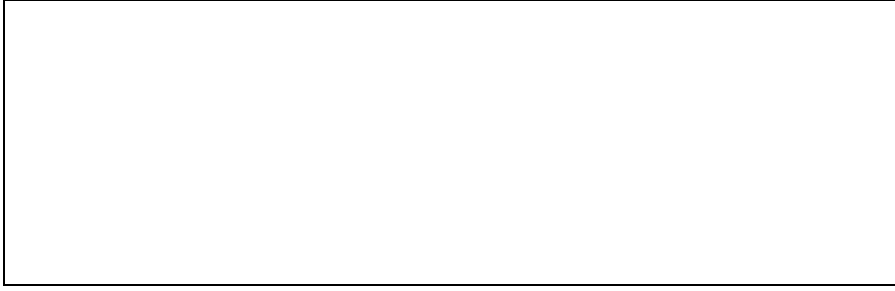
Examinatrice                Dr. N. CHIBANI

Examinatrice                Dr. N. MOUSSI

Promoteur                    Pr. H. DJIDJELL

Co-promoteur                Dr. A. CHINNI

**Promotion : 2014 / 2015**



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de l'Université A. MIRA de Béjaia.

Nos sincères remerciements vont à notre promoteur le professeur H. DJIDJELLI. On tient à lui exprimer notre profonde gratitude pour avoir proposé et encadré ce travail, sa disponibilité, son aide et son soutien tout au long de ce travail,

Merci Monsieur.

On tient à remercier Monsieur A. BOUKERROU, Professeur à l'université A. Mira de Béjaïa de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nos remerciements vont également au membre de jury à Mme. N. CHIBANI et Mme. N. MOUSSI de jury pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant de juger ce travail. Nous remercions également notre co-promoteure Monsieur CHINNI Abdenour et pour son aide et son encouragement.

On tient à remercier tous les techniciens des Laboratoires de Génie des Procédés de l'université de Béjaia particulièrement « NISSRIN ».

# Dédicaces

Je dédie ce travail,

A la lumière de ma vie, ma raison d'être : ma très cher mère qui m'a toujours encouragé, c'est grâce à elle et mon père que je suis aujourd'hui au stade finale de mes études, Dieu les garde pour moi.

A mes frères Abderrahemen, Abdennour et Abderrahim

A mon très cher marie Salim et ma belle-famille.

A mes grands-parents.

A mon oncle madjide et sa famille

A ma tante Zahia et sa familles

A mon binôme et toute sa famille

A mes camarades de la promotion, ainsi que tous ceux qui me connaissent.

En fin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans  
mon cœur

Lamia

## Dédicaces

---

### *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A toute ma famille, à mon cher papa que j'adore et qui m'a toujours soutenue,  
qui fait son possible à ce que je fasse quelque chose de bon de ma vie, à ma  
chère maman qui veille*

*Toujours sur moi, je ne vous remercierais jamais assez pour votre soutien et  
amour, j'espère que vos serez toujours fiers de moi.*

*A mon cher frère Faride*

*A ma sœur Lynda et son marie Amirouch et leurs adorables filles (Kamilia et  
Imilia)*

*A ma sœur Nadia et son marie Idir et leurs adorables filles (Zahra et Silinn)*

*A ma petite sure Nabila*

*A mon fiancer Madani et à tous sa famille*

*A tous ma famille et tous ceux qui m'aiment et que j'aime*

*A mes chers amis : Fouzia, Wardia, Youva, .....et toute leur famille.*

*A toute la promotion polymère et composite 2014/2015*

*Melha*

# Sommaire

Remerciements	
Résumé	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations et symboles	
Introduction générale	

## Etude Bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur les polymères biodégradables

I.1 Définition	3
I.2 Classification des polymères biodégradable	3
I.2.1 Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables	3
I.2.1.1 Les polymères naturels	3
I.2.1.2 Les polymères naturels modifiés	4
I.2.2 Les polymères biodégradables synthétiques	5
I.2.3 Les biomatériaux	5
I.3 Chitine	5
I.3.1 Définition de la chitine	5
I.3.2 Historique de la chitine et chitosane	6
I.3.3 La source de la chitine	6
I.3.4 La structure de la chitine	7
I.3.5 La production de chitine et de ses dérivés par voie chimique	9
I.3.6 Propriété physico-chimique de la chitine	12
I.3.7. Les applications de la chitine	12
I.4. Chitosane	12
I.4.1 Définition de Chitosane	12
I.4.2 La structure de Chitosane	13
I.4.3 Propriété physico-chimique de Chitosane	13
I.4.4 Propriétés de biocompatibilité du chitosane	16
I.4.5 Principales applications du chitosane	17
I.5 Le poly acide lactique (PLA)	19
I.5.1 Définition du poly acide lactique (PLA)	19
I.5.2 Synthèse du PLA	20
I.5.3 Propriétés du poly acide lactique	22
I.5.4 Domaine d'applications de PLA	24
I.5.5 PLA et ses nanocomposites	26

## Chapitre II : Les composites et Nanocomposites

<b>II.1 Généralités sur les Matériaux Composites</b> .....	28
<b>Introduction</b> .....	28
<b>II.1.1 Historique</b> .....	28
<b>II.1.2 Qu'est-ce qu'un composite ?</b> .....	29
<b>II.1.3 Les Principaux constituants d'un composite</b> .....	30
<b>II.1.3.1 Matrice</b> .....	30
<b>II.1.3.2 Renforts</b> .....	31
<b>II.1.3.3 Charges naturelles</b> .....	31
<b>II.2 Les nanocomposites</b> .....	31
<b>II.2.1 Minéraux argileux</b> .....	32
<b>II.2.1.1 Argiles</b> .....	32
<b>II.2.1.2 Les types de minéraux argileux</b> .....	32
<b>II.2.1.3 La montmorillonite</b> .....	33
<b>II.2.2 Nanocomposites</b> .....	34
<b>II.2.2.1 Définition des nanocomposites</b> .....	34
<b>II.2.2.2 Morphologies des nanocomposites polymères à renfort argileux</b> .....	35
<b>II.2.2.3 Méthodes de préparation des nano composite à base d'argile</b> .....	36
<b>II.2.3 Propriétés et applications des nanocomposites</b> .....	39
<b>II.2.3.1 Comportements mécaniques</b> .....	39
<b>II.2.3.2 Propriétés barrières</b> .....	40

## Etude Expérimentale

### Chapitre III : Extraction de la chitine et de chitosane

<b>III.1 Matériaux utilisé</b> .....	41
<b>III.2 Extraction de la chitine et chitosane</b> .....	41
<b>III.2.1 Prétraitement des carapaces</b> .....	41
<b>III.2.2 La déminéralisation</b> .....	42
<b>III.2.3 La Déprotéinisation</b> .....	42
<b>III.2.4 Décoloration et blanchiment</b> .....	42
<b>III.2.5 La désacétylation de la chitine</b> .....	42
<b>III.3 Techniques de Caractérisation</b> .....	43
<b>III.3.1 Teneur en eau et en cendre</b> .....	43
<b>III.3.2 Teste de solubilité</b> .....	43
<b>III.3.3 Détermination de la masse molaire véscosimétriques</b> .....	44
<b>III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)</b> .....	44
<b>III.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	45
<b>III.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)</b> .....	46
<b>III.4 Résultats et discussions</b> .....	47
<b>III.4.1 Extraction de la chitine</b> .....	47
<b>III.4.2 Caractérisatide la chitine et le chitosane</b> .....	47
<b>III.4.2.1 Teneur en cendre</b> .....	47
<b>III.4.2.2 Teneur en eau</b> .....	48
<b>III.4.2.3 Test de solubilité</b> .....	48

III.4.2.4 Déterminer la masse moléculaire moyenne viscosimétrique .....	49
III.4.2.5 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR) .....	50
III.4.2.6 La diffraction des rayons x (DRX) .....	57
III.4.2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	60

#### **Chapitre IV : Elaboration des composites et nanocomposites.**

IV.1 Matériaux utilisées .....	63
IV.2 Elaboration des composite PLA/CHS et nanocomposite PLA/CHS/C30B .....	65
IV.2.1 Formulations .....	65
IV.2.2 Préparation des mélanges par extrusion .....	65
IV.2.3 Moulage par injection .....	66
IV.3 Techniques de caractérisations .....	67
IV.3.1 Caractérisation mécanique par traction .....	67
IV.3.2 Calorimètre différentielle (DSC) .....	69
IV.4 Résultat et discussion .....	70
IV.4.1 Caractérisation des composites et nocomposites .....	70
IV.4.1.1 Caractérisation structurale (DRX) .....	70
IV.4.1.2 Propriété mécaniques .....	71
IV.4.1.3 Propriété thermiques .....	75
Conclusion Générale .....	77
Perspectives .....	78



## Table des figures

<b>I-1 : Structure de la chitine, Adapté par Hirano 1996 [38]</b> .....	<b>8</b>
<b>I.2: Procédé industriel de fabrication de la chitine et de ses dérivés (France Chitine)</b> ....	<b>9</b>
<b>I-3 : Structure de chitosane</b> .....	<b>13</b>
<b>I-4: Structures du chitosane en milieu acide (A) et en milieu neutre (B) [68]</b> .....	<b>14</b>
<b>I-5 : Structure chimique de polyacide lactique</b> .....	<b>19</b>
<b>I-6: Représentation de l'acide lactique sous ces deux formes stéréoisomères L et D</b> .....	<b>20</b>
<b>I-7 : La formule chimique de PLA</b> .....	<b>21</b>
<b>I-8: Réaction de polycondensation de l'acide lactique</b> .....	<b>21</b>
<b>I-9 : Principales méthode de synthèse du PLA</b> .....	<b>22</b>
<b>I-10 : Quelques outils en PLA</b> .....	<b>26</b>
<b>II-1 : Schéma d'un composite idéal. [115]</b> .....	<b>29</b>
<b>II-2 : Structure de la montmorillonite. [126]</b> .....	<b>33</b>
<b>II-3 : Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuilletts d'un phyllosilicates. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo trimoléculaires, d) para ffiniques. [129]</b> .....	<b>34</b>
<b>II-4 : Représentation des différentes morphologies des nanocomposites. [133]</b> .....	<b>36</b>
<b>II-5 : Schéma d'élaboration de nanocomposite polymère/Argile par voie en solution</b> ....	<b>37</b>
<b>II-6 : Schéma d'élaboration de nanocomposites par polymérisation en solution</b> .....	<b>38</b>
<b>II-7 : Schéma d'élaboration de nanocomposite par mélange à l'état fondu. [135]</b> .....	<b>39</b>
<b>II-8 : Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz</b> .....	<b>40</b>
<b>III-1: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation</b> .....	<b>43</b>
<b>III-2: viscosimètre capillaire d'ubbelhode</b> .....	<b>44</b>
<b>III-3 : Photographies pris sur de la chitine et du chitosane dans une solution AC1%</b> ....	<b>49</b>
<b>III-4 : variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de chitosane</b> .....	<b>50</b>
<b>III-5 : Spectres FIIR de la chitine extraite et commerciale</b> .....	<b>51</b>
<b>III-6: Spectres FTIR du chitosane extrait et du chitosane commerciale</b> .....	<b>53</b>
<b>III-7: Spectre FIIR de la chitine et du chitosane</b> .....	<b>55</b>
<b>III-8 : Spectre DRX de la chitine extraite et la chitine commerciale</b> .....	<b>57</b>
<b>III-9 : Spectre DRX du chitosane extrait et du chitosane commercial</b> .....	<b>58</b>
<b>III-10 : Spectre DRX de chitine extraite et du chitosane extrait</b> .....	<b>59</b>

<b>III-11 : Thermogramme ATG de la chitine extrait</b>	<b>60</b>
<b>III-12 : Thermogramme ATG du chitosane extrait</b>	<b>61</b>
<b>III-13: Thermogramme ATG de la chitine et du chitosane extrait</b>	<b>62</b>
<b>IV-1 : Photographie de la chitosane extrait</b>	<b>64</b>
<b>IV-2 : Structure de l'on quaternaire utilisé pour préparer la Cloisit 30B[ 147]</b>	<b>65</b>
<b>IV-3 : Photographie de la micro-extrudeuse bi-vis utilisée</b>	<b>66</b>
<b>IV-4 :(1) Vue de face de l'éprouvette dans le moule, (2) Présentation du fourreau</b>	<b>67</b>
<b>IV-5 : forme des éprouvettes utilisées pour les essais de traction</b>	<b>68</b>
<b>IV-6 : photographie des altères à base de : a) PLA pur , b)PLA/CHS/C30B</b>	<b>68</b>
<b>IV-7 : Courbe de traction</b>	<b>69</b>
<b>IV-8 : Spectre DRX des composites PLA/Chitosane, chitosane etPLA pur</b>	<b>70</b>
<b>IV-9 : Les courbes contraintes-Déformation du PLA et chitosane</b>	<b>71</b>
<b>IV-10: Les courbes contraintes-Déformation des déférents échantillons PLA/CHS/C30E</b>	<b>73</b>
<b>IV-11 : thermograme DSC du PLA pur</b>	<b>75</b>

## Liste des tableaux

<b>I-1: Source potentielle de chitine. [28]</b> .....	<b>7</b>
<b>I-2 : Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine [31]</b> .....	<b>9</b>
<b>I-3 : Liste non-exhaustive des solvants de la chitine. [72; 73; 74]</b> .....	<b>15</b>
<b>I-4 : différentes application du chitosane(Rinaudo, 2006)</b> .....	<b>18</b>
<b>I- 5: Propriétés mécaniques du PLA</b> .....	<b>23</b>
<b>III-1 : Les résultats des extractions chimiques effectuées sur les carapaces de crevettes</b> .....	<b>47</b>
<b>III-2 : Données d'analyse de teneur en cendre de chitine et du chitosane</b> .....	<b>48</b>
<b>III-3 : Teneur en eau de chitine et du chitosane</b> .....	<b>48</b>
<b>III-4 : les paramètres viscosimétriques en fonction de la concentration</b> .....	<b>50</b>
<b>III-5 : Les pics caractéristiques en FT-IR de la chitine extraite, chitine commerciale [139]</b> .....	<b>52</b>
<b>III-6 : Principales bandes FI-TR du chitosane extrait et commerciale [141, 142, 143,144]</b> .....	<b>54</b>
<b>III-7 : Le degré d'acétylation (DA) et d'écétylation (DD) de chitine et du chitosane extrait et commerciales</b> .....	<b>56</b>
<b>III-8 : Valeurs de taux de cristallinité des différents échantillons</b> .....	<b>60</b>
<b>IV-1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA à 7000 D</b> .....	<b>63</b>
<b>IV-2 : Caractéristiques principales de la Cloisite 30B [147]</b> .....	<b>65</b>
<b>IV-3 : Compositions massiques des différentes formulations</b> .....	<b>65</b>
<b>IV-4 : Différentes caractéristiques par traction de PLA/chitosane</b> .....	<b>72</b>
<b>IV-4 : Caractéristiques mécaniques des déférents échantillons PLA/CHS/C30B</b> ....	<b>74</b>

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

DP : Degré de protéine  
DA : degré d'acétylation  
DD : degré d'esacétylation  
PLA : Poly acide lactique  
PCL : Polycaprolactone  
MMT : La montmorillonite  
PVC : Polychlorure de vinyle  
PE : Polyéthylène  
PA : polyamide  
PC : Polycarbonate  
POE : Polyoxyde d'éthylène  
T<sub>g</sub>: Température de transition vitreuse  
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  
ATG : Analyse thermogravimétrique.  
DRX : Diffraction de rayons X  
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage  
CHS : Chitosane  
C30B : Cloisite 30B  
F<sub>0</sub> : PLA vierge.  
F<sub>1</sub> : PLA / CHS 95/5  
F<sub>3</sub> : PLA/CHS/C30B  
CMO : Les composites à matrices organiques  
CMC : Les composites à matrices céramiques CMC  
CMM : Les composites à matrices métalliques (CMM)



*Introduction générale*

## Introduction

**D**epuis de nombreuses années, l'intérêt de l'industrie du plastique se tourne vers les matériaux d'origine naturelle. Ce travail s'est focalisé sur le chitosane qui provient de la déacétylation de la chitine contenue dans les carapaces des arthropodes (crabes, crevettes ou homards par exemple). Le chitosane est en fait le dérivé le plus important de la chitine qui est le polysaccharide le plus abondant sur Terre après la cellulose. [1] De par son origine naturelle, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité ou encore ses propriétés antibactériennes, le chitosane est utilisé dans de nombreux domaines comme l'industrie alimentaire, le biomédical, la cosmétique, le traitement de l'eau ou l'agriculture. [2] Dans le domaine particulier de l'industrie alimentaire, le chitosane est surtout utilisé pour ses propriétés antibactériennes et antifongiques car il permet d'empêcher ou de ralentir le développement des bactéries ou moisissures à la surface des aliments.

**D**ans cette optique, nous nous sommes attelés, dans le cadre de ce travail, à valoriser les déchets, constitués de carapaces de crevette appartenant à l'espèce *Parapenaeus longirostris* communément appelée crevette rouge. Nous avons dans un premier temps, optimisé l'extraction de la chitine par voie chimique. Laquelle chitine, nous a servi pour préparer et caractériser le chitosane et nous avons ensuite utilisé ces polymères comme charge, ils ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical, de l'hygiène ou encore des filtres, leur place est importante. Visant à améliorer les propriétés mécaniques de polymère, notre choix a porté sur le PLA, qui est constitué à partir d'un fruit de large consommation dans notre pays qui est bien le maïs.

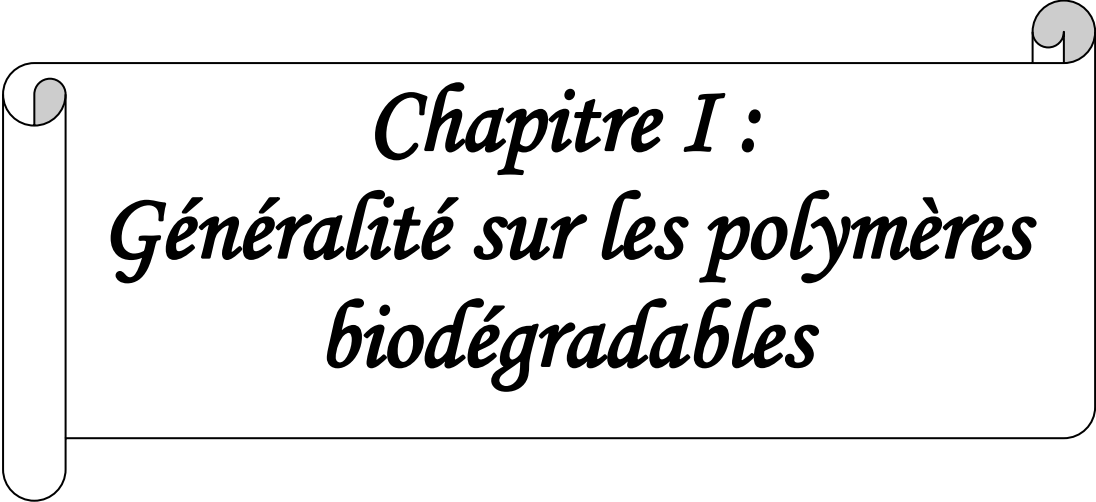
Notre étude sera présentée principalement en deux grandes parties :

La première partie est relative à la partie théorique, elle-même divisée en deux chapitres :

- ❖ Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré sur la généralité des polymères biodégradables est particulièrement sur chitine, chitosane et Le poly acide lactique.
- ❖ Le 2<sup>ème</sup> chapitre comporte sur les composites et nanocomposites.

La deuxième partie est relative à la partie expérimentale. Elle est divisée en deux chapitres:

- ❖ Le 3<sup>ème</sup> chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux ainsi technique et expérimentale que nous avons utilisée dans l'extraction de la chitine, chitosane ensuite leur caractérisation, présentation et interprétation des résultats.
- ❖ Le 4<sup>ème</sup> chapitre concerne la présentation des matériaux et des techniques expérimentales, le procédé mélangeage et de transformation ainsi que, les techniques de caractérisations utilisées, et la discussion des résultats obtenu.



*Chapitre I :*  
*Généralité sur les polymères*  
*biodégradables*



## **I.1 Définition d'un polymère biodégradable**

Un polymère biodégradable est un polymère qui est assimilé entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. [3]

Autrement dit, les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement. [4]

## **I.2 Classification des polymères biodégradable**

Les polymères biodégradables peuvent être divisés en trois familles distinctes : Les polymères naturels, les polymères synthétiques et les copolymères qui proviennent de mélanges entre les polymères des deux autres familles.

### **I.2.1 Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables**

Les ressources renouvelables peuvent être de nature végétale (exemple : plante), microbienne (exemples : levure, bactérie), animale, etc.

#### **I.2.1.1 Les polymères naturels**

Les polymères naturels ou « biopolymères » sont formés au cours de la croissance des organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserve en énergie et en carbone. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques tels que la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques (glucides). Leurs utilisations récentes dans la constitution de matières plastiques (amidon, protéines), comme additifs alimentaires (cellulose, extraits d'algues) et dans le secteur médical (chitine, chitosane), dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales. Les polymères naturels (protéines, cellulose, amidon) ont un squelette carboné incluant des hétéro-atomes (N, O, S) qui sont de potentiels points de clivage pour l'hydrolyse enzymatique ou la coupure oxydante. [5; 6]

- **Les polysaccharides**

Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme la cellulose, l'amidon. La cellulose est le « biopolymère » le plus abondant et le plus répandu dans la nature. Elle est synthétisée en abondance par les végétaux

(lin, coton, etc...). La cellulose est le constituant majeur des parois cellulaires dont elle renforce la structure. Elle est constituée d'unités répétées de glucose avec des liaisons osidiques de type  $\beta$  1 $\rightarrow$ 4. L'amidon est constitué d'unités répétées de glucopyranoses avec des liaisons osidiques de type  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4 pour le polymère linéaire d'amylose et des liaisons  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4 et 1 $\rightarrow$ 6 pour le polymère ramifié d'amylopectine. L'amidon est présent chez les plantes supérieures (pomme de terre, céréales etc...) et constitue une substance de réserve riche en énergie. Les formulations de matières plastiques contenant de l'amidon émergent fortement sur le marché. L'amidon est incorporé avec des polymères non biodégradables afin de faciliter une décomposition partielle. [7] Dans ce cas, seule une partie du matériau est réellement biodégradable et on parle alors de biofragmentation.

Comme la cellulose, la chitine est un polysaccharide qui est extrêmement abondant, elle est produite par les champignons, les insectes et beaucoup d'organismes marins (crabes, crevettes etc...).[8] La chitine a une grande variété d'applications industrielles notamment dans les secteurs de la papeterie et du textile. [9]

### **I.2.1.2 Les polymères naturels modifiés**

Les polymères naturels sont intrinsèquement biodégradables, mais la biodégradabilité de polymères naturels chimiquement modifiés change selon la ou les modifications apportées. [10] Certains polymères peuvent être synthétisés par voie chimique à partir de monomères synthétisés naturellement par les organismes qui sont ensuite polymérisés par voie chimique. Afin d'obtenir des polymères biofragmentables, des mélanges de polymères naturels ou synthétiques biodégradables avec des polymères classiques ont été réalisés. Lorsque les conditions sont favorables (micro-organismes spécifiques présents, accessibilité du substrat pour les enzymes), la partie biodégradable est attaquée par les micro-organismes. Cela conduit à une dissociation du matériau et à sa fragmentation en particules dont la taille dépend de la qualité du mélange initial. [11]

- **Les dérivés des polysaccharides**

La cellulose peut être utilisée comme matière première pour la réalisation de matières plastiques, en particulier avec l'estérification de certains groupes hydroxyle (OH) libres avec de l'acide acétique, pour former l'acétate de cellulose (CA). Ce produit et les polymères dérivés ont été utilisés pour la fabrication de films, de produits en injection-moulage et en injection-soufflage. [10 ; 12] Les plastiques dérivés de CA sont plus résistants aux attaques enzymatiques. La dégradation des matériaux à base de CA a été évaluée en compost et en dégradation enzymatique. [12; 13; 14] Des matériaux à base de chitosane, dérivé acétylé de la

chitine, ont été élaborés pour permettre la reconstruction cellulaire dans le domaine médical (cicatrisation dermatologique, implants osseux ou pariétaux, ingénierie tissulaire). [15; 16; 17]

### **I.2.2 Les polymères biodégradables synthétiques**

Il existe plusieurs polymères biodégradables réalisés à partir de matières premières issues de sources pétrochimiques. La source de carbone utilisée pour la réalisation des matériaux synthétiques est d'origine fossile. Des études sur la biodégradation de polymères synthétiques ont montré l'existence d'un lien entre la biodégradabilité et la structure chimique [18]. Les polymères synthétiques biodégradables ont des structures chimiques similaires à celles des polymères naturels. Il a été montré que certaines populations microbiennes peuvent produire des enzymes capables de couper les chaînes polymères sans faire de discrimination entre des polymères de structures chimiques identiques. [10]

### **I.2.3. Les biomatériaux**

L'utilisation croissante de « biomatériaux » élaborés à partir de polymères naturels ou « Biopolymères » tels que l'amidon permettrait de réduire l'accumulation des déchets solides d'origine pétrochimique. Dans ses différentes acceptations, le vocable « biomatériaux » englobe trois familles.

- La première comprend les matériaux biologiques qui sont déjà mis en forme au moment de

leur biosynthèse et que l'homme modifie peu (bois, papier brut, etc).

- Le deuxième type de biomatériaux rassemble les matériaux biologiques formés à partir de

fractions (amidon, cellulose, pectines) provenant de grandes cultures (coton, Hévéa, etc).

- La troisième catégorie correspond aux matériaux biocompatibles. [19] Utilisés, notamment en médecine (pansements, prothèses, absorbants), mais dont l'origine et la nature chimique sont très variées (métaux, polymères).

## **I.1.3 Chitine**

### **I.1.3.1 La définition de La chitine**

La chitine est le deuxième biopolymère naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose. [20 ; 21 ; 22] Sa biosynthèse annuelle d'origine marine est estimée à plus de 109 tonnes. [23] C'est un biopolymère biodégradable et biorésorbable, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important. De

plus, la chitine est non toxique et biocompatible. [24] Largement présente au sein du règne animal, elle constitue le squelette polysaccharidique de plusieurs groupes : arthropodes, annélides, mollusques et cœlentérés. Ainsi le traitement annuel des rejets de conserveries de crustacés fournit environ 37300 tonnes de chitine de par le monde.

### **I.1.3.2 Historique de la chitine et chitosane**

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. 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. Cependant, seulement en 1894 cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler.[25]

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères 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 divers utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation, en particulier dans le cadre de protection de l'environnement de fait de leur abondance est leur propriétés intéressantes (floculation et biodégradabilité). [26]

### **I.1.3.3 La source de la chitine et chitosane**

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose. [27] Elle est présentée principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Associée à des protéines, la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes. [28]

Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. Le tableau I-1 illustre les différentes sources potentielles de la chitine. [28]

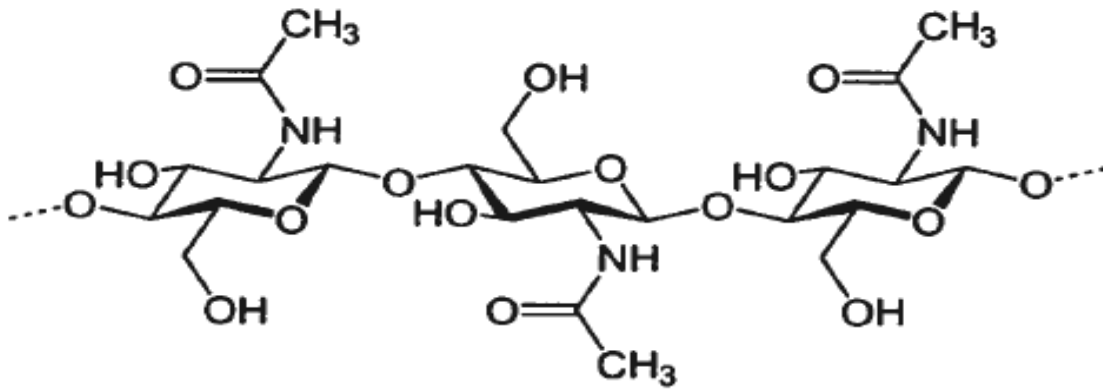
**Tableau I-1: Source potentielle de chitine. [28]**

Source de chitine	Teneur en chitine (%)
Berncle ( <i>Lepsantifera</i> )	7
Crabe marbré ( <i>Grapsus marmoratus</i> )	10
Crabe rouge ( <i>portunus puber</i> )	10
Crabe araignée ( <i>Maia squinado</i> )	16
Homard ( <i>Homarus vulgaris</i> )	17
Homard sauterelle ( <i>scyllarus arctus</i> )	25
Languste ( <i>plainurus vulgaris</i> )	32
Ecrevisse ( <i>Astacus fluviatilis</i> )	36
Crevette ( <i>palaemon fabricius</i> )	22
Seiche ( <i>sepia officinalis</i> )	20
Calmar ( <i>Loligo vulgaris</i> )	40

Bien que les sources potentielles de la chitine soient très nombreuses, sa principale source exploitée commercialement alimentaire des crustacés. [29] Pour ces industries, c'est une forme de revalorisation de la biomasse. Les champignons utilisés par l'industrie des fermentations, sont une deuxième source de chitine exploitée commercialement. [29] Il s'agit donc d'un autre exemple de revalorisation de la biomasse. Le chitosane, dérivé de la chitine, est retrouvé naturellement dans la paroi des zygomycètes, la paroi de certaines algues vertes et, de façon temporaire, dans la carapace d'arthropodes lors de leur mue. [30] Néanmoins, la principale source de chitosane demeure la chitine que l'on traite chimiquement par hydrolyse basique (désacétylation).

#### **I.1.3.4 Structure de la chitine**

La chitine possède une structure chimique similaire à celle de la cellulose et chitosane, Tiemann confirma la présence d'un groupement amine sur le carbone 2 et la configuration D-glucose du chitosane. [31] Ce n'est qu'en 1912 que Brach et von Fürth conclurent que la chitine était un N-acetyl-D-glucosamine polymérisé. [32] Figure I-1.



**Figure I.1** : Structure de la chitine, Adapté par Hirano 1996. [38]

Les termes chitine et chitosane sont fréquemment utilisés dans la littérature, mais aucun des deux termes ne représente une structure chimique unique. En fait, il n'y a pas vraiment de frontière structurale fixe entre les deux composés. Il s'agit plutôt d'un continuum de différents copolymères d'unités N-acétyl-D-glucosamine et d'unités D-glucosamine où le chitosane se distingue par sa solubilité en solutions aqueuses acides diluées. On définit ainsi chaque copolymère par un degré d'acétylation (DA), soit par le pourcentage d'unités acétylées dans la chaîne de polymère. La transition chitine - chitosane se produit à un degré d'acétylation de 50% environ, mais c'est toutefois la solubilité en solutions aqueuses acides diluées qui déterminera l'appellation du copolymère. Varum et collaborateurs ont démontré par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, que les unités acétylées et non-acétylées dans la chitine et le chitosane étaient distribuées de façon aléatoire (distribution bernoulliene). [33]

La chitine possède une structure cristalline très ordonnée. On la retrouve sous trois formes polymorphes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes dans la région cristalline (tableau I.2). [30] La chitine  $\alpha$  est la forme la plus abondante et semble aussi être la plus stable puisque les chitines  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent être transformées en chitine  $\alpha$  par des traitements appropriés. [34 ; 35; 36] Blackwell suggéra en 1988 que la chitine  $\gamma$  soit un mélange distordu de chitines  $\alpha$  et  $\beta$  plutôt qu'une troisième vraie forme polymorphe. [37]

**Tableau I-2 :** Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine [31].

Forme	Arrangement des chaînes	Schématisation
Chitine- $\alpha$	Antiparallèle	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$
Chitine- $\beta$	Parallèle	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
Chitine- $\gamma$	Deux parallèles pour une anti -parallèle	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

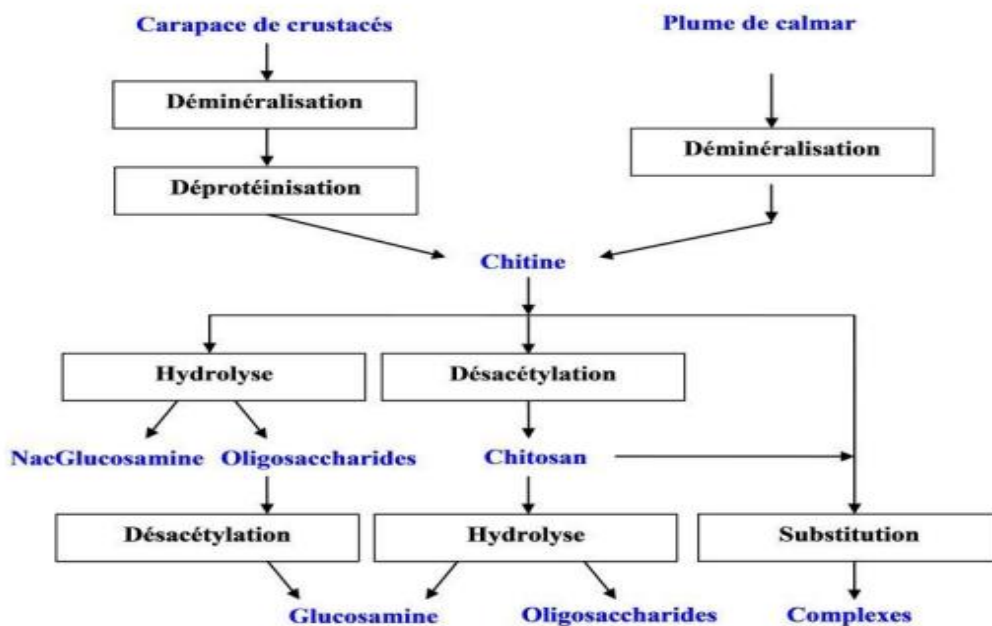
### I.1.3.5 La production de chitine et de ses dérivés par voie chimique

#### I.1.3.5.1 Schéma général

La production de chitine repose sur la purification de la matière première. L'attention est principalement portée sur l'élimination du carbonate de calcium et des protéines.

L'extraction chimique consiste en un traitement acide pour la déminéralisation et un traitement alcalin pour la déprotéinisation. Les autres composés minoritaires sont supposés être entraînés au cours de ces deux réactions. La déminéralisation précède généralement la déprotéinisation car l'inverse aurait un impact sur le DP et le DA du polymère. [39]

Entre chaque étape, le produit est rincé abondamment à l'eau déminéralisée. La (figure I.2) schématise un exemple de production de chitine et de ses dérivés.



**Figure I.2:** Procédé industriel de fabrication de la chitine et de ses dérivés (France Chitine).

Les rendements en chitine dépendent du choix de la matière première et des conditions du procédé d'extraction. De plus, les travaux de Einbu (2007) ont montré des variations sensibles dans la composition des coproduits de crevettes au cours des saisons. De manière générale, à partir des ressources industriellement exploitées, le rendement est compris entre 20 et 40 %. [28; 40] Soulignent que l'optimisation des conditions est fonction de la matière première. Par exemple, l'étape de déminéralisation à l'HCl est accentuée lorsque l'extraction s'effectue à partir de crabe ou de homard (HCl 2 M,  $T_{amb}$ , 5 à 48 h). Au contraire, pour le bouquet ou les calmars, la concentration en acide et la durée du traitement doivent être limitées (HCl 0,6 M,  $T_{amb}$ , 2 h). Ces conditions sont liées à la quantité de carbonate de calcium présente.

#### **I.1.3.5.2 La déminéralisation**

Le traitement acide élimine les minéraux, qui passent en solution sous forme de sels. Pour des raisons économiques, l'acide hydrochloridrique (HCl) est privilégié. La concentration minimale, pour mener cette étape, est déterminée par l'équation chimique (I.1) de la réaction entre l'élément minéral majoritaire, le carbonate de calcium, et le HCl. En principe, la déminéralisation est complète dès lors où les proportions sont stœchiométriques, mais dans les faits, les entreprises utilisent des solutions en excès.



Les concentrations en HCl rencontrées sont comprises 0,5 et 11 N et le ratio substrat/solvant entre 1:10 et 1:40. La déminéralisation dure entre 15 min et 48 h, de la température ambiante à 50 °C. [28; 40] La réaction avec le carbonate de sodium est achevée lorsque le dégagement de CO<sub>2</sub> cesse.

#### **I.1.3.5.3 La déprotéinisation**

Lors de la description de la structure des cuticules, la forte interaction entre les protéines et la chitine a été décrite. Ceci implique des conditions drastiques pour les séparer. Un traitement basique permet d'éliminer les protéines par solubilisation. Les réactifs employés pour cette étape sont des bases fortes comme l'hydroxyde de potassium (KOH). Le plus courant, pour des raisons d'économie et technique, est l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les concentrations utilisées sont comprises entre 0,3 et 2,5 M, selon un ratio compris entre



1:10 et 1:40. La température est comprise entre 50 et 110 °C et la durée peut varier de 1 h à plus de 24 h. [28; 41] Ces deux paramètres sont liés, ainsi la durée doit être augmentée si la température est baissée, et réciproquement.

L'augmentation de la concentration, de la durée et de la température de réaction, améliorent la déprotéinisation (De Hollanda et Netto, 2006). Cependant, tout comme la déminéralisation, les conditions drastiques de la déprotéinisation modifient la structure native de la chitine. Par conséquent, le choix du couple temps-température est dicté par les caractéristiques de la chitine à obtenir. Les modifications que peuvent entraîner des conditions trop drastiques concernent la perte de poids moléculaire ou l'oxydation des extrémités réductrice. [30]

#### **I.1.3.5.4 L'étape de blanchiment**

Cette étape est optionnelle, elle n'est pas nécessaire si le barème temps-température penche en faveur d'une longue durée. Cependant, il est très difficile d'obtenir un produit pur à cause des fortes interactions entre la chitine, les pigments et les protéines. Une autre cause de coloration des produits peut être la réaction de Maillard qui implique les groupes azotés et les aldéhydes. [42]

Généralement, l'agent de blanchiment employé est le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), dont la concentration est comprise entre 0,1 et 33 %, il peut également être mélangé avec du HCl. La durée du traitement est souvent très courte, de l'ordre de quelques minutes. [28]

En effet, tout comme les deux précédentes étapes, les conditions de décoloration induisent une altération de la structure de la chitine, qui se traduit par une réduction du poids moléculaire. Les autres agents de blanchiment sont l'hypochlorite de sodium ( $NaClO$ ), le permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ), l'acétone, l'éthyle-acétate et l'acide oxalique. [43 ; 44 ; 45 ; 46] Du et al. (2009) utilisent le peroxyde d'hydrogène pour hydrolyser le chitosane, afin d'augmenter sa solubilité, et privilégient l'éthanol pour le blanchiment.

Le traitement chimique modifie le poids moléculaire et le degré d'acétylation de la structure originelle de la chitine, il détruit également la structure des protéines. [44] Pour réduire le risque d'altération du polymère lié à la déminéralisation et la déprotéinisation, il est conseillé de répéter plusieurs fois l'opération, pendant une courte durée et intercaler des phases de rinçage à l'eau distillée. [28] D'après Arguelles Monal et al. (2000), 420 l d'eau par kilogramme de chitine sont consommés au cours de l'extraction chimique.

### **I.1.3.6 Propriété physico-chimique de la chitine**

Sous forme cristalline, la chitine est un robuste biopolymère insoluble dans presque tous les solvants sauf quelques acides très concentrés et certains solvants organiques halogénés. [47 ; 48] La forme  $\alpha$  est de loin la plus répandue dans la nature et constitue le principal composant de la paroi cellulaire des mycètes, de la carapace des crustacés et de la cuticule des insectes. La forme  $\beta$  se retrouve sous forme liée à des protéines pour former la plume des céphalopodes ou des tubes sécrétés par des ponts hydrogènes provenant des groupements acétamides. Les feuillets de polymères qui composent les microfibrilles de la chitine  $\beta$  ne sont pas retenus entre eux par des ponts hydrogènes ce qui lui permet une certaine « perméabilité » à certains éléments sans toutefois la rendre soluble. [48] A l'inverse, la forme  $\alpha$  est stabilisée par des ponts hydrogènes au sein de feuillets et entre les microfibrilles, ce qui la rend encore plus inerte que la forme  $\beta$ . Toutes ces propriétés font de la chitine un matériau difficile à traiter et à transformer malgré sa très grande abondance.

### **I.1.3.7 L'application de la chitine**

La chitine elle-même a relativement peu, d'applications industrielles, mais son hydrolyse en milieu acide ou alcalin permet d'obtenir des oligosaccharides de chitine et de chitosane qui sont reconnus pour leurs nombreuses propriétés biologiques. De nombreuses études ont souligné les propriétés antitumorales, antibactériennes, antifongiques et même d'agent « immunomodulateur » associées aux oligomères de chitine et de chitosane (Hirano comme éléments régulateurs de la photosynthèse et des systèmes de défense des plantes).[49] Il n'est donc pas surprenant de trouver des applications de ces biopolymères dans des domaines aussi diversifiés que l'industrie alimentaire, pharmaceutique, des cosmétiques, de l'agriculture, dans le traitement des eaux usées et dans le domaine biotechnologique.

## **I.2 Chitosane**

### **I.2.1 Définition de chitosane**

Le chitosane est un terme générique qui désigne l'ensemble des hétéropolymères solubles dérivés de la déacétylation de la chitine. [25] Les polymères de chitosane ont des DA et des poids moléculaires très variés. On considère généralement que le terme chitosane s'applique lorsque le degré d'acétylation est inférieur à 50%. [50] Contrairement à la chitine, le chitosane est relativement peu répandu dans la nature et on le retrouve principalement au sein de la paroi cellulaire de certains mycètes comme élément de résistance pour contre l'attaque de certaines enzymes chitinolytiques de plantes. [51 ; 52 ; 53]

## I.2.2 la structure de chitosane

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> respectivement (Figure I-3). Grace à ses groupements amines libres ce composé possède des propriétés très intéressantes. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement. [54]

Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Dans le cas du chitosane, le DD est supérieur à 60% pour les produits commerciaux. Cette valeur détermine également la limite de solubilité de ce polymère dans les solutions acides diluées ( $2 < \text{pH} < 6$ ). Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière. Il influence également les propriétés biologiques [55] comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant.

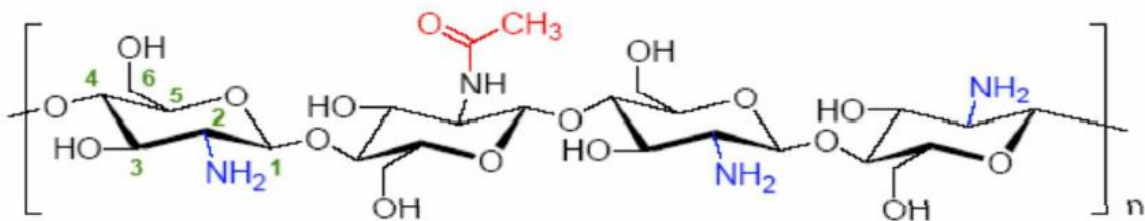


Figure I-3 : Structure de chitosane.

## I.2.3 Propriétés physico-chimiques de chitosane

### I.2.3.1 Degré de désacétylation

Le traitement alcalin de la chitine conduit généralement à une désacétylation partielle. Le degré de désacétylation (DD) du chitosane est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution. [56] Comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions. De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer le DD sur des échantillons solides : la spectroscopie IR, [57] l'analyse élémentaire, [58] la RMN du solide, [59] ou sur des échantillons en solution : dosage UV [60], RMN du liquide. [61]

### I.2.3.2 Masse moléculaire

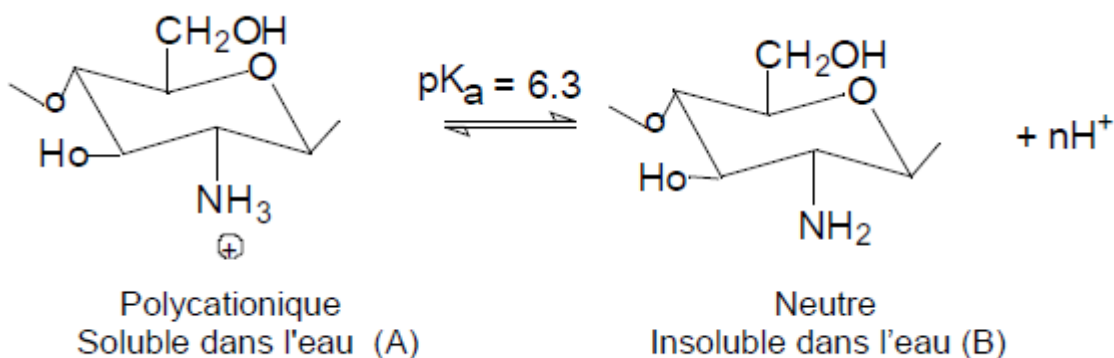
Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection (MALLS) (réfractométrie, microviscosimétrie, diffusion statique de la lumière multi-angle). [62] Les masses de chitosanes dépendent, en fait, du type d'application désirée.

### I.2.3.3 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. [63] La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. [64] En fait, 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). [65]

### I.2.3.4 Comportement du chitosane 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. [66] En dessous de ce pKa, les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée [67]. Au-dessus du pKa, les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau (Figure I-4). Le pKa du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes  $\text{NH}_3^+$  et du DD. En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue. [66]



**Figure I-4:** Structures du chitosane en milieu acide (A) et en milieu neutre (B) d'après. [68]

### I.2.3.5 La solubilité de la chitine et chitosane

La solubilité d'un polymère est liée aux interactions intra et inter moléculaire entre les chaînes [69] La densité de charge de la chitine implique son caractère hydrophobe.

Par conséquent, elle n'est pas soluble dans les solvants classiques. Les acides concentrés, de préférence à chaud, et certains solvants toxiques sont capables de solubiliser la chitine. Leur utilisation est dangereuse pour l'opérateur et dégradent la structure de la chitine et du chitosane. [70] Le tableau I-3 dresse une liste non-exhaustive de ces solvants.

**Tableau I-3** : Liste non-exhaustive des solvants de la chitine et chitosane. [72 ; 73 ; 74]

Chitine	Diméthylformamide/ 5% chlorure de lithium Diméthylacétamide/ 5% chlorure de lithium Hexafluoroisopropanol
Chitosane	Acide formique/w, Acide acétique/w, Acide lactique/w, Acide glutamique/w, Acide dichloracétique Acides trichloroéthane, dichloroéthane

Ceci constitue l'inconvénient majeur qui limite l'utilisation de la chitine et rend difficile sa caractérisation. Des recherches récentes portent sur le potentiel des liquides ioniques pour solubiliser la chitine d'une part, et former un film d'autre part. [71 ; 72]

L'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) est un acide alimentaire également capable de solubiliser la chitine. Hein et al. (2007) l'utilisent pour la mise au point d'une méthode de détermination du DA. La chitine est dissoute à 55 °C, par  $H_3PO_4$  à 0,5 M, dans un ratio w/v de 1 :200 et pendant 1 h. La solubilisation du chitosane est davantage accessible par des solvants acides, à un pH < 6,5, correspondant au pKa du chitosane. La présence des groupements protonés  $NH_3^+$  modifie la densité de charge de la molécule. Par conséquent, la solubilisation dépendra du DA, ainsi que de la nature du solvant. Le tableau I.3 donne également une liste non-exhaustive de solvants du chitosane. Généralement, les plus courants sont des mélanges à base d'acide acétique et d'acétate de sodium. [75]

La masse molaire, la polydispersité et la solubilité de la chitine et ses dérivés ont un impact direct sur leur comportement rhéologique. Par exemple, la viscoélasticité et le volume molaire sont affectés. La concentration en polymère dans le solvant est également importante. Il existe une concentration critique, dite d'enchevêtrement ou de recouvrement, au-delà de laquelle les pelotes de macromolécules s'interpénètrent. Cette concentration dépend de la masse molaire et du degré d'acétylation. [76 ; 77]

#### **I.2.3.6 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, non seulement du DD, du MM, mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. [56] Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte. La viscosité augmente également avec le DD car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amine libres est importante et plus il est soluble. La viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la MM des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente.

#### **I.2.3.7 Flexibilité**

Une caractéristique générale des polysaccharides est la flexibilité limitée de la chaîne macromoléculaire due à l'empêchement stérique imposée par les liaisons glycosidiques. [61] De plus, pour les polysaccharides ioniques, l'apparition d'interactions électrostatiques répulsives peut augmenter leur rigidité. Le chitosane est souvent considéré comme un copolymère cationique, linéaire et flexible. La flexibilité diminue avec le DD. En effet, les chaînes de chitosane dont le DD est égale à 85 % sont flexibles seulement pour des pH supérieurs à 3. [56]

#### **I.2.4 Propriétés de biocompatibilité du chitosane**

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance fondamentale pour une utilisation thérapeutique [78]. Le chitosane est biocompatible c'est-à-dire que sa présence dans un organisme entraîne des réactions inflammatoires et des réactions de rejet très limitées (propriétés immunologiques). Il est bio-résorbable avec des cinétiques faibles et contrôlées. [79] La biocompatibilité du chitosane est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité.

### **I.2.4.1 Biodégradabilité**

La biodégradation et la biorésorption du chitosane sont assurées par des enzymes qui l'hydrolysent en oligomères. Chez l'Homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par des lysozymes. [80] qui dégradent les liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glycosidiques des unités N-acétylglucosamine en des résidus N-acétylglucosamine et Dglucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme. Un chitosane de DD 50 % est ainsi facilement dégradé *in vivo* dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps. [81]

La dégradation dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DD, masse molaire...). [82] Une étude plus approfondie a montré d'abord une augmentation de la susceptibilité enzymatique pour les DD inférieure à 50 %, puis une augmentation avec le DD, et finalement une absence de dégradation pour un chitosane de DD 97 % [83] Cette influence du DD est également constatée, *invitro* (dégradation par des lysozymes) et *in vivo* (implantation sous cutanée). [84] Un chitosane de DD 50 % semble donc permettre une dégradation optimale.

### **I.2.4.2 Toxicité systémique**

L'innocuité du chitosane a été démontrée chez la souris, le rat et l'Homme pour des applications diététiques et cosmétiques. Dans le cas d'administration orale, la dose létale DL50 dépasse les 16 g/kg/jour chez la souris, soit une dose supérieure à celle du saccharose (12g/kg/jour). L'administration sous-cutanée de chitosane conduit à une valeur de DL50 supérieure à 10 g/kg/jour chez la souris. La DL50 d'applications intrapéritonéales de chitosane est de 5,2 g/kg/jour pour la souris. Globalement, pour des doses administrées adéquates, la non-toxicité du chitosane est admise. [85]

## **I.2.5 Principales applications du chitosane**

Le tableau I-4 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)

**Tableau I-4 : différentes application du chitosane (Rinaudo, 2006)**

<b>DOMAINE D'EXPLOITATION</b>	<b>APPLICATIONS</b>
Potentiel biomédical	Sutures chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles Reconstructions osseuses
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactéricides
Alimentaire	Non digestible (diète aux fibres) Hypocholestérolémiant Agent de conservation Stabilisateur Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants Formulation de dentifrices Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	Immunostimulants Antitumoraux Anticoagulants Bactériostatiques Libérations contrôlées (matrices)



### I.3 Le poly acide lactique

#### I.3.1 Le poly acide lactique (PLA)

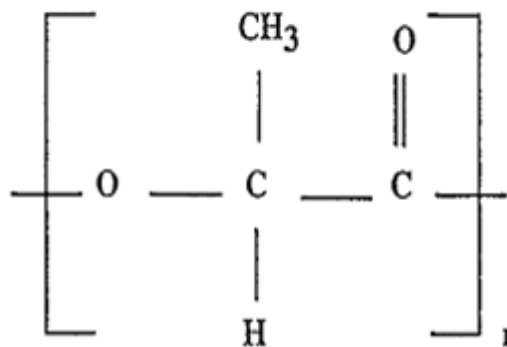
L'acide polylactique (En anglais : polylacticacid, abrégé en PLA) est un polyester aliphatique linéaire, provenant de ressources renouvelables. Bien qu'il soit connu depuis plus d'un siècle, il a eu un intérêt commercial seulement au cours des dernières années, à la lumière de sa biodégradabilité [86].

Ses propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité lui permettent d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée, tel que le biomédicale (vis, clous et implants en PLA sont employés pour stabiliser les fractures osseuses) [87 ; 88]. Sa capacité à la biodégradation présente un avantage essentiel dans le contexte de la valorisation des pièces plastiques en fin de vie et aux niveaux des conséquences sur l'impact environnemental des plastiques.

De nos jours, son prix relativement faible et sa capacité élevée de production offre de nouvelles alternatives non seulement dans le domaine du conditionnement (gobelets, bouteille, films) et du textile, mais également dans le domaine de l'électronique (téléphone, boîte de CD et de DVD) du transport (Toyota) ainsi que le domaine de bâtiment.

Sa structure chimique est donnée sur la Figure I-5. Le PLA provient de l'estérification de l'acide lactique (acide 2-hydroxy - propanoïque) obtenu lui-même par fermentation bactérienne de l'amidon ou par synthèse chimique. Récemment, la fermentation des sucres est le procédé le plus utilisé grâce à l'abondance de l'amidon [89]. L'acide lactique existe sous deux formes différentes, L'acide lactique et D- acide lactique, si ce dernier est synthétisé par voie chimique, un mélange racémique (50% L et 50% D) est obtenu. L'acide lactique issu de la réaction de fermentation sera composé principalement de l'isomère L (> 95%) [90].

Intérêt principal de ce polymère réside dans la disponibilité et le faible coût de son monomère, l'acide lactique. [91]

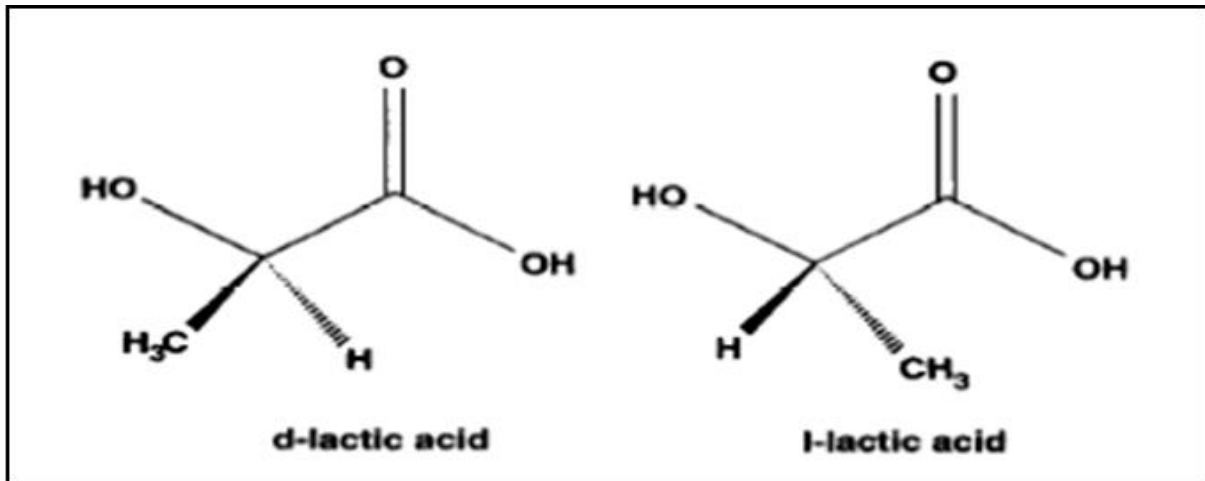


**Figure I-5** : Structure chimique de polyacide lactique.

### I.3.2 Synthèse du PLA

Le poly (acide lactique) ou PLA est un polymère dont la synthèse a été initialement réalisée à partir de produits dérivés du pétrole dès les années 50. Son rapport élevé cout /propriétés en comparaison des thermoplastiques classiques ne permet son utilisation que pour des applications bien spécifique. Sa biocompatibilité lui permet notamment de trouver des applications dans le domaine médical en tant que matériau biorésorbable. Depuis les années 1980, le PLA peut être élaboré à partir de la fermentation des amidons de maïs ou du blé [93].

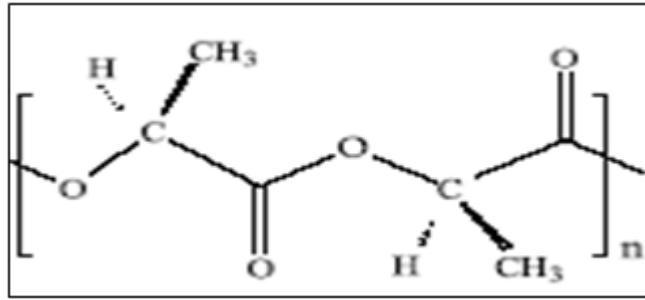
Monomère permettant la synthèse du PLA existe sous deux formes stéréoisomères, l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (figure I-6). La voie pétrochimique conduit à un mélange 50-50 d'acide lactique L et D, alors que la voie utilisant les ressources naturelles aboutit à une forte proportion de L.



**Figure I-6:** Représentation de l'acide lactique sous ces deux formes stéréoisomères L et D.

Deux procédés permettent la polymérisation du PLA. Le premier développé par Mitsui Toatsu [93] nécessite l'utilisation d'un solvant pour passer directement du monomère à un PLA de hautes masses par polycondensation et extraction en continu de l'eau produite. L'autre méthode a été brevetée par la société Cargill [94].

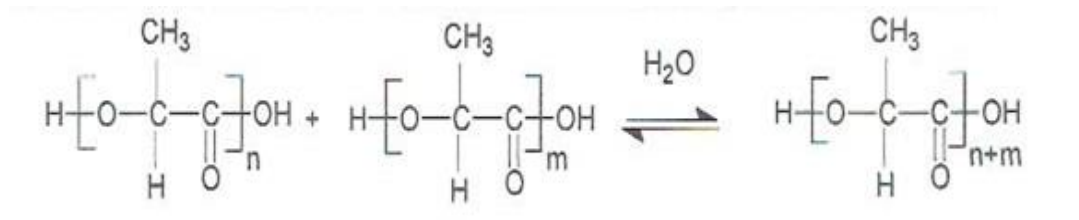
Elle consiste à former des PLA de faibles masses molaires, puis de les dépolymériser pour obtenir des dimères cycliques nommés lactides. Ces lactides sont ensuite maintenus à l'état liquide et purifiés par distillation. La polymérisation se déroule par ouverture du cycle des lactides tout en contrôlant la masse molaire du produit final. Selon La formule chimique du PLA (figure I-7)



**Figure I-7** : la formule chimique de PLA.

### I.3.2.1 Synthèse du poly (acide lactique) par polycondensation directe

La synthèse de polyacide lactique nécessite une réaction d'estérification entre la fonction alcool d'une unité monomère avec l'acide carboxylique d'une autre unité.



**Figure I-8** : Réaction de polycondensation de l'acide lactique.

La polycondensation directe conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères), car c'est difficile d'éliminer l'eau complètement du mélange réactionnel visqueux. Cette eau susceptible d'hydrolyser les chaînes du PLA en cours de croissance ne permet d'obtenir que des polymères de poids moléculaire inférieur à dix milles : c'est le principal inconvénient de cette méthode. Un polymère de poids moléculaire élevé peut être obtenu en utilisant des agents de couplages qui permettent de joindre les chaînes des polymères de bas poids moléculaire entre elles [95].

### I.3.2.2 Synthèse du poly (acide lactique) par ouverture de cycle de l'actide

Lors d'une polycondensation directe, la réaction secondaire de dépolymérisation se déroule et il se forme d'alcide [96]. La polymérisation par ouverture de cycle du alcide (dimère cyclique de l'acide lactique) est la plus utilisée et étudiée, permettant de synthétiser le PLA. Cette voie permet d'atteindre des masses molaires élevées. Pour former ce dimère, l'acide lactique dans un premier temps pré polymérisé en un acide poly lactique de faible masse molaire, de sorte que le milieu réactionnel ne soit pas trop visqueux afin de pouvoir évacuer l'eau formée lors de la réaction. Ce pré-polymère subit un craquage thermique à une



crystallinité. Selon Kharas et al [100], le PLA est soluble dans la dioxine, l'acétonitrile, le chloroforme et le chlorure de méthylène.

### ➤ Propriétés thermiques

Comme tout polymère thermoplastique, le poly(acide lactique) présente une température de transition vitreuse ( $T_g \sim 58^\circ\text{C}$ ) relativement élevée. À des températures supérieures à  $T_g$ , le PLA est caoutchouteux, et dans le cas contraire ( $T < T_g$ ) il devient vitreux et cassant. Comparé aux autres polymères thermoplastiques cristallins et semi-cristallins, [101] le PLA présente une température de fusion relativement faible. Chacune des températures  $T_g$  et  $T_f$  est fonction de la masse moléculaire et de la pureté optique. La température de transition vitreuse augmente avec la masse moléculaire et avec la cristallinité du PLA. En effet, le PLA constitué d'une grande quantité d'isomère L-lactide possède une température de transition vitreuse supérieure à celle de PLA riche en isomère D-lactide. Pour un PLA stéréochimiquement pur soit (D ou L), la température de fusion est pratiquement aux environs de  $180^\circ\text{C}$  et une enthalpie de 40-50 J/g. La présence de lactide (mésó) dans la structure de PLA peut faire diminuer  $T_f$  d'environ  $50^\circ\text{C}$ . Cette diminution dépend de la quantité de D-lactide incorporée dans le polymère. Cette baisse de  $T_f$  présente plusieurs implications importantes, à savoir réduction de la dégradation thermique et hydrolytique et affaiblissement de la formation de lactide. [102]

### ➤ Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA ont été étudiées par divers chercheurs. Le PLA a un module de Young élevé et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être amélioré par un mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Les propriétés mécaniques du PLA sont présentées dans ce tableau. [103]

**Tableau I- 5:** Propriétés mécaniques du PLA.

Propriétés	PLA
Module de Young (GPa)	2,5-4,5
Contrainte à la rupture (GPa)	40-60
Déformation (%)	3-6

### ➤ **Propriétés Rhéologiques**

Les propriétés rhéologiques du PLA, ont un profond effet sur la façon dont le polymère s'écoule lors de sa transformation, elle dépend de la température, la masse moléculaire et le taux de cisaillement. La PLA semi cristallins à une viscosité de cisaillement supérieure à celle du PLA amorphe [104]. La température du travail du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend de son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant. [105]

### **I.3.4 Domaine d'applications de PLA**

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

#### ➤ **Applications médicales et pharmaceutiques**

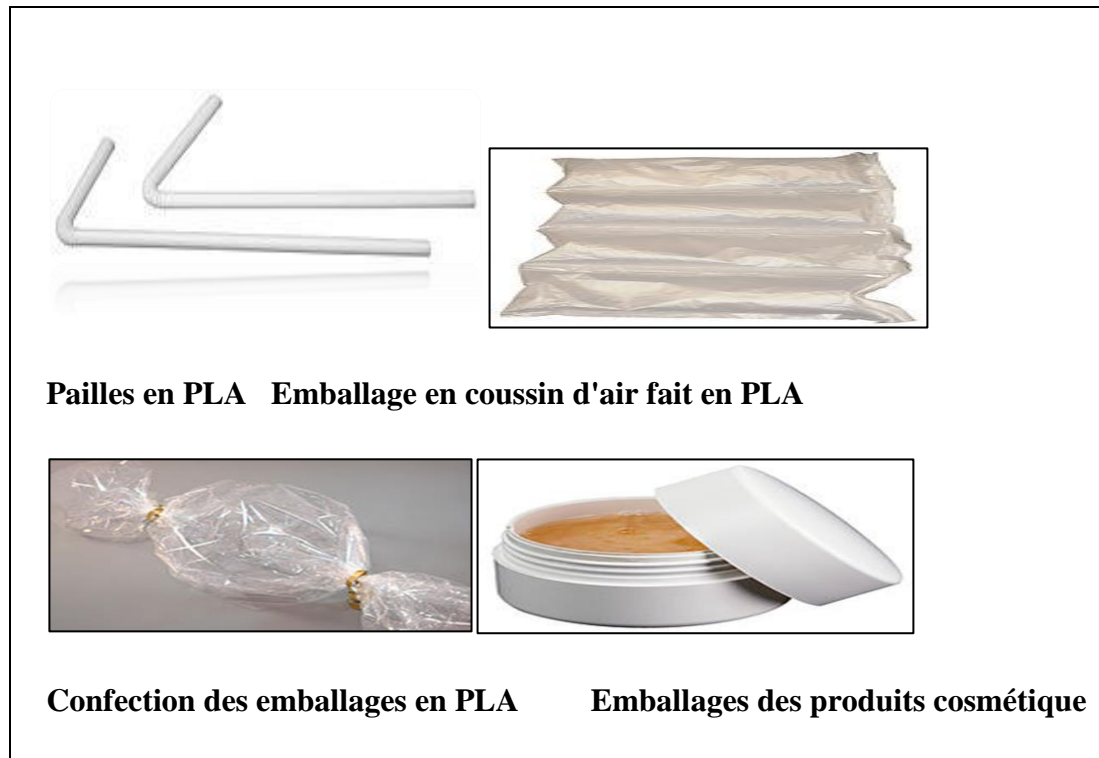
Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoélasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal. [91]

#### ➤ **Applications comme films / emballages**

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des plastiques. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films.

Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

Il y a aussi des applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un stabilisant comme du peroxyde qui réticule le polymère, améliore la stabilité à l'état fondu et diminue la fragilité. Un plastifiant peut aussi être ajouté de façon à diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à une valeur proche de la température ambiante; le film devient facilement collant. Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz. Les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour les films de PLA sont beaucoup plus mauvaises que dans le cas du PE ou PP, tandis que les propriétés barrières à l'oxygène sont meilleures. L'orientation bi-axiale, la co-extrusion et l'utilisation de différents revêtements peuvent améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau. Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qui peuvent être transformés après par thermoformage. Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage. [106]



**Figure I-10** : Quelques outils en PLA

### **I.3.5 PLA et ses nanocomposites**

Sinha Ray et col. [107-108] ont utilisé la technique de l'intercalation à l'état fondu pour la préparation des nanocomposites intercalés PLA/couches silicate. Pour la préparation du PLA nanocomposite, la montmorillonite modifiée avec l'octadécyl ammonium (C18MMT) et le PLA ont été premièrement mélangé à sec. Le mélange a été ensuite extrudé à l'état fondu utilisant une extrudeuse double vis à 190°C pour obtenir des extrudât de PLA de couleur gris claire. Des nanocomposites chargés avec de petites quantités d'o-PCL comme agent compatibilisant ont été préparé aussi afin de comprendre l'effet d'o-PCL sur la morphologie et les propriétés du PLA nanocomposite [109]. Les spectres de rayons X et les observations TEM ont montré clairement que les couches silicates de l'argile étaient intercalées, et aléatoirement distribuées dans la matrice PLA. L'incorporation d'une petite quantité d'o-PCL comme comptabilisant dans les nanocomposites a mené à un empilement parallèle meilleur des couches silicates et aussi à une floculation beaucoup plus forte à cause de l'interaction bord-bord des couches silicates. En raison de l'interaction entre les plaquettes d'argile et la matrice PLA en présence d'une quantité très petite de l'o-PCL, la force de l'interaction face face joue un rôle important dans la détermination la stabilité des particules d'argiles, et par conséquent l'amélioration des propriétés mécaniques de telles nanocomposites.



Paul et col [110] ont rapporté la préparation des nanocomposites plastifiés PLA/MMT par la technique de l'intercalation à l'état fondu. L'argile modifiée utilisée est la montmorillonite modifiée avec les cations de l'alkyl ammonium. Les analyses de diffraction des rayons X ont confirmé la formation de nanocomposites intercalés.

Pour comprendre l'effet de l'argile modifiée sur la structure et les propriétés des nanocomposites, Chang et al. [111] ont préparé des nanocomposites à base de PLA avec différents catégorie d'argile modifiée via la méthode d'intercalation en solution. Ils ont utilisé le N, N-Diméthylacetamide (DMA) pour la préparation des nanocomposites. Les tracés de rayons X indiquent la formation des nanocomposites intercalées pour tous les genres de l'argile modifiée. Les images de TEM montrent que la plupart des couches d'argiles étaient dispersées de façon homogène dans la matrice PLA, avec quelques amas ou des particules agglomérées qui ont été détectées.



*Chapitre II*

*les composites et nanocomposites*

## II.1 Généralités sur les Matériaux Composites

### Introduction

De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Ces technologies trouvent une application dans des domaines tels que l'industrie aérospatiale, la construction automobile, la fabrication d'appareils de plongée ou d'objets sportifs, ou des matériaux de construction légers, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion. Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications. Un composite est un matériau qui essaie de combiner les propriétés de ses composants (généralement une matrice polymérique et un renfort) pour permettre d'améliorer certaines caractéristiques comme la résistance à la rupture, ou la rigidité, pour des composites à usages mécaniques. Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcées de fibres de carbone, de verre, .... Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole. [112]

#### II.1.1 Historique

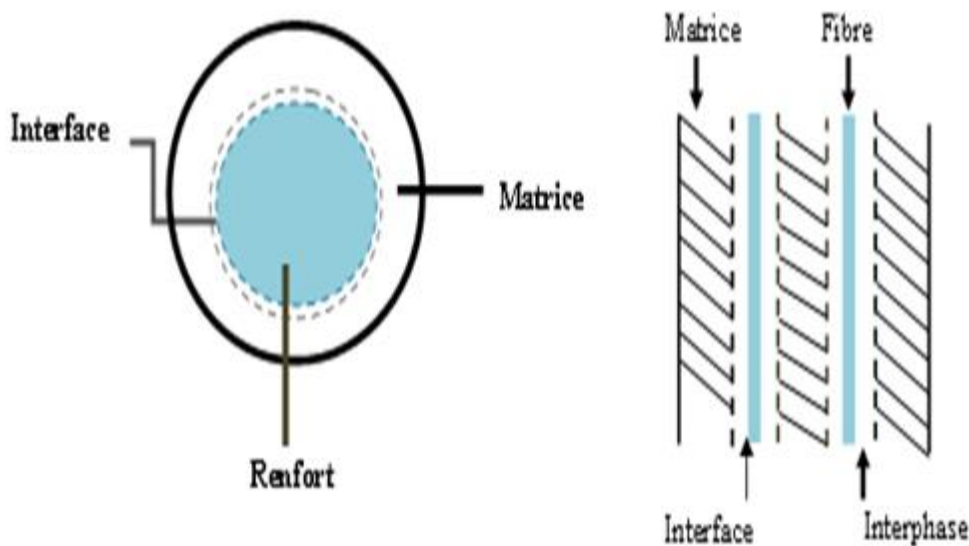
Au cours de ces dernières années, l'industrie de transformation des matériaux composites a bénéficiée d'une croissance rapide et régulière, soutenue en particulier par la diversité des applications. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites. [112]

Les matériaux composites disposant d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels, ils apportent de nombreux avantages fonctionnels comme la légèreté, résistance mécaniques et chimique, maintenance réduite facilité de mise en forme.

Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques et ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue au choc; De plus, ils offrent une meilleure isolation électrique. [113]

### II.1.2 Qu'est-ce qu'un composite ?

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, les renforts qui sont noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres (voire la Figure II-1), elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes. [114]



**Figure II-1** : Schéma d'un composite idéal. [115]

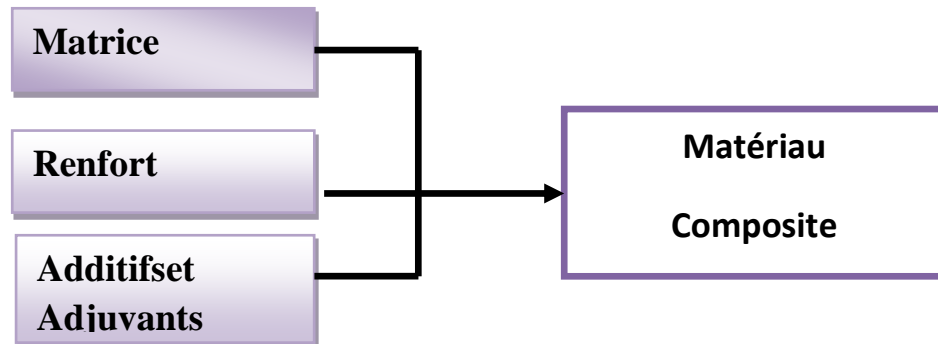
Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle (90% des volumes)
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage, Ils peuvent être utilisés au-delà de 1000°C
- les composites à matrices métalliques (CMM) qui sont utilisés jusqu'à 600°C.

Les matériaux composites disposent d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils apportent de nombreux avantages : grande résistance à la fatigue, de la chaleur et de la corrosion, insensibles aux produits chimiques comme les graisses, huiles, liquides hydrauliques, peintures, solvants, pétrole. [112]

### II.1.3 Les Principaux constituants d'un composite

Parmi les principaux constituants d'un matériau composites on trouve :



#### II.1.3.1 Matrice

Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort. Ainsi, pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques élevées, les résines doivent posséder des masses volumiques faibles. Il existe plusieurs types de résines classées en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables.[115]

##### a) Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons. Ils sont recyclables et possèdent au moins un solvant. Les thermoplastiques représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles coûts. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyle PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC, etc.).

Leur recyclabilité et leur thermo réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus.

**b) Les thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On retrouve dans cette famille les polyesters insaturés (vinyl ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc.).

**II.1.3.2 Renforts**

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques, il contribue à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Il se présente sous forme filamentaire (organique ou inorganique comme les fibres de verre, carbone, aramide et les fibres naturelles (le lin, le sisal, le jute, le chanvre, le grignon d'olive). [116]

Parmi les fibres les plus utilisées dans l'industrie on a : les Fibres de verre, Fibres de bore, Fibres de carbone, Fibres aramide (kevlar), Fibres de polyéthylène haut ténacité, Fibres naturelles. [117]

**II.1.3.3 Charges naturelles**

Les charges naturelles sont des structures biologiques, hétérogènes composées principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. [118-119]

Dans une proportion beaucoup plus faible, elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [120]. Les charges naturelles ont été longtemps utilisées dans les matériaux de construction. En effet, pendant des siècles, des mélanges de paille et de terre mouillée sont utilisés par nos ancêtres d'Afrique du nord et en Egypte pour la construction des maisons. Les charges naturelle, d'origine organique ou inorganique, leurs proportion (cellulose et hémicellulose) et de lignine varie selon l'âge des fibres naturelles (bois, jute, sisal, kénaf, ...etc). Chaque fibre se présente sous forme d'un composite multicouche dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qu'est la cellulose.

**II.2 Les nanocomposites**

Le terme nanocomposites polymères désignent la dispersion des charges nanométriques dans une matrice polymère. L'échelle nanométrique se réfère à au moins une dimension de la charge qui est de l'ordre du milliardième de mètre. Les nanoparticules peuvent avoir plusieurs natures chimiques (organiques, inorganiques ou encore hybrides) et aussi plusieurs tailles et formes : sphériques, cylindriques, bâtonnets, coniques, cubiques,

lamellaires, etc. Plusieurs types de charges ont été utilisés comme les nanotubes de carbone, le graphène, les oxydes métalliques, les nano celluloses cristallines. Les nanocomposites polymère-argile, dans lesquels les silicates en feuillets sont utilisés comme phase de renforcement de la matrice du polymère, sont aujourd'hui une des classes de matériaux hybrides parmi les plus importantes. Depuis les travaux sur la synthèse du composite de nylon-6, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour ces matériaux n'a cessé de croître. Cette attention est liée à l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières, optiques et thermiques des produits nanocomposites en comparaison avec ceux des polymères dont ils dérivent. [121]

Depuis, une vingtaine d'années, un certain nombre d'études a montré un effet barrière des nanocharges lamellaires au sein d'une matrice polymère. Cet effet est généralement attribué à un phénomène de tortuosité dû à la présence des nanocharges ; celles-ci étant considérées comme imperméables aux molécules diffusantes puisqu'il s'agit de structures cristallines. Cet effet est d'autant plus important en présence de charges de dimensions nanométriques que de charges plus conventionnelles. Plusieurs auteurs ont également mis en avant que l'affinité entre nanocharges inorganiques et matrice polymère devait être prise en compte pour que l'état de dispersion de ces nanocharges soit amélioré. [122]

### **II.2.1 Minéraux argileux**

#### **II.2.1.1 Argiles**

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. Les minéraux argileux, sont des silicates en feuillets (ou phyllosilicates) plus ou moins. [123]

### II.2.1.2 Les types de minéraux argileux

**II.2.1.2.1 Renforts de type 3D:** les trois dimensions de la charge sont de taille nanométrique. La charge se présente sous forme de sphère. Exemple : la silice souvent utilisée dans les silicones, le noir de carbone utilisé comme renfort dans les pneus. [124]

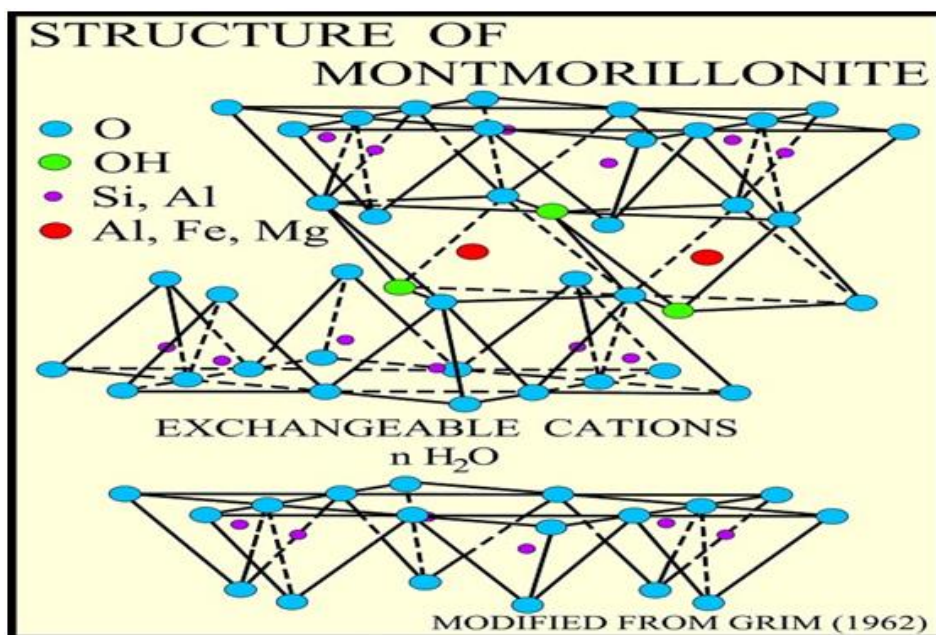
**II.2.1.2.2 Renforts de type 2D:** deux des dimensions sont de taille nanométrique. La charge se présente donc sous forme de tube (nanotubes de carbone) [125] ou sous forme de fibre (silicates aciculaires: la sépiolite).

**II.2.1.2.3 Renforts de type 1D :** une seule dimension est de l'ordre du nanomètre. La charge se présente sous forme de feuillet (feuillets de graphites ou feuillets d'argiles : la Montmorillonite [126]).

### II.2.1.3 La montmorillonite

#### II.2.1.3.1 Définition

Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Sa structure est donnée dans la Figure II-2. [127]



**Figure II-2 :** Structure de la montmorillonite. [126]

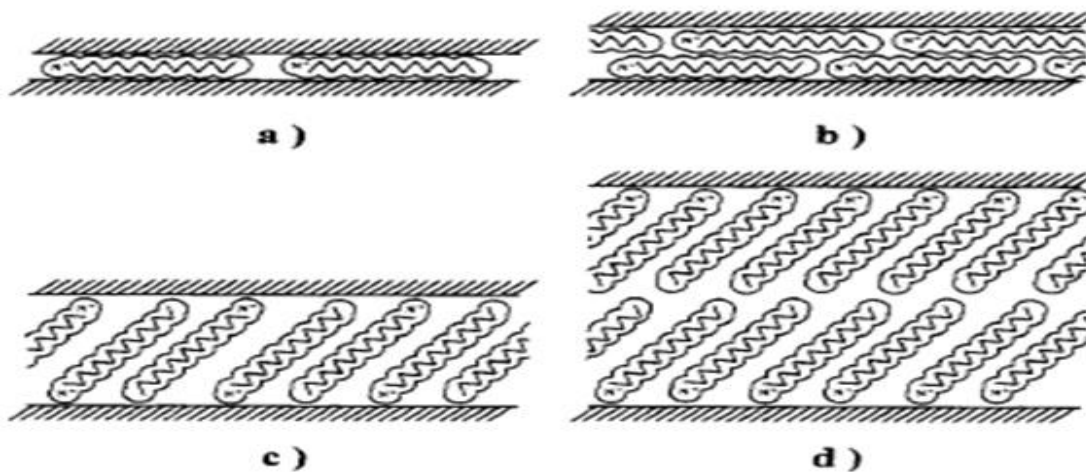


### II.2.1.3.2 Modification organophile de la montmorillonite

Différentes méthodes sont utilisées pour la modification organophile de la montmorillonite, nous exposerons ici quelques-unes.

- **Echange cationique :**

L'échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicates la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations de compensation interfoliaires ( $\text{Ca}^{+2}$ ;  $\text{Na}^{+}$ ) par des cations porteurs de chaînes alkyles ammoniums quaternaires. Cet échange se fait en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyles ammoniums au sein des galeries interfoliaires. Comme schématisé sur la figure II-3. [128] Les travaux d'Aranda et al. ont montré la possibilité d'intercaler un polymère hydrophile tel que le polyoxyde d'éthylène (POE) entre les feuillets de la montmorillonite.



**Figure II-3 :** Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicate. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo trimoléculaires, d) para ffiniques. [129]

## II.2.2 Nanocomposites

### II.2.2.1 Définition des nanocomposites

Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La nuance réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m), soit 100 à 100,000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels.

De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des nanocomposites polymère/argile se base sur les interactions interraciales entre les nanoparticules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique. Ainsi, et dans des conditions particulières, l'obtention de la structure exfoliée (la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice

polymère d'une façon individuelle), confère à ces matériaux une amélioration globale des propriétés comme la tenue au choc, la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle, les propriétés de surface en termes définition et d'aptitude à la coloration et dans certaines des propriétés mécaniques.[130]

### II.2.2.2 Morphologies des nanocomposites polymères à renfort argileux

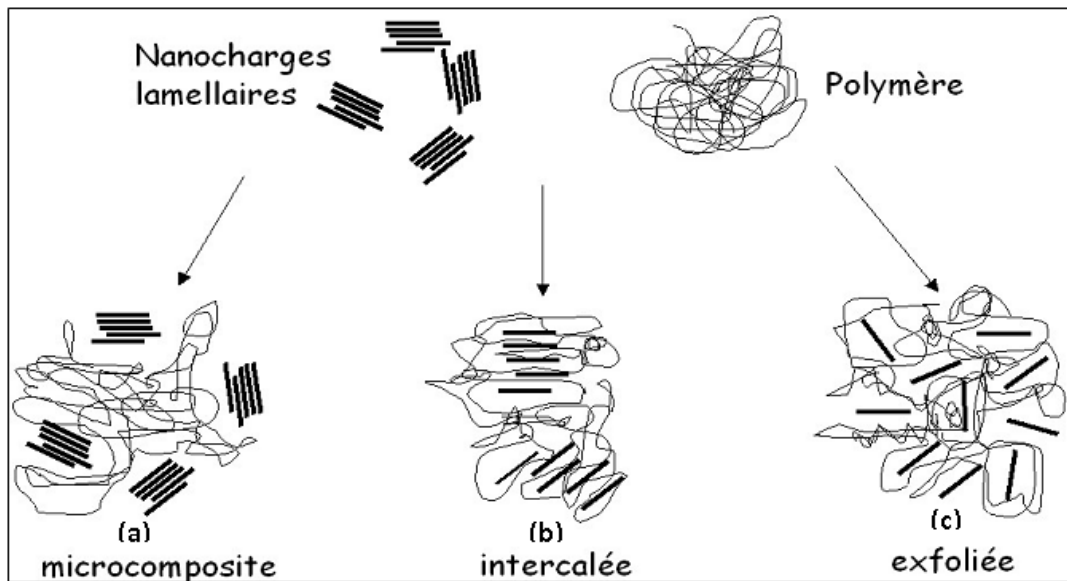
L'introduction de charge argileuse dans une matrice polymère engendre différentes morphologies. [131] Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration du nanocomposite. [132] et à la nature des interactions physico-chimiques (nature de la matrice et de la charge, du traitement de fonctionnalisation ou de modification organique). [133] En fonction de tous ces paramètres, trois types d'organisation peuvent être rencontrés dans la littérature :

#### II .2.2.2.1 Microcomposite traditionnel:

la morphologie correspond a une structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (Figure II.4.a), le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets.

**II .2.2.2.2 Nanocomposite intercalé:** dans ce système la matrice polymère pénètre a l'intérieure des galeries (Figure II.4.b). L'argile gardant néanmoins une organisation rassemblant plusieurs feuillets.

**II.2.2.2.3. Nanocomposite exfolié:** lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (Figure II.4.c). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de l'interface est concernée.



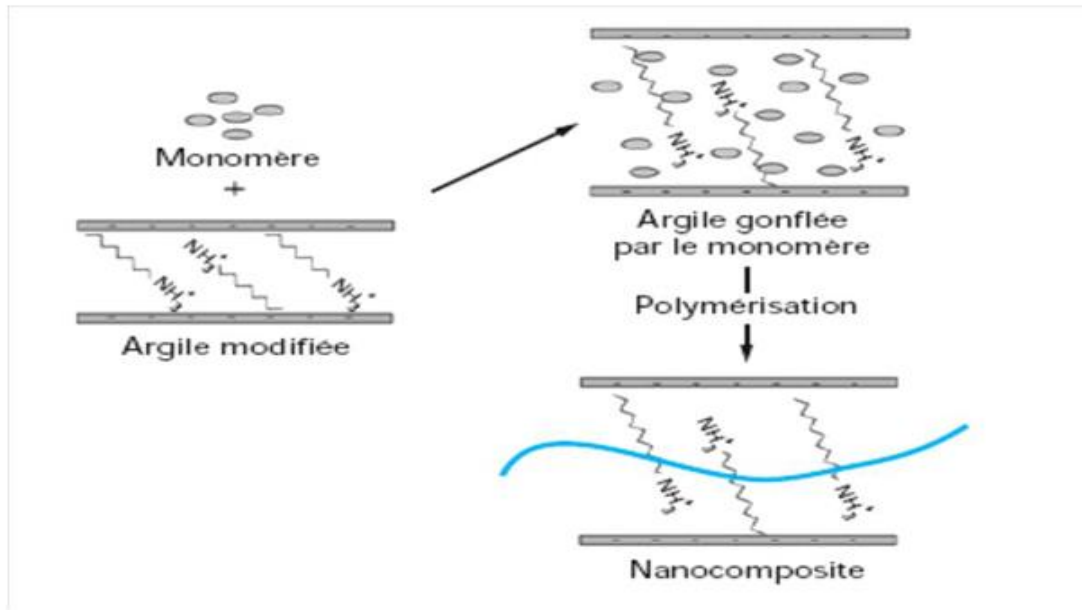
**Figure II-4** : Représentation des différentes morphologies des nanocomposites. [133]

Cependant il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite, ces morphologies peuvent coexister au sein d'une même matrice. [134]

### II.2.2.3 Méthodes de préparation des nano composite à base d'argile

#### II.2.2.3.1 Polymérisation in situ

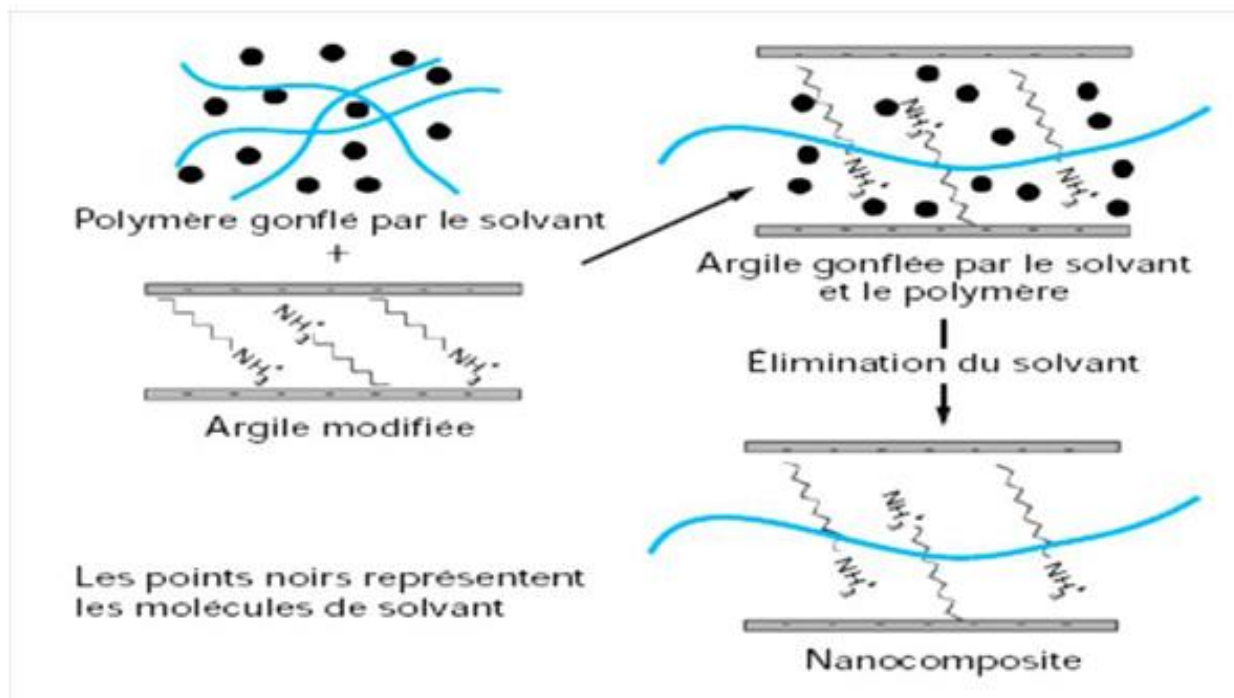
Le monomère polymérisable est d'abord intercalé dans le phyllosilicate puis une technique adéquate de polymérisation est utilisée pour induire la polymérisation du monomère. Cette méthode est très appropriée avec les polymères thermodurcissables. [135]



**Figure II-5** : Schéma d'élaboration de nanocomposite polymère/Argile par voie en solution

#### II.2.2.3.2 Dispersion en solution

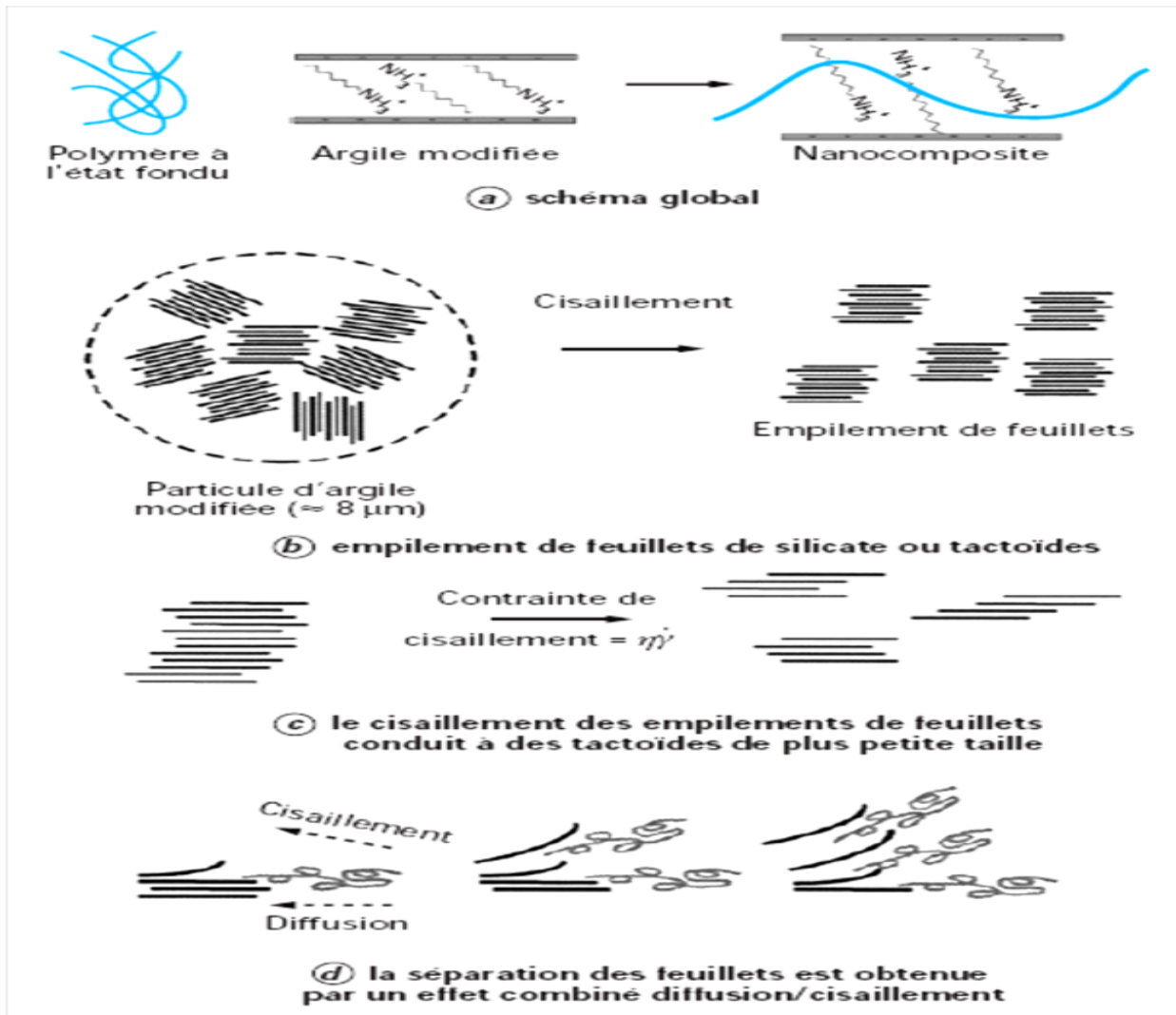
On utilise ici un solvant dans lequel le polymère et l'argile modifiée ou non sont dispersés. Les solvants couramment utilisés sont l'eau, l'acétone, le chloroforme, ou le toluène. Le polymère est alors adsorbé sur les feuillets d'élaminés de l'argile. Le solvant est ensuite évaporé pour obtenir le nanocomposite. Cette synthèse a pour étape critique, l'évaporation du solvant. [135]



**Figure II-6** : Schéma d'élaboration de nanocomposites par polymérisation en solution.

#### II.2.2.3.3 Dispersion en milieu fondu

L'argile est mélangée au polymère fondu. Le mélange est fait soit par voie mécanique, soit par extrusion ou malaxage. L'ensemble polymère fondu-argile est ensuite refroidi à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour obtenir le nanocomposite. Ce type de procédé présente un grand intérêt pour l'industrie car compatible avec les techniques industrielles d'élaboration des plastiques telles que l'extrusion ou le calandrage. [135]



**Figure II-7** : Schéma d'élaboration de nanocomposite par mélange à l'état fondu. [135]

### II.2.3 Propriétés et applications des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage. [135]

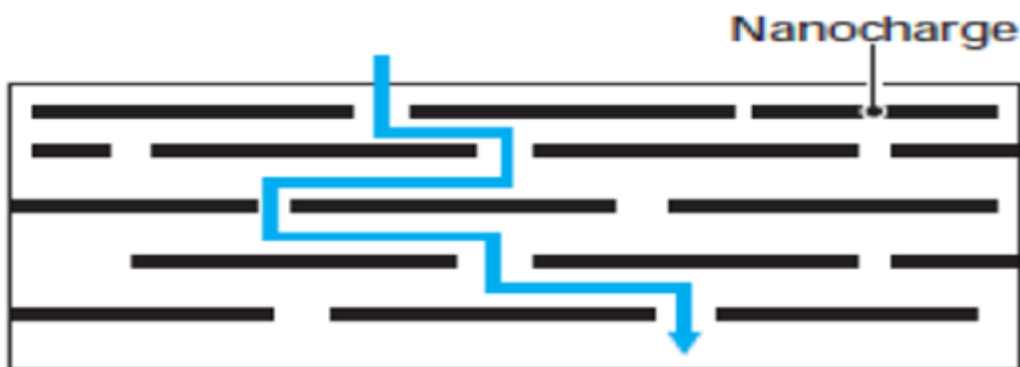
#### II.2.3.1 Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges

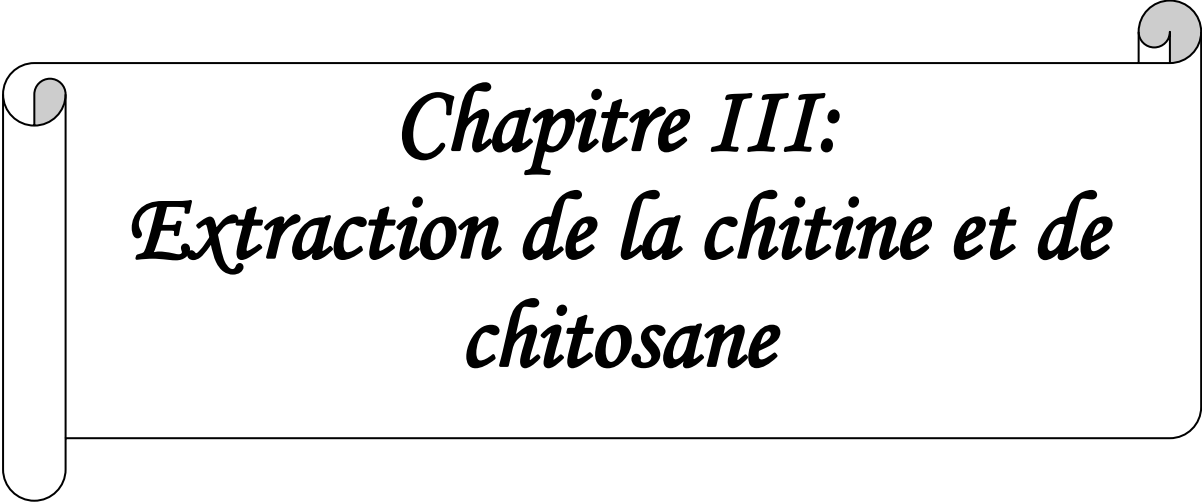
lamellaires une augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. [136]

### II.2.3.2 Propriétés barrières

Les propriétés sont liées à la longueur du chemin parcouru par des gaz diffusants. En raison du grand facteur de forme ( $L/W$ ) feuillet de la MMT, la tortuosité du chemin des gaz est fortement augmentée par rapport à la matrice non chargée. Ainsi, plus la perméabilité à la matrice ne diminue. Une autre propriété de ces nanocomposites, qui est liée aux propriétés barrières est la résistance aux solvants. [136]



**Figure II-8** : Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz.



*Chapitre III:  
Extraction de la chitine et de  
chitosane*



## Présentation des matériaux utilisés et techniques expérimentales

### Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux et les différentes techniques utilisées et les protocoles expérimentaux appliqués pour l'extraction de la chitine et du chitosane. L'extraction de la chitine est réalisée en trois étapes : 1) dépoétisation, 2) une déminéralisation et 3) l'élimination des lipides et des pigments. La chitine peut être convertie en chitosane par différents procédés : la désacétylation alcaline homogène, hétérogène ou par la désacétylation enzymatique, ou par la méthode TMC (Thermo-Mechano-Chemical). Dans ce travail nous avons procédé à la désacétylation alcaline homogène. Le produit ainsi obtenu est caractérisé par plusieurs techniques : spectroscopie infra-rouge (IR), et diffractions des rayons X, l'analyse thermogravimétrique (ATG).

### III.1 Matériaux utilisés

- Les carapaces des crevettes de types **Parapenaeus longirostris** récupérées à partir des pêcheries au niveau de la ville de Bejaia.
- Le chitosane commerciale.
- L'hydroxyde de sodium NaOH de masse molaire  $M = 40 \text{ g/mol}$
- Solution de chlorure d'hydrogène HCl  $d = 1,18$ ,  $M = 36,46 \text{ g/mol}$
- Acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99.9% en masse et de densité
- Hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ )
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ )
- viscosimètre capillaire Hubblode d'une constante  $k = 0.00334$

### III.2 Extraction de la chitine et de chitosane

#### III.2.1 Étape 1 : Prétraitement des carapaces

Les carapaces de crevettes royales ont été décortiquées et débarrassées de la chair des antennes et pattes, qui consiste en un lavage énergique afin d'éliminer les résidus organiques.

Ensuite on met les carapaces dans un bain marin de  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le produit obtenu est rincé avec l'eau distillée, puis filtré et séché dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, la masse des carapaces prétraitées est de 134,562 g.

### III.2.2 Étape 2: La déminéralisation

La déminéralisation a été réalisée, par un traitement des carapaces avec de l'acide chlorhydrique HCl. Ce traitement consiste à éliminer les éléments minéraux  $\text{CaCO}_3$ , on remarque un dégagement de  $\text{CO}_2$ , c'est une signature de l'action de l'acide sur le  $\text{CaCO}_3$ .



Ensuite on met l'échantillon dans un cristallisateur avec une concentration de 1,5 M de HCl avec un volume de 2018,43 ml avec un ratio (m/v) (1/15) et de l'eau distillée avec agitation pendant 1 heure à la température  $60^\circ\text{C}$ , le produit obtenu est rincé avec de l'eau distillée puis filtré.

### III.2.3 Étape 3 : La Déprotéinisation

Cette méthode consiste à éliminer les protéines d'après un traitement alcalin l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec un ratio de (m/v) (1/15) avec une concentration de 2M de NaOH. Le traitement consiste à immerger X ml de solution l'hydroxyde de sodium dans un cristallisateur avec une masse Y g des carapaces. Le mélange a été agité pendant 1 heure à  $60^\circ\text{C}$ , le produit ainsi obtenu est rincé avec de l'eau distillée puis filtré.

### III.2.4 Étape 4 : Décoloration et blanchissement

Les deux traitements sont suivis d'un blanchissement avec l'hypochlorite de sodium pour éliminer la couleur résiduelle. Le traitement consiste à immerger la chitine brute dans 50 ml d'hypochlorite de sodium jusqu'à l'obtention de la couleur blanche. Le produit récupéré est rincé avec l'eau distillée, puis filtré et séché dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Une masse de 26 g de chitine a été obtenue. On prélève 2 g de chitine pour servir dans l'étude de la chitine le reste sera traité pour la préparation de chitosane.

### III.2.5. La désacétylation de la chitine

Dans cette présente étude, un traitement alcalin avec le NaOH d'une concentration de 50% a été effectué dans un cristallisateur on a ajouté X ml de NaOH et Y g de la Chitine. Le mélange a été agité pendant 3h à  $100^\circ\text{C}$  est filtré le produit ainsi obtenu est étalé sur une plaque est séché pendant 24h dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$ , puis broyé pour obtenir le chitosane sous forme d'une poudre. La masse de chitosane obtenue est 12,3g. La réaction de l'obtention de chitosane à partir de la chitine peut être schématisée comme suit :

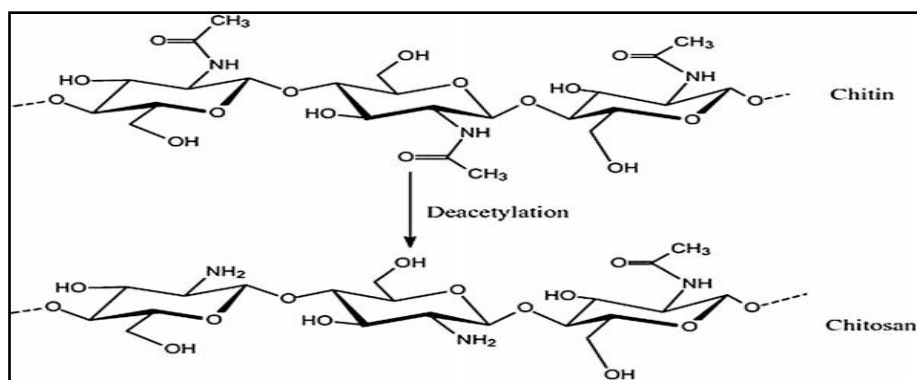


Figure III-1: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation

### III.3 Techniques de Caractérisation

#### III.3.1 Teneur en eau et en cendre

La teneur en eau des échantillons (chitin, chitosane) a été déterminée en séchant les échantillons à 60°C pendant 24 heures jusqu'à l'obtention des masses constantes. Cette méthode est inspirée de celle de **Hulleman et al. (1998)**. La teneur en eau a été calculée en utilisant l'équation:

$$\% \text{ Te} = (M_i - M_f) / M_f \times 100 \quad \rightarrow \quad (1)$$

$M_i$  et  $M_f$  sont respectivement la masse initiale et la masse finale (après séchage) des échantillons.

Le taux de cendre est déterminé en thermiquement 1g de (chitine ou chitosane) dans un four à 500°C pendant 1heure, refroidi et pesé. Le poids de la cendre est exprimé en pourcentage par rapport au poids initial. Le teneur en cendres est évalué selon la formule suivante :

$$\% \text{ Cendres} = \frac{\text{Poids du résidu}}{\text{Poids de l'échantillon sec (g)}} * 100 \quad \rightarrow \quad (2)$$

#### III.3.2 Test de solubilité

Le chitosane est une grosse molécule (1000 à 2000 kDa,) qui forme des solutions visqueuses (Kumaret al, 2004b). Le chitosane existe sous la forme d'une poudre insoluble dans l'eau. L'étude bibliographique a montré que la solution aqueuse de l'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane. Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux. La solubilité du chitosane a lieu en milieu acide dilué par protonation des groupements aminés du chitosane sous la forme  $\text{NH}^{3+}$ . Le test est réaliser en préparant des solutions de la chitine et du chitosane dans l'acide acétique de concentration 1%.

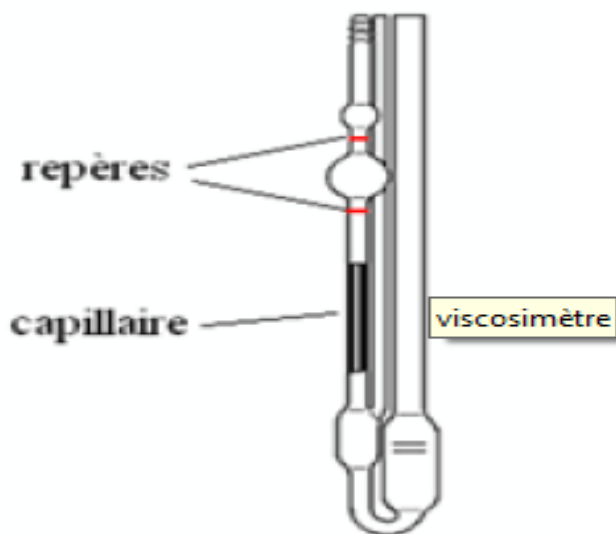
### III.3.3 Détermination de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique

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- Sakurada** :

$$[\eta] = k \bar{M}_v^a \quad \rightarrow \quad (3)$$

$\bar{M}_v$  est la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère,  $k=1,81 \cdot 10^{-3}$  (dl/g) et  $a=0,93$  sont les coefficients de Mark Houwink- Sakurada : pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M /0,2M NaCl, à 25°C **Roberts et al(1982)**.

Pour mesurer la viscosité des solutions de chitosane, un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde d'une constante de  $K= 0.00334$  a été utilisé. La mesure consiste à déterminer le temps d'écoulement,  $t$ , d'un volume déterminé de solution dans un tube capillaire vertical à une température donnée.



**Figure III-2:** Viscosimètre capillaire d'ubbelhode

### III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques, est basée sur l'absorption des rayonnements infrarouge par le matériau analysé. Elle est exploitée dans l'identification des groupements fonctionnels, Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un utile efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitement chimiques.

Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier de modèle **SHIMADZU FTIR-8400** piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est réalisée sur des mélanges de KBr-chitosane sous forme de pastilles.

- **Degré de déacétylation (DD)**

Le degré de déacétylation (DD%) représente une caractéristique essentielle de la chitine et du chitosane. Il représente la fraction d'unité glucosamine par rapport au nombre total d'unités les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge. Le degré de déacétylation de chitosane a été calculé par l'équation de **Baxter, Dillon, Taylor, Roberts, 1992; Muzzarelli, 2009**.

$$\text{DD}\% = [(A_{1655}/A_{3450}) / 1,33] * 100 \rightarrow (4)$$

### III.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches, monocristaux et chaînes de polymères).

➤ **Indice de cristallinité**

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer le taux de cristallinité des charges naturelles **Tserki et al. (2005)** [3]. Ce taux de cristallinité  $T_c$ , est déterminé d'après l'équation (5), en utilisant les intensités des raies 110 ( $I_{110} 2\theta = 20^\circ$ ), 110 ( $I_{am} 2\theta = 16^\circ$ ).

$I_{110}$  représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors qu' $I_{am}$  représente seulement la partie amorphe. Le taux de cristallinité est calculé selon la méthode empirique de Segal comme suit :

$$Tc(\%) = \frac{I_{110} - I_{am}}{I_{110}} * 100 \rightarrow (5)$$

### III.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type **INSEIS ST APT 1600**, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 1g est introduite dans un creuset en platine. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à 700°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min.

### III.4 Résultats et discussion

#### III.4.1 Extraction de la chitine

Les masses des produits obtenus après le prétraitement des carapaces, la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et le blanchissement, la désacétylation de la chitine est qui correspondent à la masse de la chitine et du chitosane sont représentées sur le tableau III-1.

**Tableau III-1:** Les résultats des extractions chimiques effectuées sur les carapaces de crevettes.

Masse des carapaces initiale $m_0$ en grammes	134,562 g
Masse de la chitine extraite après les traitements : déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et le blanchissement de 134,562 g de carapaces de crevettes.	26g
La masse de la chitosane obtenue après le traitement de désacétylation de 24g de chitine.	12g

Nous pouvons remarquer que le rendement de l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes est de l'ordre de 19,32%. Ce rendement est important, et dépend des conditions expérimentales (concentration des solutions, température et temps), Il dépend aussi des espèces de crustacés et les variations saisonnières [137].

Par ailleurs, le traitement de la chitine pour la préparation du chitosane selon la méthode donnée par **kurita et al.(2003)** est un procédé avec un rendement égal à 51,25%.

#### III.4.2 Caractérisation de la chitine et du chitosane préparés

##### III.4.2.1 Teneur en cendre

Les produits obtenus après l'extraction de la chitine et du chitosane ont été analysés pour déterminer le taux de cendre dans un four à 500°C pendant 1h. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau III- 2.

**Tableau III-2 :** Données d'analyse de teneur en cendre de chitine et du chitosane.

	Masse initiale (g)	Masse après le traitement à 500°C pendant 1h (g)	Taux de cendre %
Chitine	1	0.18	18
Chitosan	1	0.13	13

Les résultats ont montré que les taux de cendre obtenus sont faibles (18% pour la chitine et 13 % pour le chitosane) ceci montre que les traitements sur les carapaces pour éliminer les substances minérales ( $\text{CaCO}_3$ ) sont efficaces.

Le chitosane présente un taux de cendre inférieur à celui de la chitine et cela peut être attribué aux traitements chimiques supplémentaires (désacétylation) que la chitine a subi pour obtenir le chitosane.

#### III.4.2.2 Teneur en eau

La teneur en eau de l'échantillon a été déterminée en séchant l'échantillon à 60°C pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le tableau III-3 présente la teneur en eau des différents échantillons.

**Tableau III-3 :** Teneur en eau de chitine et du chitosane.

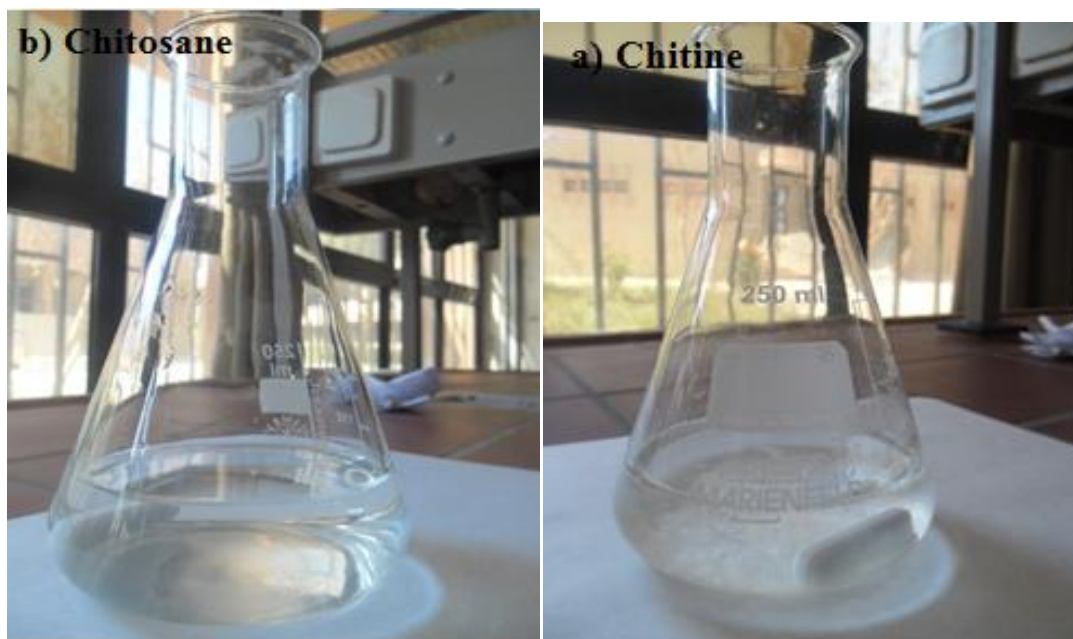
	Masse initiale (g)	Masse après le séchage à 60°C pendant 24h (g)	Teneur en eau %
Chitine	1	0.66	34
Chitosane	1	0.908	10

Les résultats montrent que la teneur en eau de la chitine est beaucoup plus élevée que celle de chitosane cela peut être attribué à la quantité d'humidité absorbée par la chitine et le chitosane. La teneur en eau peut varier selon la saison, l'hygrométrie et l'intensité de la lumière du soleil [138].

#### III.4.2.3 Test de solubilité

Les photographies prises sur de la chitine et du chitosane dans une solution acide acétique de 1% sont représentées sur la figure 3.





**Figure III-3** : Photographies prises sur de la chitine et du chitosane dans une solution AC1%.

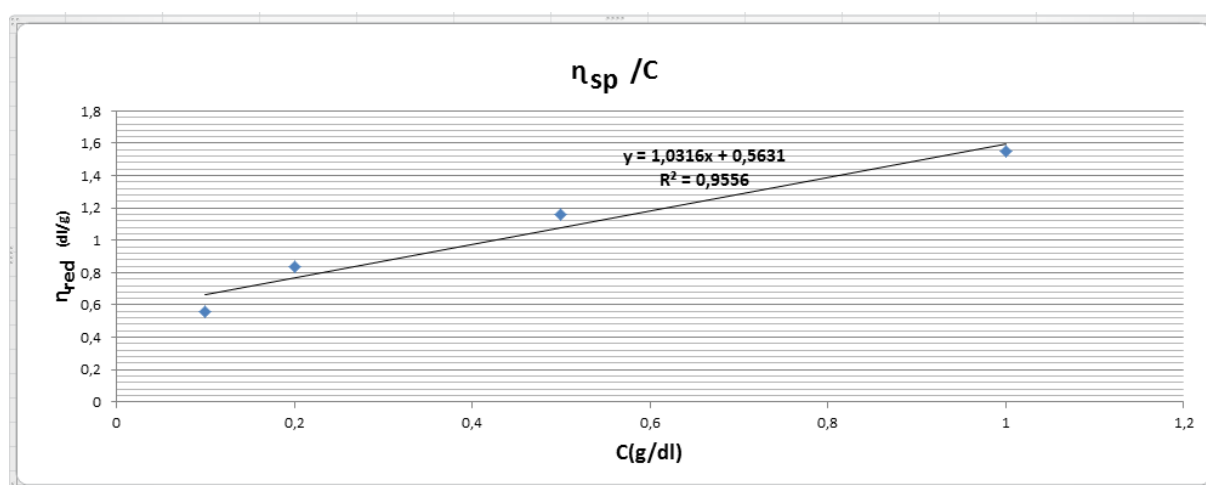
Nous pouvons clairement observer que la chitine est insoluble dans l'acide acétique, en revanche le chitosane est complètement soluble dans l'acide acétique. La chitine est insoluble dans l'acide acétique 1% car il ne peut pas être protonisé à cause de l'absence de groupement amine et /ou un faible degré de déacétylation, en revanche le chitosane est complètement soluble dans l'acide acétique 1% et cela est due au groupement amine qui se protonise. Ces observations se corroborent avec ceux des travaux [Zhanget al,2012,II,Chen et Dong, 2001].

#### III.4.2.4 Déterminer la masse moléculaire moyenne viscosimétrique

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique du chitosane a été déterminé en utilisant un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde avec une  $K=0,003$  à la température ambiante  $25^{\circ}\text{C}$ . En mesurant le temps d'écoulement des solutions de chitosane dans un mélange de solutions NaCl 0,2 M et d'acide acétique 0,1 M avec des concentrations allant de 1 à 0,1 g/dl. Les paramètres viscosimétriques en fonction de la concentration sont résumés dans le tableau III-4.

**Tableau III-4** : Les paramètres viscosimétriques en fonction de la concentration.

C (g/dl)	t <sub>0</sub>	t (S)	$\eta_{r}=(t/t_0)$	$\eta_{sp} = \eta_{r}-1$	$\eta_{red}=\eta_{sp}/c$
0,1	75	79,2	1,05	0,05	0,56
0,2	75	87,6	1,16	0,84	0,84
0,5	75	118.4	1,75	0,57	1,15
1	75	191.4	2,55	1,55	1.55

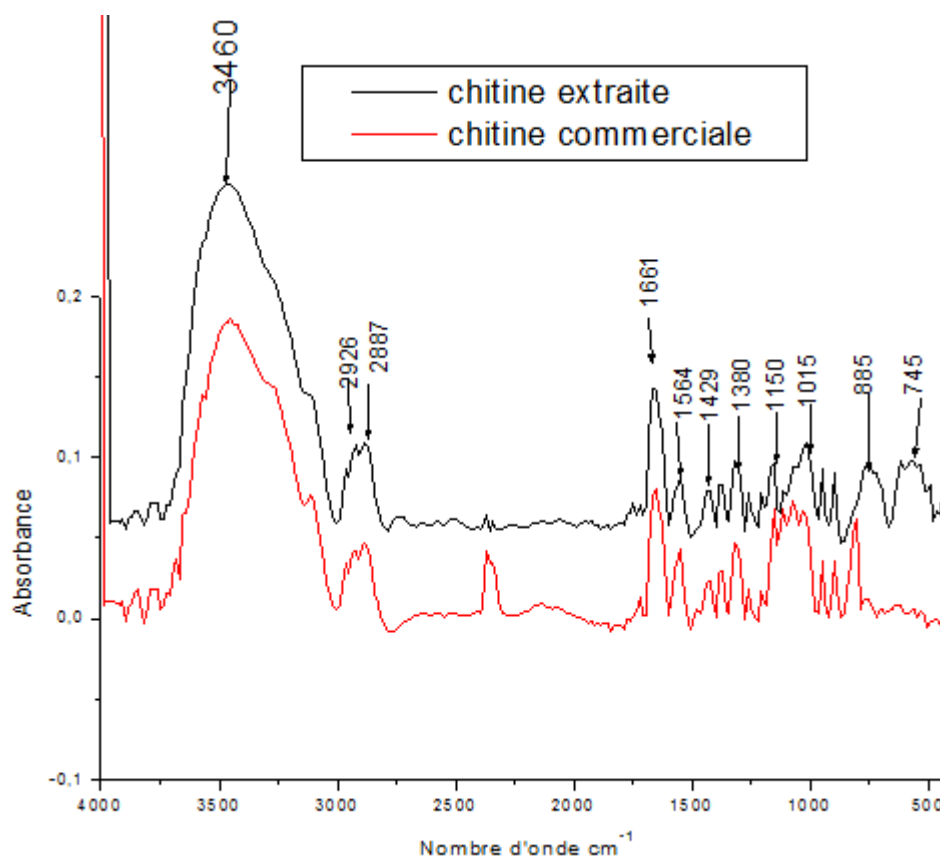
**Figure III-4** : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de chitosane.

L'extrapolation à concentration nulle de la variation de «  $\eta_{sp}$  » en fonction de «  $C$  » permet de déterminer  $[\eta_{int}]$  qui est égale à 0.563 dl/g et à partir de cette valeur et de l'équation de Mark-Houwink, on a pu calculé la masse moyenne viscosimétrique du chitosane  $\overline{Mv} = 31104$  Da.

Cette valeur de la masse trouvée est différente de celles trouvées par d'autres chercheurs [Fernandez-kim, 2004] et (No et Meyer, 1995) et la différence est due probablement à des espèces de crustacés, variations saisonnières, et les méthodes de préparation.

#### III.4.2.5 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans la chitine et du chitosane.



**Figure III-5** : Spectres FTIR de la chitine extraite et commerciale

La figure III-5 représente les spectres FTIR de la chitine extraite et de la chitine commerciale. Plusieurs remarques peuvent être émises :

Nous pouvons remarquer que les deux spectres sont identiques et enregistrent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la chitine [Pasiyappazham Ramasamy, et al .2014].

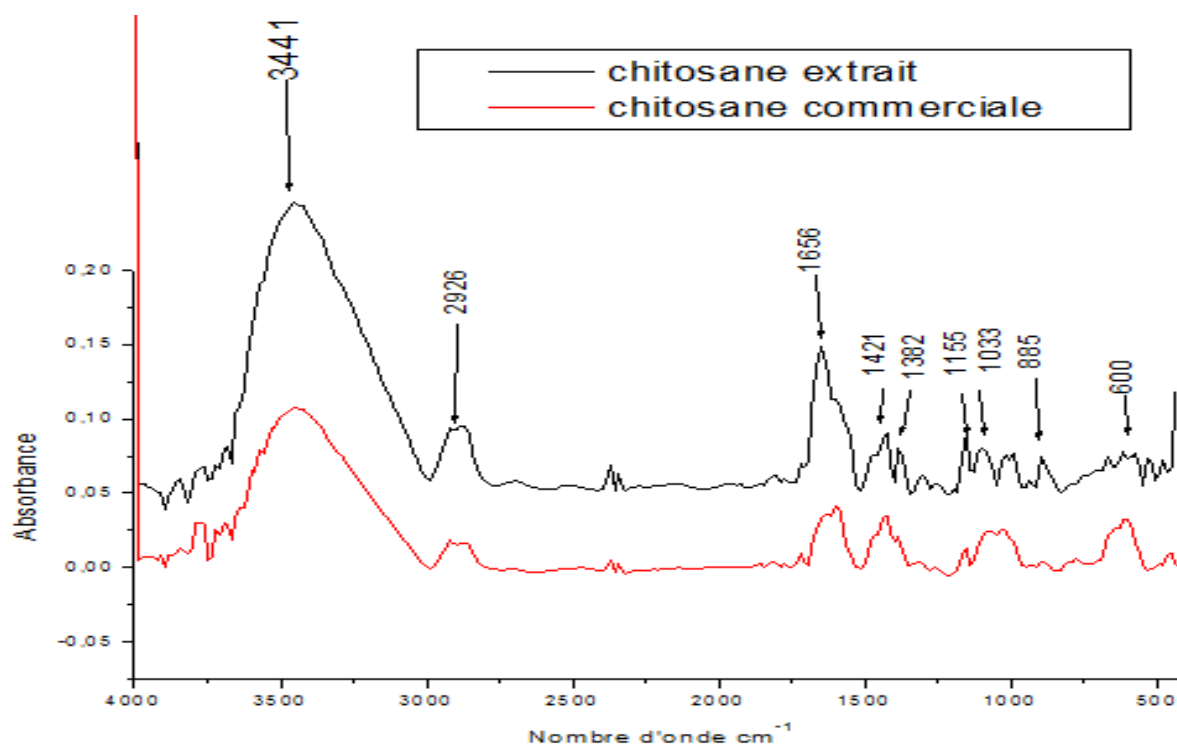
Les principales bandes qui apparaissent sont résumées sur le tableau III-5:

- Une bande d'absorption à  $3460\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au groupement hydroxyle.
- Une bande d'absorption à  $2926\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirage aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption à  $2887\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{CH}_2$ .
- Une bande d'absorption à  $1661\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'amide I et l'étirage de  $\text{C}=\text{O}$  (Duarte et al. 2002).
- Une bande d'absorption à  $1564\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirage de  $\text{N}-\text{H}$  et déformation de groupe d'amine II.(Duarte et al., 2001; Ravindra et al., 1998).
- Une bande d'absorption à  $1382\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{CH}_3$ .
- Une bande d'absorption à  $1150\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (Muzzarelli et al, 2007).

- Les bandes d'absorptions entre  $1015\text{ cm}^{-1}$  et  $745\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations squelettiques d'anneau de la chitine.

**Tableau III-5:** Les pics caractéristiques en FT-IR de la chitine extraite, chitine commerciale [139].

Bandes d'absorption IR $\text{cm}^{-1}$			Structure
chitine littérature	Chitine extraite	chitine commercial	
3450	3460	3460	OH, groupe hydroxyle
2920	2926	2926	Groupe aliphatique de C-H
2880	2887	2887	Groupe $\text{CH}_2$
1660	1661	1656	C=O du groupe amide I
1560	1564	1564	N-H du groupe amide II
1415	1429	1423	Déformation des liaisons -OH et -CH
1380	1382	1387	$\text{CH}_3$ du groupe amide
1157	1150	1154	Groupe C-O-C
1080-613	1015-745	1015-940	Vibrations squelettiques d'anneau de la chitine



**Figure III-6:** Spectres FTIR du chitosane extrait et du chitosane commerciale.

La figure III-6 représente les spectres FTIR du chitosane extrait et du chitosane commerciale. Plusieurs remarques peuvent être émises. Nous pouvons remarquer que les deux spectres sont identiques et enregistrent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques du chitosane [139;140].

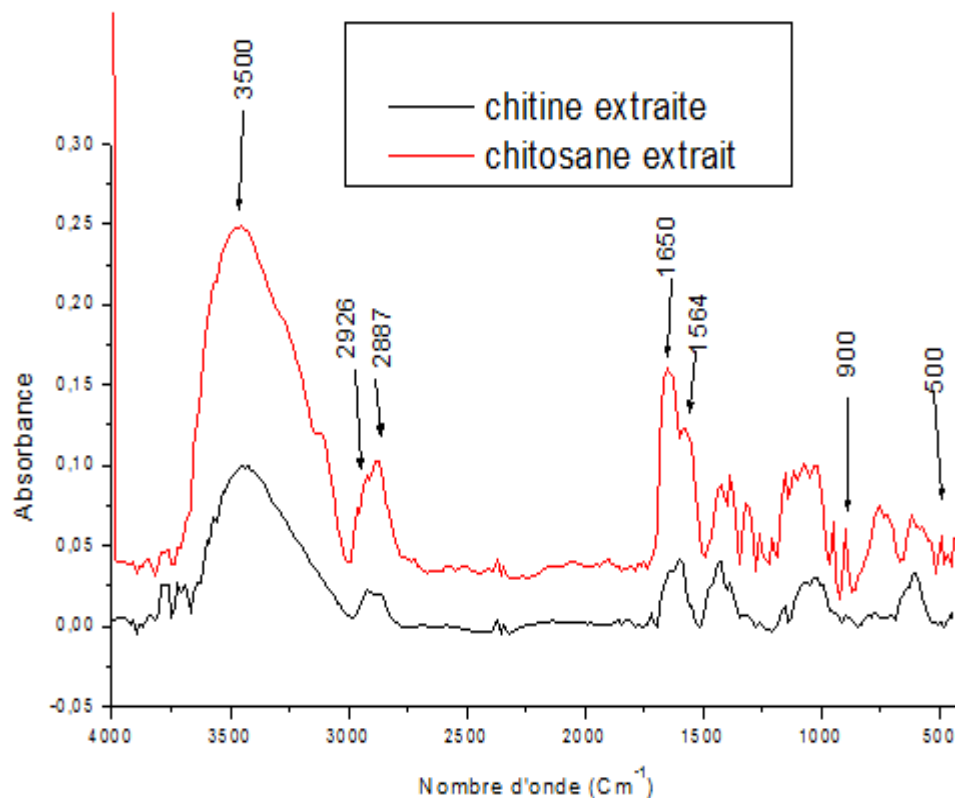
Les principales bandes qui apparaissent sont résumées sur le tableau III-6:

- Une bande d'absorption à  $3445\text{ cm}^{-1}$  correspond à vibration d'élongation des liaisons -OH et -NH.
- Une bande d'absorption à  $2926\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirage aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption à  $1656\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirage d'amide de CO.
- Une bande d'absorption à  $1546\text{ cm}^{-1}$  correspond à vibration de déformation de la liaison N-H.
- Une bande d'absorption à  $1425\text{ cm}^{-1}$  correspond à vibration de déformation des liaisons -OH et -CH.
- Une bande d'absorption à  $1382\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements C-O-H.
- Deux bandes d'absorptions à  $1155\text{ cm}^{-1}$  et  $1033\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de C-O-C.

- Les bandes d'absorptions à  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  appelée région sensible à la structure.

**Tableau III-6:** Principales bandes FT-IR du chitosane extrait et commerciale. [141; 142; 143; 144]

Bandes d'absorption FT-IR $\text{cm}^{-1}$			Attribution
chitosane littérature	chitosane extrait	chitosane commerciale	
3446	3441	3443	Vibration de longation des groupements O-H et N-H
2918	2926	2926	Vibration d'élongation de la liaison -CH
1666	1656	1656	Vibration d'élongation de la liaison -CO (amide I)
1597	1544	1546	Vibration de déformation de la liaison -NH (amide II)
1432	1421	1425	Vibration de déformation des liaisons -OH et -CH
1378	1382	1382	Vibration de déformation de liaison -CH <sub>3</sub>
1154- 1074	1155- 1033	1157-1026	Vibration d'élongation des liaisons C-O-C
500-900	600	613	Région sensible à la structure



**Figure III-7:** Spectre FTIR de la chitine et du chitosane.

La figure III-7 représente la comparaison entre le spectre FTIR de la chitine extraite et du chitosane extrait. Plusieurs remarques peuvent être émises :

- Les deux spectres montrent une large bande à 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation de -NH et -OH incluant les liaisons d'hydrogène. L'absorbance de cette bande dans le spectre du chitosane diminue en intensité et se déplace vers une fréquence plus élevée. Ceci est un signe de diminution des liaisons d'hydrogène en raison de l'état amorphe du chitosane.
- Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de -CH et -CH<sub>2</sub> à 2887  $\text{cm}^{-1}$  et 2926  $\text{cm}^{-1}$  deviennent plus faibles dans le cas du chitosane. (CAHU et al, 2012).
- L'apparition d'un seul pic à 1656  $\text{cm}^{-1}$  montre que la chitine utilisée est une  $\alpha$ -chitine (arrangement antiparallèle des macromolécules (kassai, 2008) qui reflète des liaisons intermoléculaires de faible énergie) (Grini et al. 2009). et l'absence de pics à 1550  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du chitosane montre que ce dernier est très désacétylé.

- Le spectre de la chitine montre des bandes dans la région 500-900  $\text{cm}^{-1}$  appelée région sensible à la structure. L'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane reflète le changement de la structure du polysaccharide (**Shaojieet al ., 2003**).
- L'absence de pic à 1540  $\text{cm}^{-1}$  (**selon Crini et al. (2009)** est attribué à la faible ou absence des impuretés protéiques) dans les deux spectres dénotant la grande pureté de la chitine utilisée.

❖ **Détermination de degré d'acétylation (DA) et de déacétylation (DD)**

Le degré d'acétylation et déterminer en utilisant l'équation de (**Baxter, Dillon, Taylor, Roberts, 1992; Muzzarelli, 2009**). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-7.

$$\text{DA (\%)} = (A_{1655\text{cm}^{-1}}/A_{3450\text{cm}^{-1}})*100/1,33$$

Ou

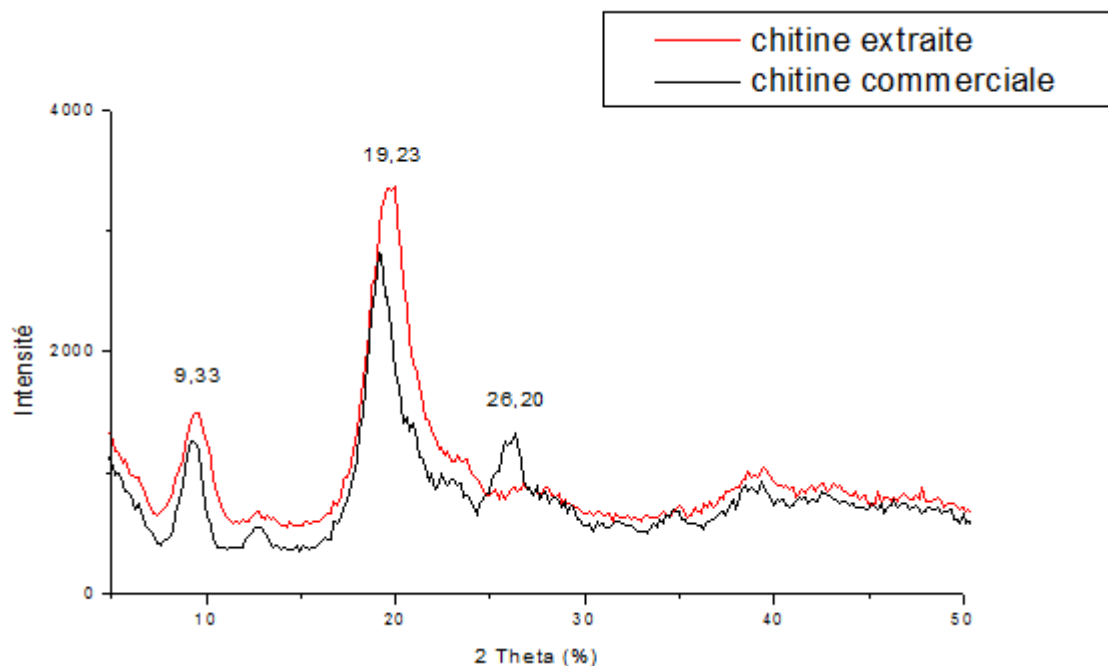
$$\text{DD (\%)} = (\%) \text{NH}_2 = [1-(A_{1655\text{cm}^{-1}}/A_{3450\text{cm}^{-1}})*1 /1,33]*100$$

**Tableau III-7** : Le degré d'acétylation(DA) et d'esacétylation (DD) de chitine et du chitosane extrait et commerciales

Echantillon	$A_{1655 \text{ cm}^{-1}}$	$A_{3450 \text{ cm}^{-1}}$	DD%	DA%
<b>Chitine extraite</b>	<b>0,11</b>	<b>0,44</b>	<b>30</b>	<b>45</b>
<b>Chitine commerciale</b>	<b>0,12</b>	<b>0,43</b>	<b>18</b>	<b>57</b>
<b>Chitosane extrait</b>	<b>0,098</b>	<b>0,54</b>	<b>82</b>	<b>18</b>
<b>Chitosane commerciale</b>	<b>0,039</b>	<b>0,29</b>	<b>50</b>	<b>25</b>

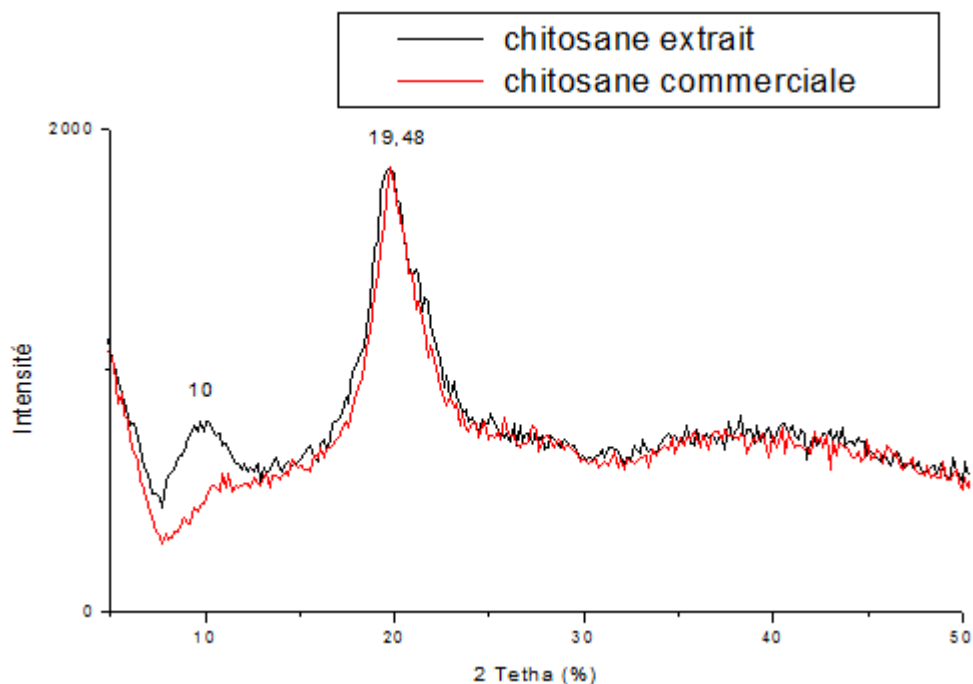


## III.4.2.6 La diffraction des rayons x (DRX)



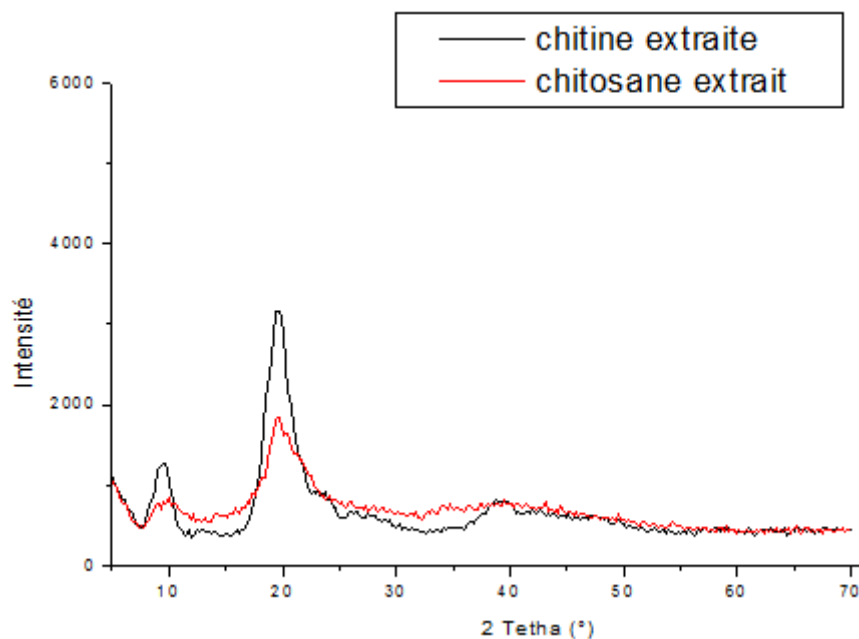
**Figure III-8** : Spectres DRX de la chitine extraite et la chitine commerciale.

La figure III-8 représente les spectres DRX de la chitine extraite et commerciale. On remarque que les spectres sont presque identiques, ils présentent trois pics dans la chitine commerciale situés à  $9,33^\circ$ ,  $19,26^\circ$ ,  $26,20^\circ$  et deux pics dans la chitine extraite situés à  $9,33^\circ$ ,  $19,23^\circ$ . Les spectres DRX de chitine commerciale et la chitine extraite se superposent, et ce constat est une confirmation de l'efficacité de l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes. Les résultats obtenus par DRX, se corroborent avec celle de **Zhang et al.2005**, autrement dit, la même structure a été obtenue.



**Figure III-9 :** Spectres DRX du chitosane extrait et du chitosane commerciale.

La figure III-9 représente les spectres DRX du chitosane extrait et commercial. On remarque que les spectres sont presque identiques ils présentent deux pics dans le chitosane commerciale et le chitosane extrait situés à  $10^\circ$ ,  $19,84^\circ$ . Les spectres DRX de chitosane commerciale et le chitosane extrait se superposent, et ce constat une confirmation de l'efficacité de l'extraction de chitosane à partir de la chitine. Le résultat obtenu par DRX, autrement dit la même structure a été obtenue par plusieurs auteurs [Yen, Yang et Mau (2009)].



**Figure III-10 :** Spectres DRX de chitine extraite et du chitosane extrait.

La figure III-10 représente les spectres DRX du chitosane extrait et chitine extraite. On observe que, la netteté des bandes est plus élevée dans les échantillons de la chitine que dans leur analogue chitosane avec une baisse sur le pourcentage de cristallinité de la chitine après la réaction de désacétylation [145].

Le modèle de XRD du chitosane montre de larges crêtes de diffraction à  $2\theta=10^\circ$  et  $21^\circ$  qui est les empreintes digitales typiques du chitosane semi-cristallin [146].

L'indice de cristallinité de la chitine et du chitosane a été calculé à partir des données de diffraction des rayons X (tableau III-8) selon l'équation (4) comme indiqué en partie expérimentale, ce qui confirme que la chitine est plus cristalline que les échantillons de chitosane.

La chitine et le chitosane commerciaux ont une cristallinité plus élevée que la chitine et chitosane préparés à partir des carapaces des crevettes car elle dépend des espèces de crustacés, variations saisonnières et les traitements chimiques. Le tableau 8 présente le taux de cristallinité des différents échantillons.

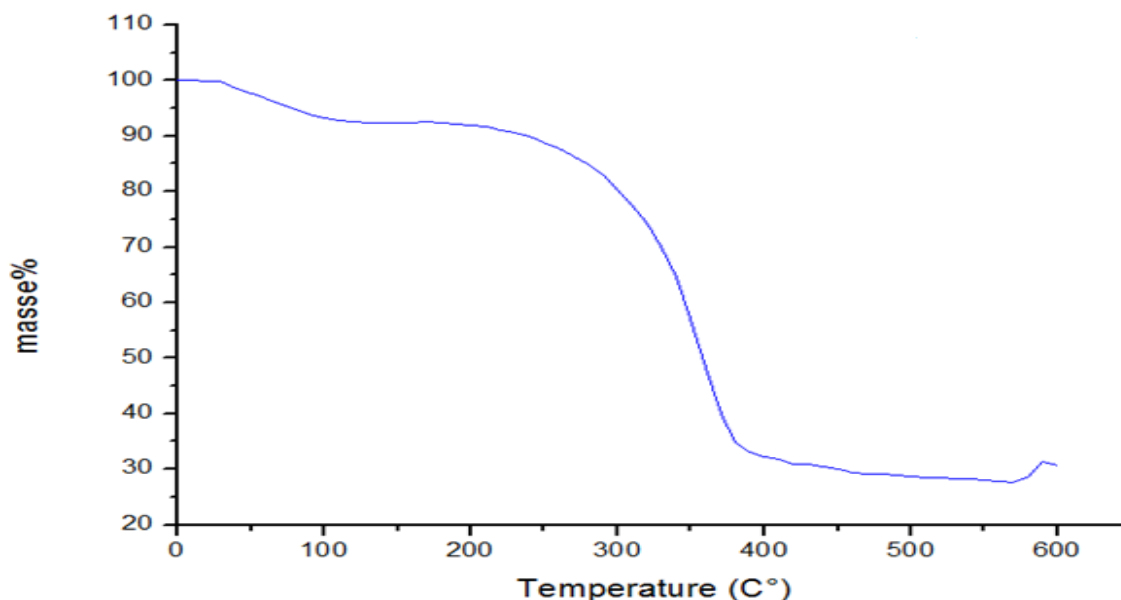
**Tableau III-8** : Valeurs de taux de cristallinité des différents échantillons.

<b>Formulations</b>	<b>Taux de cristallinité(%)</b>
Chitine extraite	71,38
Chitine commerciale	83,57
Chitosane extrait	60
Chitosane commercial	61,76

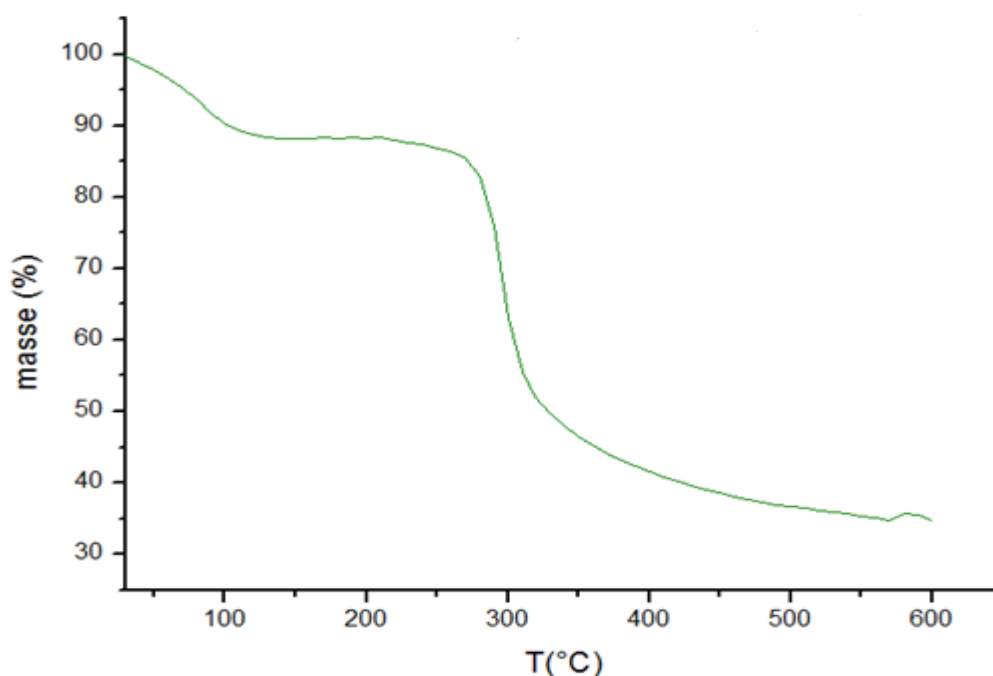
Les valeurs taux de cristallinité des matériaux préparés au laboratoire à savoir la chitine et le chitosane sont proches de celles des matériaux analogues et commerciaux. Ce résultat confirme que l'extraction de la chitine a bien eu lieu et dénote l'efficacité des traitements effectués.

#### III.4.2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'examiner la stabilité thermique de la chitine extraite et le chitosane extrait, nous avons fait appel à l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats de la perte de masse en fonction de la température sont représentés sur les thermogrammes des figures III-11 et III-12 pour chitine extraite et du chitosane extrait respectivement.

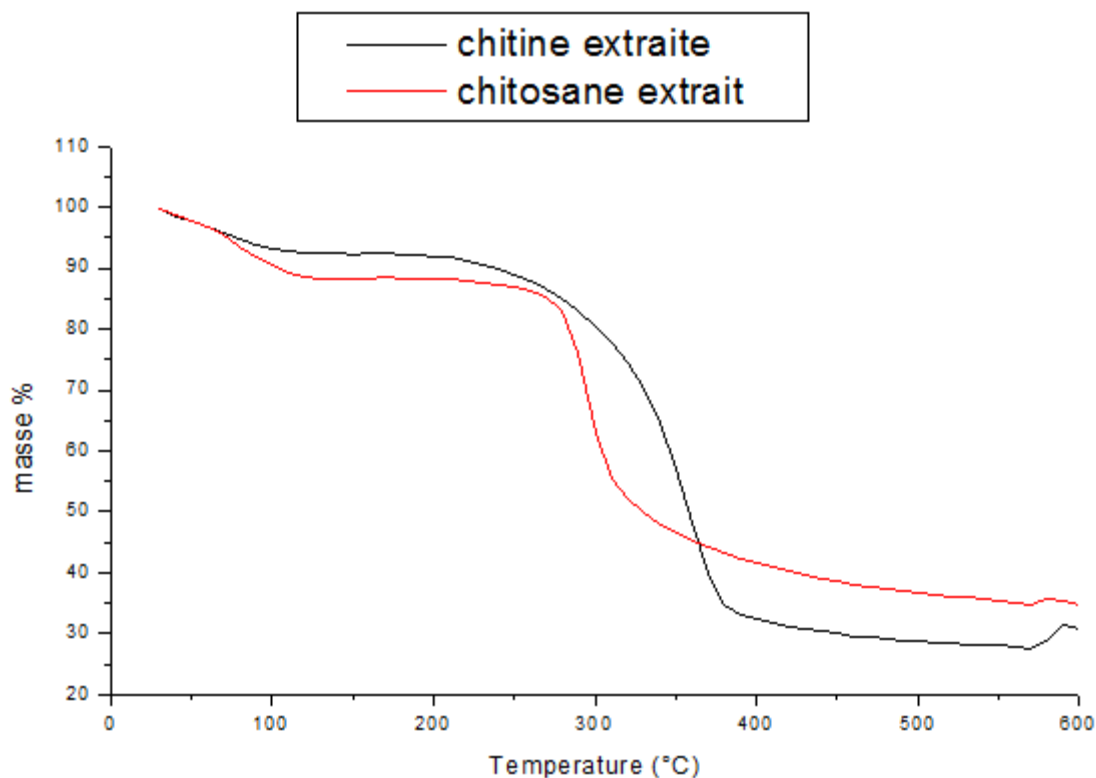
**Figure III-11** : Thermogramme ATG de la chitine extraite.

A partir de la figure III-11 qui représente le thermogramme de la chitine extraite, on remarque que le profil de dégradation thermique se produit en deux étapes : la première indique la perte d'eau contenue dans l'échantillon et apparaît dans la zone située entre 50°C-110°C et correspond à une perte de masse de 8%. Cette valeur est très proche de la teneur en eau obtenue précédemment. La seconde perte de masse (avec une grande vitesse de perte de masse) est enregistrée dans la plage de température entre 280°C-370°C correspondant à une perte de masse de 64 % peut être attribué à la dégradation de la chaîne polymère de la chitine. La perte de masse continue graduellement et lentement jusqu'à 600°C qui indique la carbonisation de chitine qui donne un résidu de 28%.



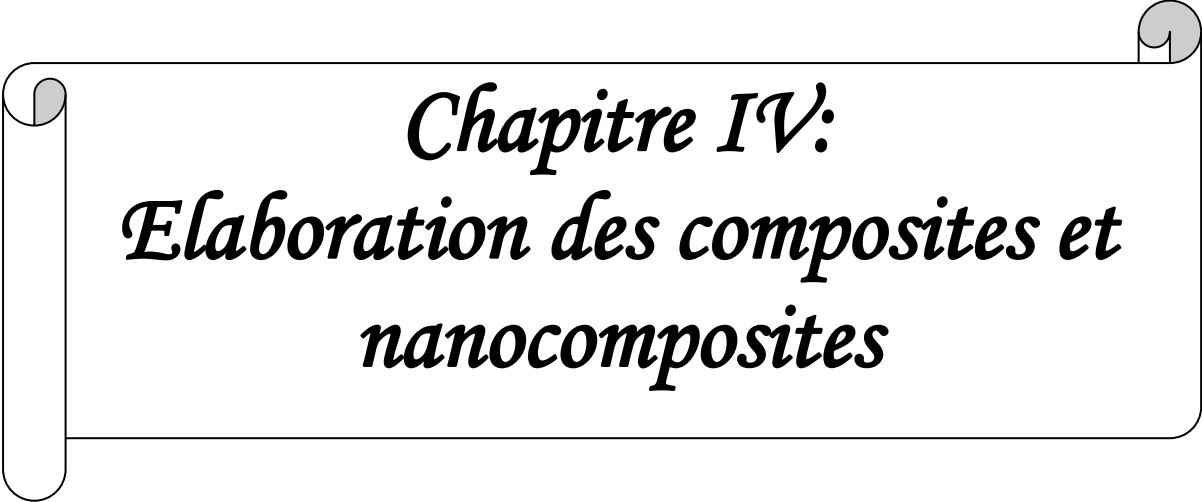
**Figure III-12:** Thermogramme ATG du chitosane extrait.

A partir de la figure III-12 qui représente le thermogramme du chitosane extrait, on remarque que le profil de dégradation thermique se produit dans deux étapes la première indique la perte d'eau contenue dans l'échantillon et apparaît dans la zone située entre 50°C-110°C et correspond à une perte de masse de 10,90%. La seconde perte de masse (avec une grande vitesse de perte de masse) est enregistrée dans la plage de température entre 250°C - 410°C correspondant à une perte de masse de 74,54% peut être attribué à la dégradation de la chaîne polymère du chitosane. La perte de masse continue graduellement et lentement jusqu'à 600°C qui indique la carbonisation du chitosane qui donne un résidu de 34,54 %.



**Figure III-13 :** Thermogrammes ATG de la chitine extraite et du chitosane extrait.

La Figure III-13 représente les courbes d'exposition ATG d'échantillons de chitine et du chitosane, le profil de dégradation thermique des échantillons se produit dans deux étapes. La première phase commence environ 50, 110°C pour la chitine et le chitosane respectivement et la seconde étape commence environ 280°C pour tous les échantillons de chitine, référence de chitosane et 251°C. La première phase est assignée à la perte de l'eau parce que les polysaccharides habituellement ont une affinité forte pour l'eau et peuvent donc être facilement hydratés. La seconde phase correspond à la décomposition thermique de la chaîne principale de la chitine et du chitosane, de la vaporisation et de l'élimination du produit volatil. La stabilité thermique de la chitine est plus grande que celle de chitosane. Ce résultat indique que la chitine existe sous la forme d'une structure stable (plus cristalline que le chitosane) [145].



*Chapitre IV:  
Elaboration des composites et  
nanocomposites*

## Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux et les différentes formulations élaborées et d'autre part les diverses techniques utilisées pour caractériser les composites ainsi que les changements induits par l'addition de la nanocharge (C30B) dans les composites PLA/CHS.

### IV.1 Matériaux utilisés

#### IV.1.1 Poly acide lactique (PLA)

Dans notre travail nous sommes intéressés à l'étude des composites et des nanocomposites à base d'une matrice en Poly acide lactique (PLA). Le choix de cette matrice est justifié par le fait que le PLA est un polymère de haut poids moléculaire, dont les propriétés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV- 1:**Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA à7000D utilisé.

Propriétés	PLA (7000D)
Indice de fluidité (2,16Kg/190°C)	10-30
Densité	1,25
Module d'Young (MPa)	3500
Intervalle de température de fusion (°C)	150
Température de dégradation (°C)	240-250
Contrainte de traction maximale (MPa)	63
Allongement à rupture % (traction)	4,5
Contrainte à rupture(MPa) (traction)	59



### IV.1.2 La Charge

Dans notre étude, la charge utilisée est le chitosane extrait, telle illustrée sur la figure suivante :



**Figure IV-1** : Photographie de la chitosane extrait.

### IV.1.3 Nanocharge (Cloisite 30B)

La Cloisite 30B est une montmorillonite naturelle et organophile qui appartient à un groupe de plusieurs types de Cloisites (6A, 15A, 20A, 10A, 25A) commercialisées par la société Southern Clay Product (Texas, USA). La différence entre ces types d'argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles, les ions ammoniums dans les Cloisites 6A, 15A, et 20A sont peu polaires, tandis que les Cloisites 10A (qui comprend un groupement benzyle), 30B (qui présente deux courts groupements de type hydroxyéthyle) sont plus polaires.

Les principales caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV-2** : Caractéristiques principales de la Cloisite 30B [147].

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Product
Échange cationique	Ammonium quaternaries, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66 - 1,98

Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	750

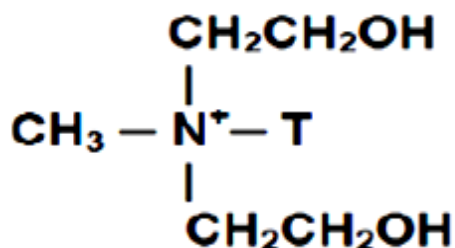


Figure IV-2: Structure de l'ion quaternaire utilisé pour préparer la Cloisite 30B [147].

## IV.2 Elaboration des composites PLA/CHS et nanocomposites PLA/CHS/C30B

### IV.2.1 Formulations

Tableau IV-3 : Compositions massiques des différentes formulations.

Formulation	Vierge	PLA/CHS		PLA/CHS/C30B			
	F <sub>0</sub> %	F <sub>1</sub> %	F <sub>2</sub> %	F <sub>3</sub> %	F <sub>4</sub> %	F <sub>5</sub> %	F <sub>6</sub> %
Produit							
PLA	100	95	90	95	95	95	95
CHS	0	5	10	4	3	2	1
C30B	0	0	0	1	2	3	4

### IV.2.2 Préparation des mélanges par extrusion

Comme étape préliminaire, le chitosane et PLA sont préalablement étuvés à 50 °C pendant 24 heures pour éliminer le maximum d'eau absorbée. Les composites sont préparés par mélange à l'état fondu dans une mini-extrudeuse au niveau du laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'université de Bejaia.

Les mélanges PLA/chitosane, contenant (95/5,90/10) en masse PLA/chitosane/C30B contenant (95/4/1,95/3/2, 95/2/3, 95/4/1) en masse sont mélangés manuellement à sec, puis introduits dans

une mini-extrudeuse à double vis à de type " 515 Micro Compounder DSM Xplore ", la longueur de la vis est de 135 mm. Cet appareil se compose d'une trémie d'alimentation de deux vis Co-rotative qui entraine la matière.



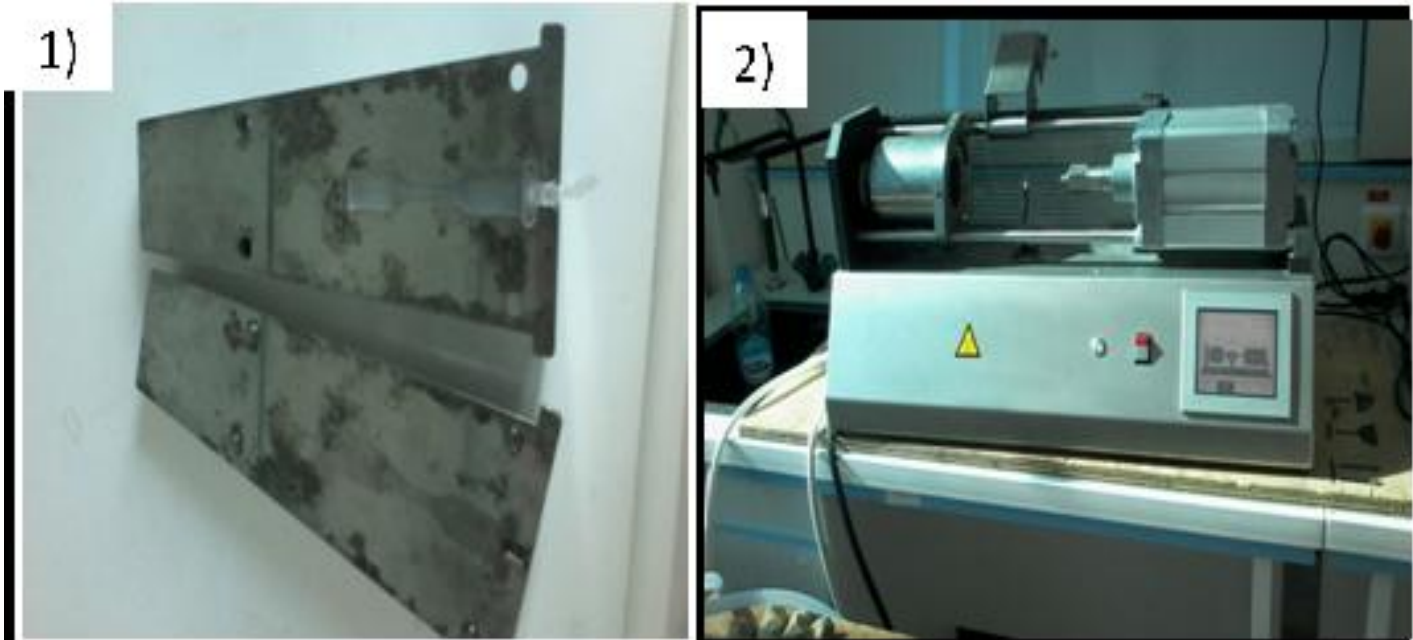
**Figure IV-3** : Photographie de la micro - extrudeuse bi-vis utilisée.

Le profil de la température a été maintenu constant à 180°C afin de permettre à la matrice de fondre, les mélanges ont été effectués avec une vitesse de rotation des vis de 80 tr/min, pendant un temps de séjour de 300 secondes pour créer suffisamment de cisaillement et permettre à l'argile de se disperser dans la matrice.

### IV.2.3 Moulage par injection

Afin de réaliser des tests mécaniques en traction, nous avons besoin de préparer des éprouvettes sans forme d'haltères. La mise en forme des échantillons après leur mise en œuvre est assurée par moulage par injection (voir figure IV-4.1). Le mélange à la sortie de l'extrudeuse est placé dans un moule carré (10cm de côté), porté à une température de 180°C.

Le mélange est ensuite injecté sous une faible pression (bar) jusqu'au remplissage complet de l'empreinte sous forme d'haltère. Après refroidissement à la température ambiante 25°C, le moule est ouvert et la pièce démoulée (voir figure IV-4.2). Une même procédure est effectuée pour obtenir des haltères en poly acide lactide et pour les composites et les nanocomposites.



**Figure IV- 4 :** (1) Vue de face de l'éprouvette dans le moule, (2) Présentation du fourreau.

### IV.3 Techniques de caractérisation

Les différents tests ont été utilisés pour caractériser les échantillons :

- ✓ Diffraction des rayons X
- ✓ Propriétés mécaniques : test de traction
- ✓ Analyse thermique différentielle (DSC)

#### IV.3.1 Caractérisation mécanique par traction

Les essais de traction sont des expériences dont le but est de déterminer l'allongement, la contrainte à la rupture et le module d'Young des matériaux. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations et de déterminer la nature du matériau (rigide ou souple). Le test de traction est réalisé sur des éprouvettes normalisées sous forme d'haltère de type "H". Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction, pilotée par un microordinateur selon la norme **Synergie RT /1000 MTS** à la température ambiante et une vitesse de déplacement **2mm/min**.

Ce test consiste à soumettre l'éprouvette à un étirement avec une vitesse constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement. Ces essais permettent de tracer une courbe dite de traction à partir de laquelle les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- La déformation élastique.

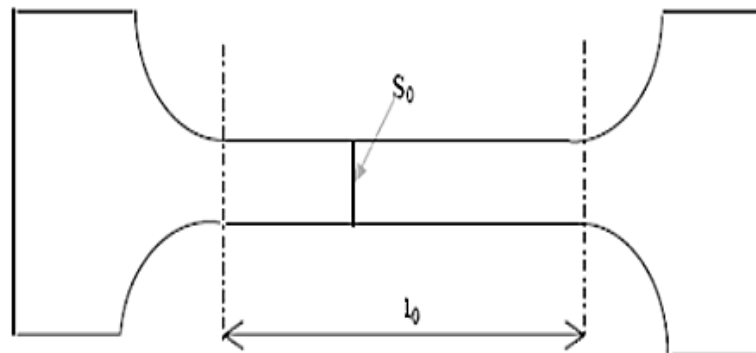
- La limite élastique «  $\sigma_c$  ».
- La déformation plastique.
- La contrainte maximale atteinte (contrainte à la rupture) notée «  $\sigma_r$  »  
Le module d'élasticité "E"
- La contrainte à la rupture est définie comme étant le rapport entre l'effort maximal "F" et la section de l'éprouvette "S"

$$\sigma_r = \frac{F}{S}$$

Le pourcentage d'allongement à la rupture est calculé par la relation suivante :

$$\epsilon_r(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

La contrainte ou tension de rupture est mesurée au point le plus haut de chaque courbe de force et l'allongement à la rupture est pris comme le pourcentage d'allongement juste avant la rupture de l'éprouvette.



**Figure IV-5:** Forme des éprouvettes utilisées pour les essais de traction.

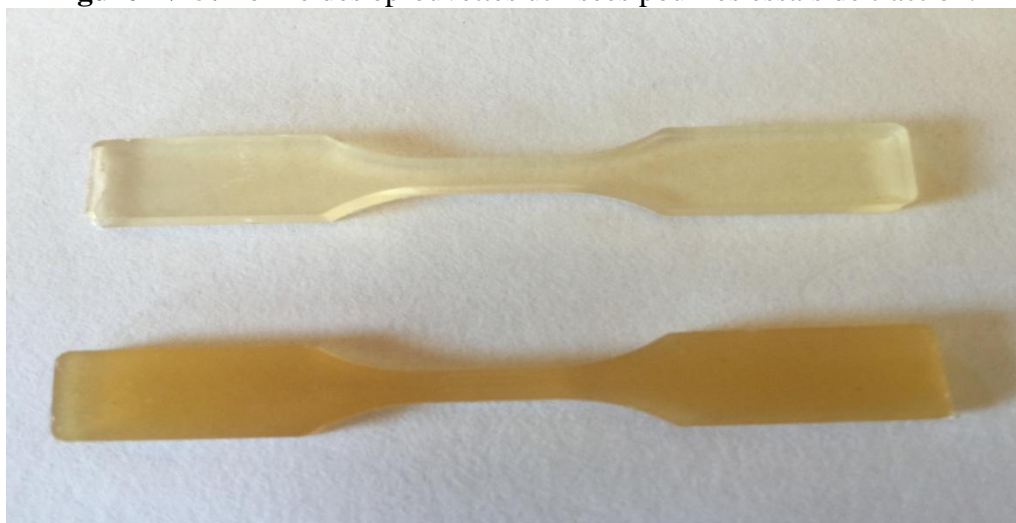


Figure IV-6 : Photographie des altères à base de : a) PLA pur, b) PLA/CHS/C30B

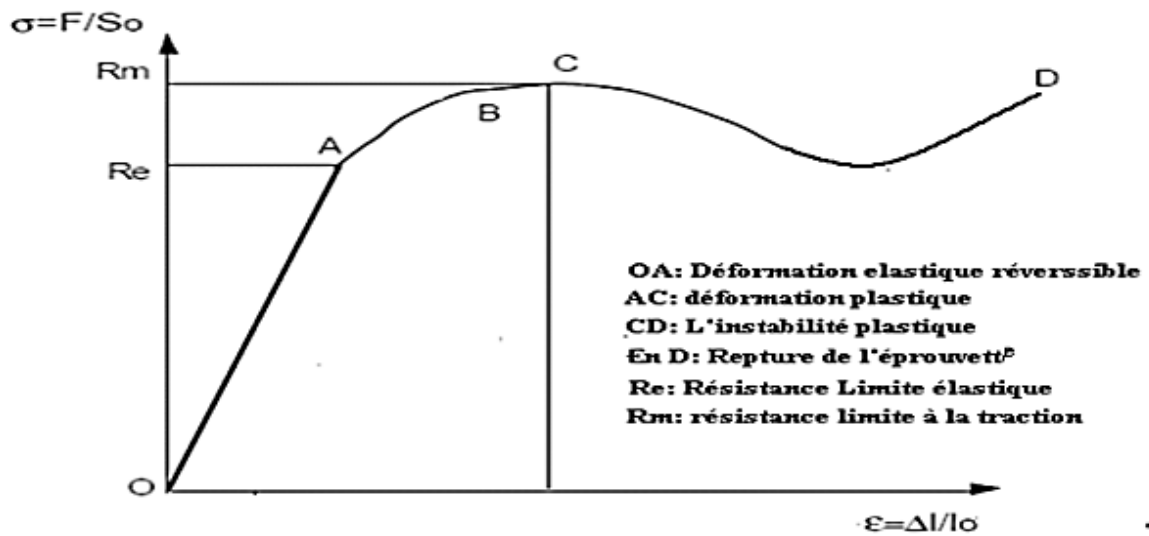


Figure IV-7: Courbe de traction.

Avec :

- $\epsilon_r$ : Allongement à la rupture
- $L_0$ : Longueur initiale de l'éprouvette
- $L$ : Longueur finale de l'éprouvette

**Le module d'élasticité:** c'est le rapport entre la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture dans le domaine élastique.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

### IV.3.2 Analyse thermique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage ou la DSC est une technique de caractérisation thermique des matériaux. C'est une technique qui permet mesurer les variations d'enthalpie qui résultent de changements d'état d'un corps soumis à une variation de température. Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur calorimètre DSC-METTLER TOLEDO-822. Les échantillons du PLA composites et nanocomposite ont été étudiées sur une gamme de température comprise entre 20 et 200 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/ min.

## IV .4 Résultats est discussion

### IV .4.1 Caractérisation des composites et nanocomposites

#### IV.4.1 Caractérisation structurale

##### IV.4.1 .1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure VI-8 représente les spectres de diffraction des Rayons-X(DRX) des composites PLA /Chitosane ainsi que le PLA et chitosane pur. Le spectre DRX de Chitosane montre l'existence de deux pics cristallins à  $2\Theta = 10^\circ$  et  $19,84^\circ$ , ce qui confirme la structure semi-cristalline de ce polysaccharide. Cependant, le spectre DRX du PLA pur est caractérisé par l'absence de pics dans le domaine  $2\Theta$  [0-  $40^\circ$ ], qu'on peut attribuer au caractère amorphe de ce polymère [80]. D'après les spectres de diffraction des Rayons -X des composites (PLA 95 % / CHS 5%) et du (PLA90% / CHS 10%) on remarque la disparition des deux pics cristallins du chitosane ce qu'indique que la cristallinité du chitosane diminue après son incorporation dans le PLA avec des faibles pourcentages massiques. Des résultats similaires ont été rapportés dans l'étude faites par C. Chen et al 2005).

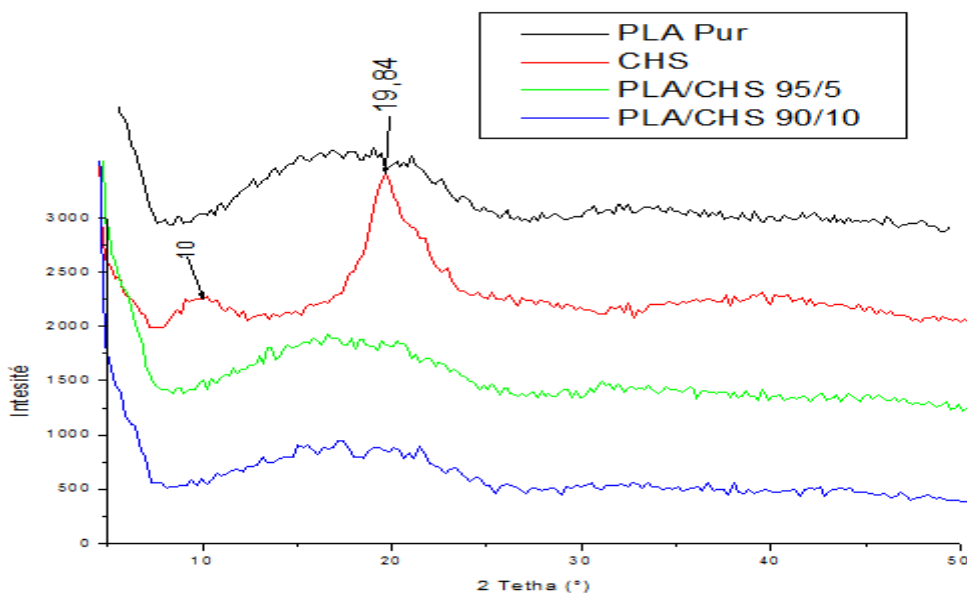


Figure IV-8 : Spectres DRX des composites PLA/ Chitosane, Chitosane et PLA purs.

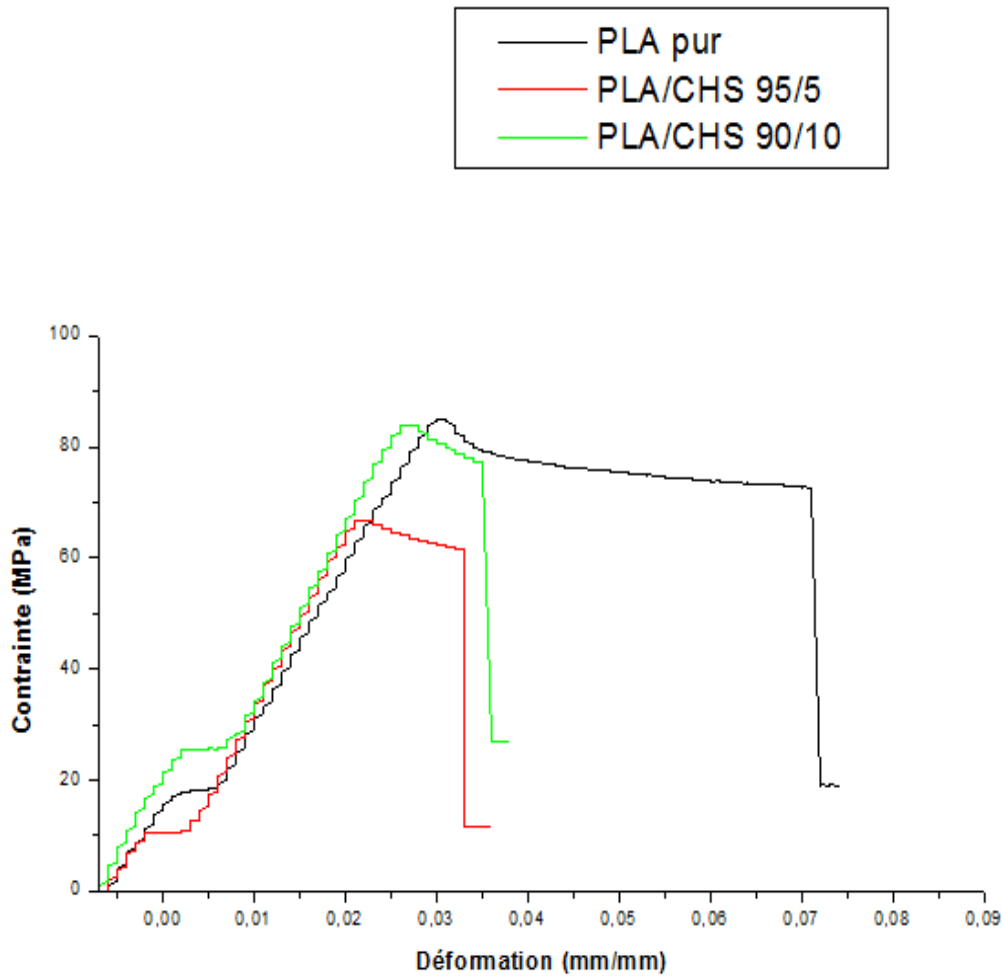


### IV.4.1.2 Propriétés mécaniques (test de traction)

#### a)- Effet de Taux de chitosane

##### IV.4.1.2.1 Résultat de test de traction

##### IV.4.1.2.1.1 Allongement à la rupture



**Figure IV-9** : Les courbes contraintes -déformation du PLA et chitosane

La figure IV-9 représente les courbes contrainte -déformation du PLA pur et celle de PLA/chitosane à 10 et à 20% massique de chitosane. L'allure des courbes est typique à celle d'un polymère thermoplastique elle présente toutes une partie linéaire qui obit à la loi de Hook et correspond à la déformation élastique du polymère, un seuil d'écoulement qui correspond au maximum de la courbe puis un plateau viscoélastique qui se termine par la rupture de l'échantillon.



L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer plusieurs caractéristiques telle que l'allongement à la rupture, la contrainte à la rupture, la contrainte seuil d'écoulement et le module du Young. Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV-4 ci-dessous.

Tableau IV-4 : Différentes caractéristiques par traction de PLA/chitosane.

Eprouvette n°	Déformation à la rupture mm/mm	Contrainte à rupture MPa	Contrainte au seuil d'écoulement MPa	Module du Young MPa
Moyenne de PLA pur	0.065	73.435	84.835	2955.513
Ecart Type de PLA pur	0.009	1.208	0.478	6.322
Moyenne de PLA95/CHS 5	0.027	73.435	57.150	3228.518
Ecart Type de PLA95/CHS 5	0.004	1.208	11.331	10.249
Moyenne de PLA 90/CHS10	0.026	69.814	72.554	3275.398
Ecart Type de PLA 90/CHS10	0.008	5.288	9.962	24.240

On peut voir clairement que l'allongement du PLA ne dépasse pas 7% et que l'introduction du chitosane dans la matrice du PLA fait diminuer l'allongement à la rupture presque de moitié.

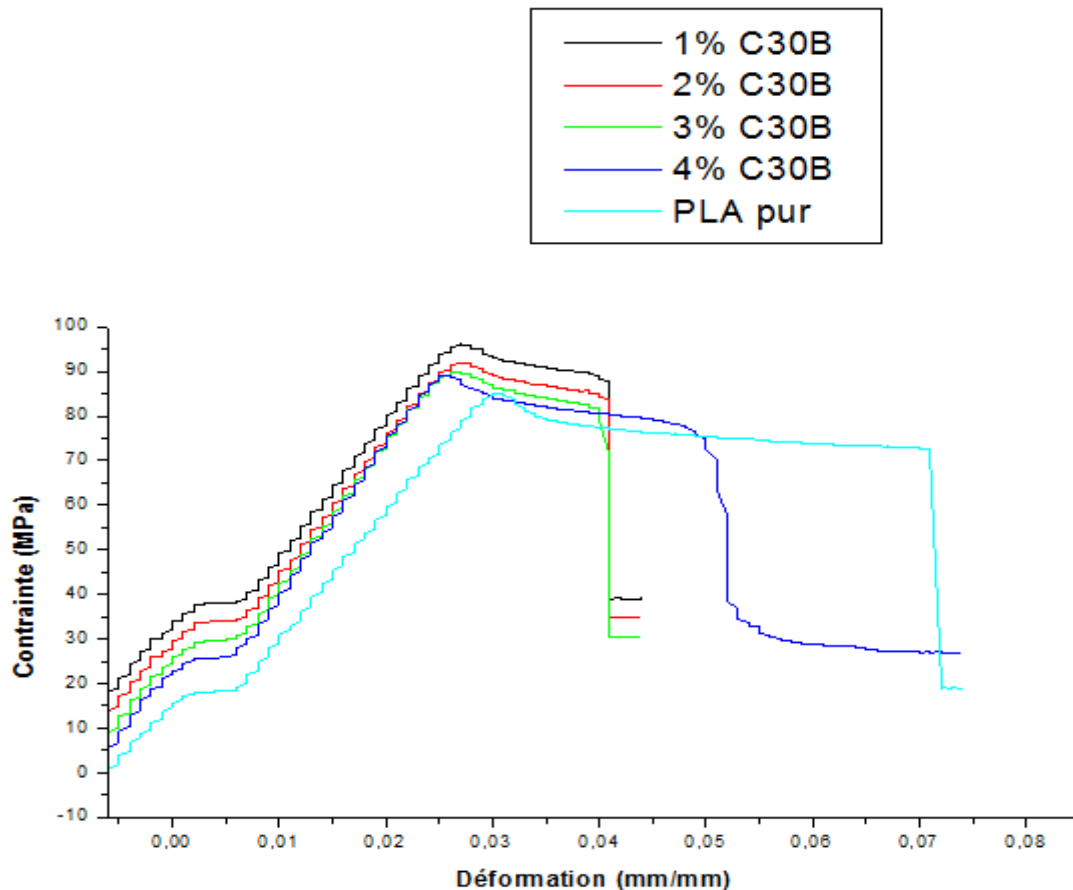
En effet, l'ajout de 5 et 10% de chitosane donne des allongements à la rupture de 3,5 et 3,7 % respectivement cette diminution est attribuée à la restriction des mouvements des chaînes MM causée par les particules de chitosane.

La même tendance a été observée pour la contrainte à la rupture. Cette dernière diminue avec l'ajout du chitosane et passe de 73 MPa pour le PLA pur à 70 MPa et 69 MPa pour le PLA chargé avec 5 et 10% de chitosane.

En revanche, le module de Young augmente avec l'ajout du chitosane et passe de 2955 MPa pour le PLA pur à 3228 MPa et 3275 MPa pour le PLA chargé avec 5 et 10 de chitosane respectivement.

Cette évolution des propriétés mécaniques (diminution de l'allongement et de la contrainte à la rupture et l'augmentation du module de Young) peut être attribuée à la capacité du chitosane à nucléer le PLA (Augmentation du taux de cristallinité).

b) Effet de l'addition de la cloisite 30B



**Figure IV-10** : Les courbes contrainte –déformation des différents échantillons PLA/CHS/C30B

L'introduction de la nanocharge cloisite 30B dans la matrice du PLA influe sur des propriétés mécaniques. La figure IV-8 représente les courbes contrainte –déformation des différents échantillons PLA pur, PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B, PLA / 3 % C30B et PLA / 4 % C30B. Plusieurs caractéristiques mécaniques peuvent être tirées de ces courbes de traction : l'allongement à la rupture, la contrainte à la rupture, la contrainte au seuil d'écoulement et le module de Young. Les valeurs enregistrées sont regroupées dans le tableau IV-5.

IV-5 : Caractéristiques mécaniques par traction des différents échantillons PLA/CHS/C30B

Eprouvette n°	Déformation à la rupture mm/mm	Contrainte à rupture MPa	Contrainte au seuil d'écoulement MPa	Module du Young MPa
Moyenne de PLA pur	0.065	73.435	84.835	2955.513
Ecart Type de PLA pur	0.009	1.208	0.478	6.322
Moyenne de PLA/CHS/C30B 1%	0.025	75.879	60.947	3241.900
Ecart Type de PLA/CHS/C30B 1%	0.002	2.949	10.202	78.270
Moyenne de PLA/CHS/C30B2%	0.046	64.589	75.874	3236.050
Ecart Type de PLA/CHS/C30B2%	0.006	4.496	2.950	90.304
Moyenne de PLA/CHS/C30B3%	0.052	72.086	82.708	3285.656
Ecart Type de PLA/CHS/C30B3%	0.013	4.278	4.674	6.655
Moyenne de PLA/CHS/C30B4%	0.042	75.516	87.437	3387.744
Ecart Type de PLA/CHS/C30B4%	0.007	10.556	8.594	98.051

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces valeurs :

- ✓ Augmentation du module de Young avec l'augmentation du taux de Cloisite ajoutée à la matrice du PLA. Le module passe de 2955 MPa pour le PLA pur à 3242 MPa.

## IV.4.1.3 Propriétés thermiques par (DSC)

Le PLA est un polymère qui a fait objet de nombreuses recherches aussi bien pour une application médicale que pour servir d'emballage. Malgré une bonne transparence et une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante. Les propriétés mécaniques et barrières du PLA peuvent être améliorées par la formulation avec des agents nucléants. Ces agents vont servir de germes à la nucléation permettant d'initier plus rapidement la cristallisation. C'est l'objet de cette étude qui consiste à ajouter le chitosane et la cloisite dans la matrice du PLA et voir l'effet de la formulation sur les propriétés thermiques.

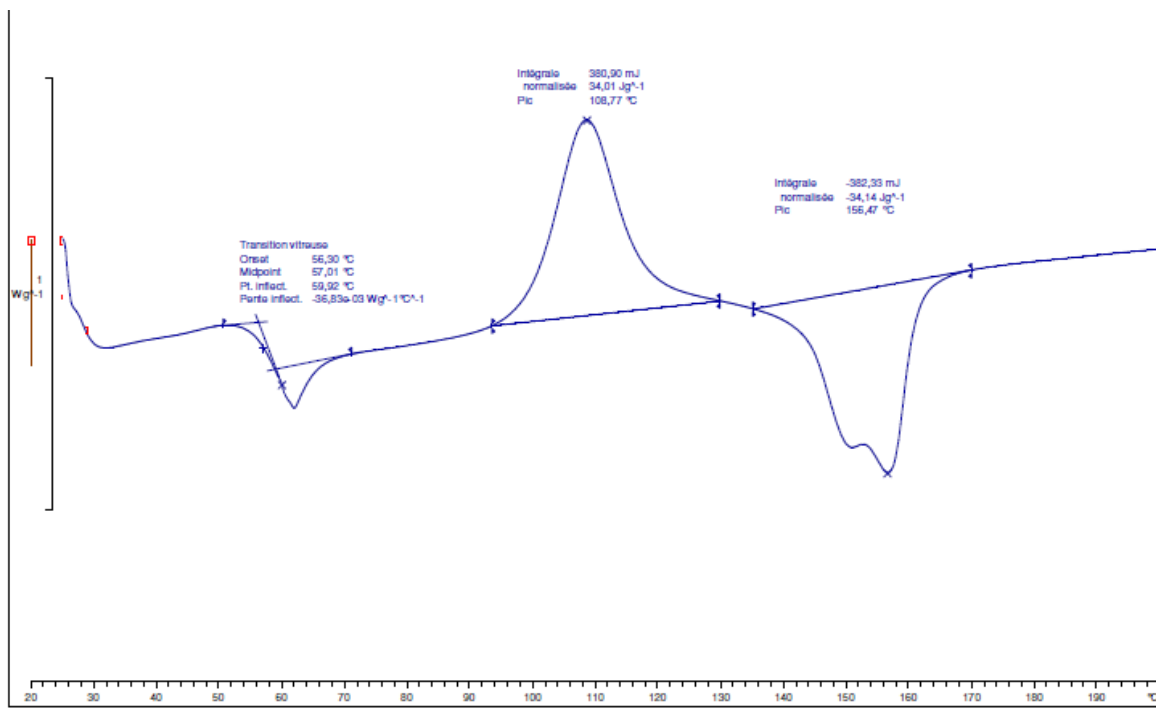


Figure IV-11: thermogramme DSC du PLA pur

La figure IV-11 : représente le thermogramme DSC du PLA pur, Trois zones importantes sont observées :

- La première est un épaulement qui correspond à la température de transition vitreuse du PLA, elle est enregistrée à 52 °C.
- La deuxième est un pic exothermique qui correspond à sa température de cristallisation  $T_c = 106,68$  °C.
- La 3<sup>ème</sup> est un pic endothermique attribué à la température de fusion enregistrée à 155,39 °C.

Nous pouvons voir clairement que l'ajout de chitosane et la cloiasite 30 influe sur la température de cristallisation, elle passe de 108 °C pour le PLA pur à 105 °C et 100 °C pour le PLA/CHS et PLA/CHS/C30B respectivement par ailleurs, le chitosane surble diminuer la  $T_g$  de 6 °C.

A la lumière de tous les résultats obtenus, plusieurs conclusions peuvent être tirées:

- ✓ la caractérisation de la chitine et le chitosane extraits à partir des carapaces de crevettes récupérés par diverses méthodes et ces les résultats ont montré que les matériaux préparés sont proches et comparables à leurs analogues commerciaux.
- ✓ Le chitosane présente une solubilité totale dans une solution d'acide acétique 1% ce qui n'est pas le cas pour la chitine.
- ✓ l'analyse thermogravimétrique ATG a montré que la stabilité thermique de la chitine est meilleure en la comparant avec celle du chitosane

Plusieurs composites et nanocomposites à base de chitosane/ PLA/Cloisite 30B par voie fondue en utilisant le procédé d'extrusion ont été préparés. Les résultats de leurs caractérisation a permis de tirer les conclusions suivantes:

- ✓ L'analyse DRX a montré que le chitosane est semi-cristallin, le PLA est amorphe et les composites (PLA/CHS) sont semblables à la structure du PLA.
- ✓ Les composites (PLA/CHS) et les nanocomposites (PLA/CHS/C30B) ont enregistré de meilleures module de Young, en revanche la contrainte et l'allongement à la rupture diminue par rapport au PLA pur.
- ✓ Les résultats préliminaires de l'analyse thermique ont montré que le chitosane et la Cloisite 30B influent sur les propriétés thermique des composites et cette voie s'avère très intéressantes pour modifier quelques insuffisantes observées dans le PLA telles que les propriétés barrières et les propriétés mécaniques.

## Perspective

- **Faire d'autre analyse pour l'élaboration des composites nanocomposites (FITR,ATG,DTG, MEB, etc )**
- **Elaboration des composites et nanocomposites avec les plastifiant (PLA/CHS/C30B) avec le glycérol**

### Bibliographie

- [1] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7),603-632, (2006).
- [2] Ravi Kumar, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46(1), 1-27,(2000).
- [3] Y.zhenyany, J.Yin, S.Yin, Y.Xie, J.Ma, X.Chen, *Polymer*, 48-6439,2007.
- [4] H.GUO., S.Packirisamy., C.Aronson., N.Gvozdic., D.Meier., *polymer*, 39-2495,l'année.
- [5] G.Thouand., P.Bauda., J.Oudot., G. Kirsch., C. Sutton., J. F.Vidalie.Laboratory evaluation of crude oil biodegradation with commercial or natural microbial inocula, *Canadian journal of microbiology* 45, 106-115, 1999.
- [6] Müller R. J., Kleeberg I., Deckwer W.D., Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents, *Journal of biotechnology* 86, 87-95, 2001.
- [7] Abd El-Rehim H. A., Hegazy El-Sayed A., Ali A. M., Rabie A. M. Synergistic effect of combining UV-sunlightesoil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 163(3), 547 -556, 2004.
- [8] Kumar G., Bristow J. F., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan, *Polymer* 41 (6), 2157-2168, 2000.
- [9] Ryachi K., Bencheikh A. Characterization of some materials applied to depollution of waste liquid, *Annales de chimie science des matériaux* 23 (1-2), 393-396, 1998.
- [10] Kawai F. Breakdown of plastics and polymers by microorganisms, *Advances in biochemical engineering/Biotechnology*, volume 52, 151-194, 1995.
- [11] Duval C., 2004. *Matières plastiques et environnement de Recyclage, Valorisation, Biodégradabilité, Ecoconception, L'usine nouvelle*, Dunodéditions, 310, 1995.
- [12] Gu J D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, *International biodeterioration , biodegradation* 52 (2), 69-91, 2003.



- [13] Edgar K. J., Buchanan C. M., Debenham J. S., Rundquist P. A., Seiler B. D., Shelton M. C., Tindall D. Advances in cellulose ester performance and application, *Progress in polymer science* 26 (9), 1605-1688, 2001.
- [14] Ishigaki T., Sugano W., Nakanishi A., Tateda M., Ike M., Fujita M. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors, *Chemosphere* 54(3), 225-233, 2004.
- [15] Shantha K. L., Harding D. R. K. Preparation and in-vitro evaluation of poly N- vinyl-2-pyrrolidone-polyethylene glycol diacrylateq-chitosan interpolymeric pH-responsive hydrogels for oral drug delivery, *International journal of pharmaceutics* 207 (1-2), p. 65-70, 2000.
- [16] Jayasekara R., Harding I., Bowater I., Christie G B Y. Lonergan G. T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films, *Polymer testing* 23 (1), 17-27, 2004.
- [17] Slater S., Glassner D., Vink E., Gerngross T. Chapitre 16-Biodegradability of Polymers: Evaluating the environmental impact of biopolymers, General aspects and special applications, *Biopolymers*, Volume 10, Volume Editor: Alexander Steinbüchel, Wiley-VCH, 473- 480, 2004.
- [18] Hiromatsu K., Yakabe Y., Katagiri K., Nishihara T., Prediction for biodegradability of chemicals by an empirical flowchart, *Chemosphere* 41 (11), p. 1749-1754. 2000.
- [19] Hiromatsu K., Yakabe Y., Katagiri K., Nishihara T. Prediction for biodegradability of chemicals by an empirical flowchart, *Chemosphere* 41 (11), 1749-1754, 2000.
- [20] Colonna P. Dossier agrobiologie, L'agriculture renouvelle l'art plastique de Les biomatériaux détrôneront-ils les plastiques ,, *Biofutur* 193, 15-18, 1999.
- [21] Shahidi F., Arachchi J. K. V., Jeon Y J. Food applications of chitin andchitosans, *Trends in Food science and Technology*, 10, 37-51, 1999.
- [22] Weber C. J. Biobased packaging materials for the food industry, *Foodstuffs Packaging Biopolymers*, 2000.
- [23] Rolland A., Mumper R. J. Chitosan related compositions and methods for delivery of nucleic acids and oligonucleotides into a cell, *United States Patent*, 6-184-037, 2001.
- [24] Felt O. Evaluation d'un polysaccharide cationique comme véhicule pour la voie ophtalmique, *Thèse de Doctorat, Université de Genève*, 1999.

- [25] Campana S. P., Signini R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina, *Póimeros :CiênciaTecnologia*, vol. 11, n°4, 169-173, 2001.
- [26] Jaouen D. Chitine, Chitosane et Dérivés. PhDThèse en pharmacie, Université d'Angers, Angers (France) 1994.
- [27] Roussy J., Vooren M V., Dempsey B A., Guibal E. Influence of chitosane characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research* 39, 3247-3258, 2005.
- [28] Rinaudo M. Chitin and chitosane: properties and applications. *Progress in Polymer Sciences*.31, 603-632, 2006.
- [29] Tolaimate A., J. Desbrieres., M. Rhazi and A. Alagui. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polym*.44, 7939-7952, 2003.
- [30] Shahidi F and Abuzaytoun R. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.* 49, 93-135, 2005.
- [31] Crini G., Badot PM. Guibal E: Chitine et Chitosane. Du polymère à l'application: Presses universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [32] F. Tiemann, *Ber.*19-49, 1886.
- [33] FI. Brach ., O. Von Fürth., *BiochemZeit.* 38-468, 1912.
- [34] K M Varum., M W Anthonsen., H. Grasdaen., O. Srnidsrmi. *Carbohydr Res.* 17-211, 1991.
- [35] K M Rudall., W. Kenchington., *BiolRev*, 49 -597, 1973.
- [36] K M Rudall. *Adv Insecf Physiol*, 1- 25, 1963.
- [37] Y. Saito., J L Putaux., T. Okano., F. Gaill., H Chanzy. *Macromolecules*, 30-3867, 1997.
- [38] J Blackwell. dans *Methods in Enzymology*, Éd. : W.A. Wood, S.T. Kellogg, Academic Press, New-York vol. 161- 435, 1988.
- [39] Hirano S., Horiuchi K. Chitin gels. *Int J Biol Macromol*, 11(4):253-254, 1989.
- [40] Rao MS., Nyein KA., Trung TS., Stevens WF: Optimum parameters for production of chitin and chitosan from squilla (*S. empusa*). *J Appl Polym Sci*, 103(6):3694-3700, 2007.

- [41] Charoenvuttitham P., Shi J., Mittal GS: Chitin extraction from black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) waste using organic acids. *Sep Sci Technol*, 41(6):1135-1153, 2007.
- [42] Al Sagheer FA., Al-Sughayer MA., Muslim S. Elsabee MZ: Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydr Polym*, 77(2):410-419, 2009.
- [43] Einbu A: Characterisation of Chitin and a Study of its Acid-Catalysed Hydrolysis. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, 2007(a)
- [44] No HK., Meyers SP: Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams. *J Agric Food Chem*, 37(3):580-583, 1989.
- [45] Synowiecki J., Al-Khateeb NA: Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 43(2):145-171, 2003.
- [46] Abdou E, Nagy K, Elsabee M: Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresour Technol*, 99(5):1359-1367, 2008.
- [47] Xu Y, Gallert C, Winter J: Chitin purification from shrimp wastes by microbial deproteination and decalcification. *Appl Microbiol Biotechnol*, 79(4):687-697, 2008.
- [48] Majeti N.V et Kumar R. A review of chitin and chitosan applications reactive et fonctionnal polymers 46,1-27, 2000.
- [49] Rinaudo M. chitin and chitosan : Properties and applications . *Progress in polymer sciences* 31,603-632, 2006.
- [50] Tharanathan R N et Kittur F S. chitin –the undisputed biomolecule of great potential . *Critical reviews in food science and nutrition* 43,61-87, 2003.
- [51] Muzzarelli, R.A.A. Chitin; Pergamon: Oxford,(1977).
- [52] Horn S J ., Sorbotten A., Synstad B., Sikorski P., Sorlie, M., Varum K.M. et Eijsink, V.G. Endo/exo mechanism and processivity of family 18 chitinases produced by *Serratia marcescens*. *The FEBS journal* 273,491-503, 2006.
- [53] Khor E et Lim L Y. Implantable applications of chitin and chitosan biomaterials 24,2339-2349, 2003.

- [54] Blair D E., Schuttelkopf A W., Shrestha B., Tokuyasu K., Withers S G., Et van Alten D M. Structure and mechanism of chitin deacetylase from the fungal pathogen *Colletotrichum destructurans*. *Biochemistry* 45, 9416-9426, 2006.
- [55] Pa J H and Yu T L. Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions. *Macromolecular Chemistry and Physics*. (202) 985-991, 2001.
- [56] Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F M., Arguelles-Monal W., Desbriares J and Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. (42) 3569-3580, 2001.
- [57] Kasaai M R., Arul J., Chin S L and Charlet G. (1999). The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (120) 201-205, 2001.
- [58] Heux L., Brugnerotto J., Desbriares J., Versali M F. and Rinaudo M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*. (1) 746-751, 2000.
- [59] Lou M M., Zhu B., Muhammad I., Li B., Xie G L., Wang Y L., Li H Y and Sun G. C. . Antibacterial activity and mechanism of action of chitosan solutions against apricot fruit rot pathogen *Burkholderia seminalis*. *Carbohydrate Research*. (346) 1294-1301, 2011.
- [60] Yun Yang B and Montgomery R. Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydrate Research*. (323) 156-162, 1999.
- [61] Nystrom B., Kjaniksen A L and Iversen C. Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*. (79) 81-103, 1999.
- [62] Roberts G A F. *Chitin chemistry*. London: Macmillan Press, 1992.
- [63] Kurita K. Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans, *Marine Biotechnology*. (8) 203-226, (2006).
- [64] Sorlier P., Denuziare A., Viton C and Domard A. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*. (2) 765-772, 2001.
- [65] Shepherd R., Reader S and Falshaw A. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate Journal*. (14) 535-542, 1997.

- [66] Vazquez-Duhalt R., Tinoco R., D'Antonio P., Topoleski L D T. and Payne G F. Enzyme conjugation to the polysaccharide chitosan: Smart biocatalysts and biocatalytic hydrogels. *Bioconjugate Chemistry*. (12) 301-306, 2001.
- [67] Thanou M and Junginger H. Pharmaceutical applications of chitosan and derivatives in: *Polysaccharide, Structural diversity and functional versatility* New York : Marcel Dekker 2ed. 661-670, 2005.
- [68] Grabovac V., Gugli D. and Bernkop-Schnurch A. Comparison of the mucoadhesive properties of various polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*. (57) 1713-1723, 2005.
- [69] Ueno H., Mori T and Fujinaga T. Topical formulations and wound healing applications of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*. (52) 105-115, 2001.
- [70] Shi C., Zhu Y., Ran X., Wang M., Su Y and Cheng T. Therapeutic Potential of Chitosan and Its Derivatives in Regenerative Medicine. *Journal of Surgical Research*. (133) 185-192, 2006.
- [71] Varum K.M., Myhr M.M., Hjerde R.J.N. and Smidsrud O. In vitro degradation rates of partially N-acetylated chitosans in human serum. *Carbohydrate Research*. (299) 99-101, 1997.
- [72] Onishi H. and Machida Y. Biodegradation and distribution of water-soluble chitosan in mice. *Biomaterials*. (20) 175-182, 1999.
- [73] Ratajska M and Boryniec S Physical and chemical aspects of biodegradation of natural polymers. *Reactive and Functional Polymers*. (38) 35-49, 1998.
- [74] Tomihata K and Ikada Y. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. *Biomaterials*. (18) 567-575, 1997.
- [75] Rao S B and Sharma C P. Use of chitosan as a biomaterial: Studies on its safety and hemostatic potential. *Journal of Biomedical Materials Research*. (34) 21-28, 1997.
- [76] Muzzarelli R. A. A., Muzzarelli C., Tarsi R., Miliani M., Gabbanelli F and Cartolari M. Fungistatic activity of modified chitosans against *Saprolegnia parasitica*. *Biomacromolecules*. (2) 165-169, 2001.
- [77] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. (97) 1061-1085, 2006.
- [78] Muzzarelli R. A. A. Chitosan-based dietary foods. *Carbohydrate polymers*. (29) 309-316, 1996.
- [79] Agullo E., Rodriguez M.S., Ramos V and Albertengo L. Present and future role of chitin and chitosan in food. *Macromolecular Bioscience*. (3) 521-530, 2003.

- [80] Oszmianski J. and Wojdylo A. Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. *European Food Research and Technology*. (224) 755-762, 2007.
- [81] Konovalova I.N., Novikov V.Y., Stepanova N.V and Reut K.V. Recovery of lipids from aqueous dispersions with chitosan solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. (77)254-259, 2004.
- [82] Speiciene V., Guilmineau F., Kulozik U and Leskauskaite D. The effect of chitosan on the properties of emulsions stabilized by whey proteins. *Food Chemistry*. (102) 1048-1054, 2007.
- [83] Mao L.C. and Wu T. Gelling properties and lipid oxidation of kamaboko gels from grass carp (*Ctenopharyngodonidellus*) influenced by chitosan. *Journal of Food Engineering*. (82) 128-134, 2007.
- [84] Chen H.T., Kumar G., Harris M.T., Smith P.J. and Payne G.F. Enzymatic grafting of hexyloxyphenol onto chitosan to alter surface and rheological properties. *Biotechnology and Bioengineering*. (70) 564-573, 2000. Chirkov S.N. The antiviral activity of chitosan, 2002.
- [85] Wu L.Q., Embree H.D., Balgley B.M., Smith P.J. and Payne G.F. Utilizing renewable resources to create functional polymers: Chitosan-based, 2002.
- [86] S. S. Ray, M. Bousmina, *Progress in Materials Science*, vol. 50, 962-1079, (2005).
- [87] G.B. Kharas, F. Sanchez-Riera, D.K. Severson, *Polymers of lactic acid in PLASTICS from microbes*, D.P. Mobley, ed., Hanser Publishers, Munich, p.93-258. 1994
- [88] Xu, S. A., Zhu, L., Xie, J.W., Jiang, M. Melt rheology of compatibilized polystyrene/Low density polyethylene blends. *Polymer International*, 48(11), 1113-1120. (1999)
- [89] M.S. Lindblad, Y. Liu, A. C. Albertsson, E. Ranucci., S. Karlsson, *Polymers from renewable sources*, *Adv. Polym. Sci.*, 157: 139-61, (2002)
- [90] W. M. Choi, T. W. Kim, O. O. Park, Y. K. Chang, J.W. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, 525-529, (2003).
- [91] S. Dimitriu, *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility*, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, (1998)
- [92] J. Lunt. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, 59: 149-52, (1998).

- [93] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, 1646-1655, (2009).
- [94] R. E. Drumright., Gruber P.R., *Poly(lactic acid) technology*, *Adv. Mater.*, 23: 1841–1846, (2000).
- [95] B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, *Poly(lactide) fiber: an overview*, *Prog. Poly. Sci.* 32, 455-482, 2007.
- [96] X. Zhang; D. A. Macdonald, M. Goosen, K. B. Macauley: *Mechanism of lactide polymerization in presence of stannous octoate: the effect of hydroxyl and carboxyl substances'* *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* 32(15):2965-70, (1994).
- [97] S. S. Ray and M. Bousmina, *Prog. Mater. Sci.* 50(2005), p.962. View record in Scopus. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai and T. Ogihara, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. P.* 35, (1997).
- [98] H. Tsuji, Y. Ikada, *Crystallization from the melt of poly(acid)s with the different optical activities and their blends*, *Macromol. Chem. Phys.* 197, 3483-3499, 1996,
- [99] D. R. Witzke. Ph.D. thesis, Michigan State University, East Lansing, MI 1997, p.389.
- [100] G. B. Kharas, F. Sanchez-Riera, D. K. Severson, *Polymers of lactic acid in: plastics from microbes*, D. P. Mobley, ed., Hanser Publishers, Munich, p.93-258. 1994
- [101] K. Enomoto, M. Ajoka, A. Yamaguchi, *Brevet US*, 5, 310, 865, 1994.
- [102] Bastioli. *Handbook of biodegradable polymers*. Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom (2005)
- [103] R. E. P. Drumright, Gruber and D. E. Henton, *Poly(lactic acid) technology*, *Adv. Mat.* 12, 1841-1846. 2000
- [104] D. H. Cohn, Younes and G. Marom, *Amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers*, *Polymer*; 1987, 28, 2018-2002.
- [105] S. Roubigot, et al. *Investigation of nanodispersion in polystyrene-montmorillonite nanocomposites by solid-state NMR*, *Journal of Polym. Sci.* 41, 3188-3213. 2003
- [106] H. G., Fritz, T., Seidenstücker, UBölz, M. Juza, *Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials*, Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart, (1994)
- [107] R. S. Sinha, K. Okamoto, K. Yamada, *Novel porous ceramic material via burning of poly(lactide)/layered silicate nanocomposite*, *Nano. Lett.*, 2: 423–426, (2002)

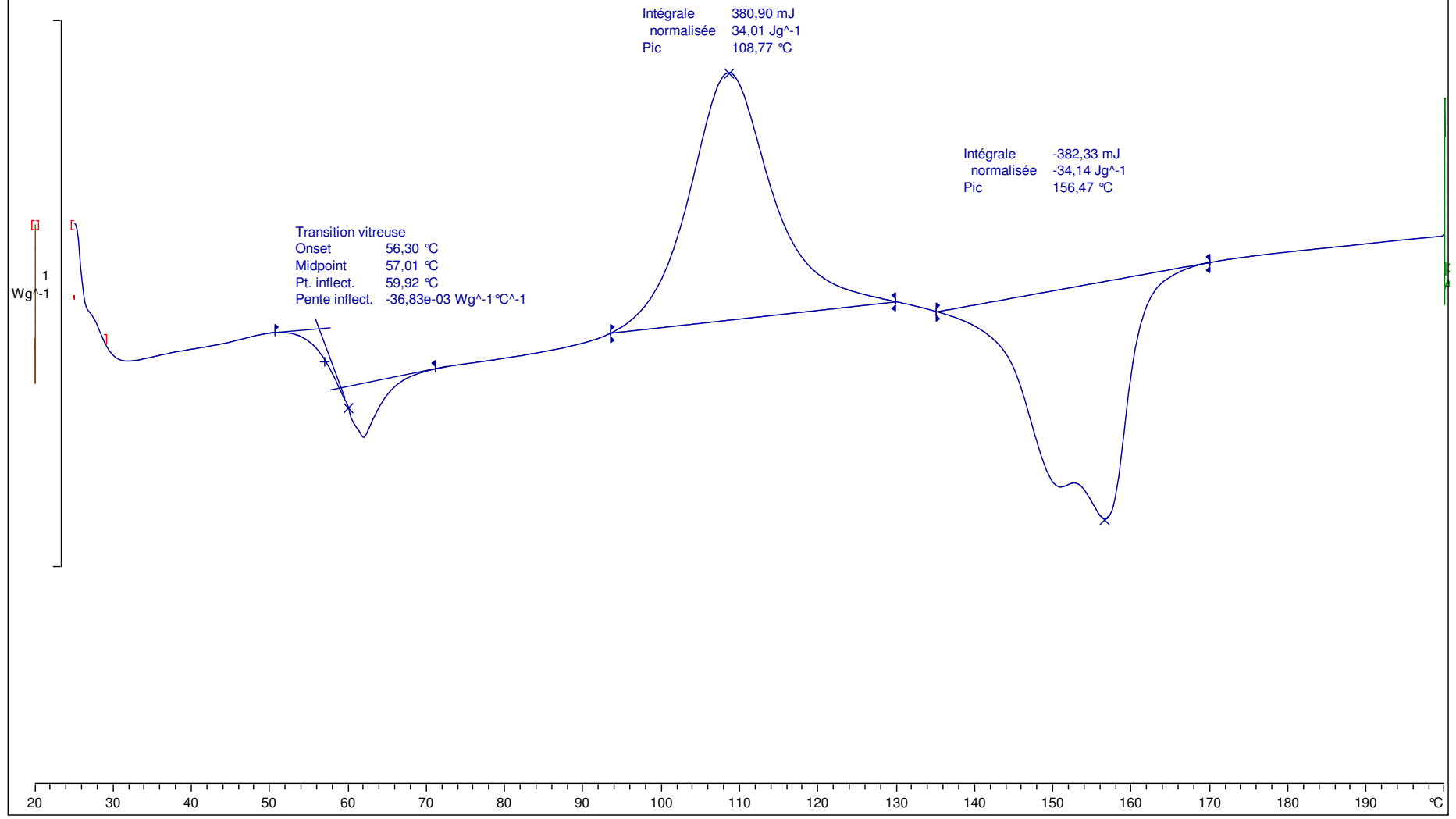
- [108] R.S.Sinha., K.Yamada, A.Ogami,M. Okamoto, K.Ueda, New polylactide layered silicatenanocomposite: nanoscale control of multiple properties, *Macromol. Rapid Commun.*, 23: 493–497, (2002)
- [109] R.S.Sinha, P. Maiti, M. Okamoto ,K.Yamada, K.Ueda, New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties, *Macromolecules*, 35: 3104–3110,(2002)
- [110] M.APaul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*, 44: 443–50, (2003)
- [111] J.H. Chang, Y.Ukan, Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. Ithermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci. Part B: Polym.Phys.*41: 94–103, (2003)
- [112] DO THI Vi Vi, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de Doctorat, L'université De Grenoble, 2006.
- [113] L. Berreur, B. Maillart, S. Nosperger, l'industrie français des matériaux composites »Revue(2001)
- [114] GLOSSAIRE DES MATERIAUX COMPOSITES – CARMA –Actualisation octobre 2006.
- [115] HAMMICHE DALILA, Synthèse d'un Nouvel Agent de Couplage PVC-g-MA et son Utilisation dans les Composites PVC/Alfa, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2010).
- [116] Steven S., Guy V.A, Bruno V.M., « Reaction Kinetics Modeling and Thermal Properties of Epoxy-Amines as Measured by Modulated-Temperature DSC. I. Linear Step-Growth Polymerization of DGEBA + Aniline », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 2798-2813. (2004),
- [117] Ishii T, O-Acetylated oligosaccharides from pectins of potato tubé cell walls, *Plant Physiology*, 113, 1265-1272, 1997
- [118] A. R. Sanadi, D.F. Caulfield,N.M.Stark et C.C.Clemons, In The Fifth International Conférence on Woodfiber-Plastic Compoites.Wisconsin,U.S.A.May26-27(1999).
- [119] R.M.Rowell ,R.A ,Young,J.K.Rowell.(( paper and composites from agro based re soures ))

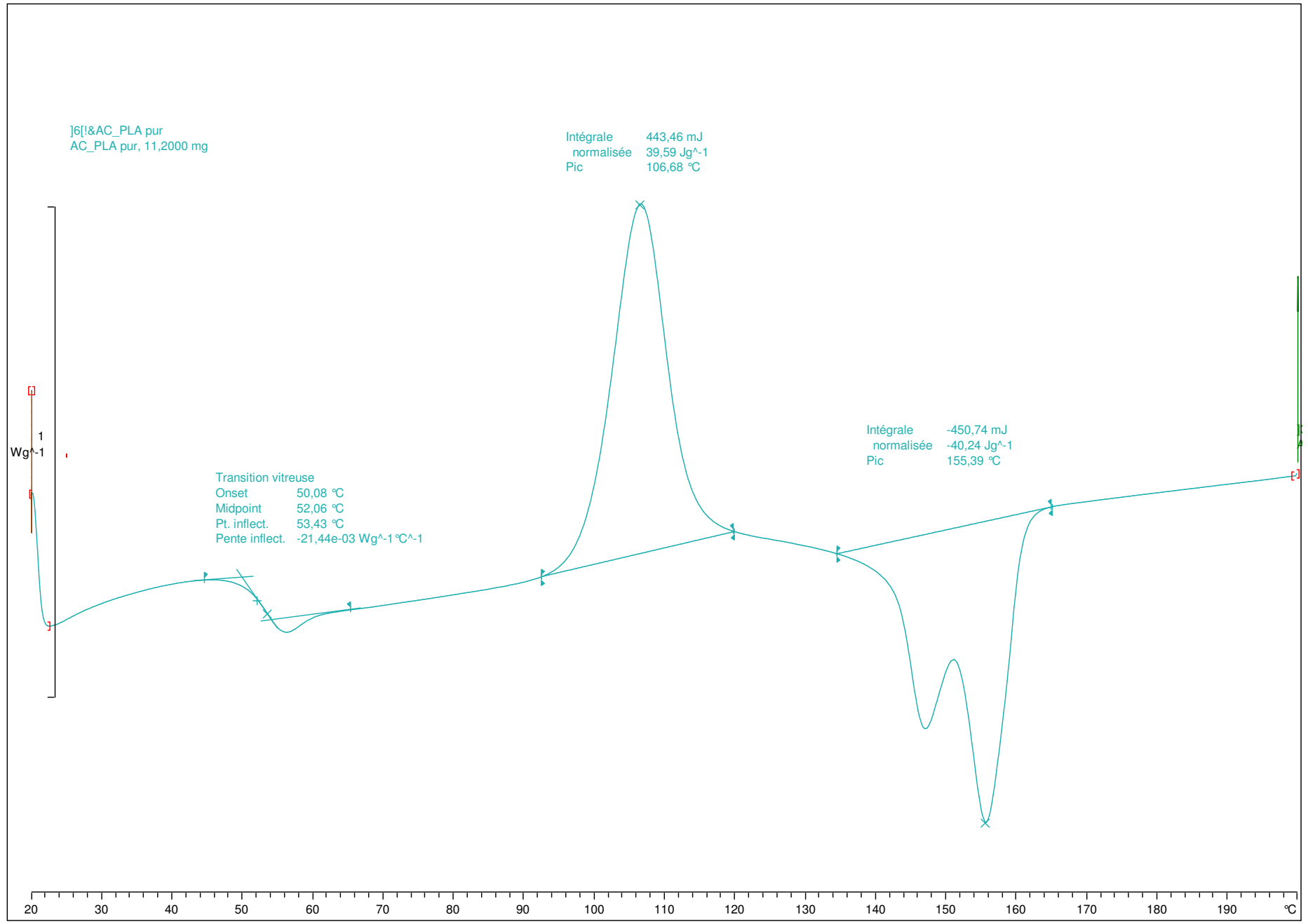


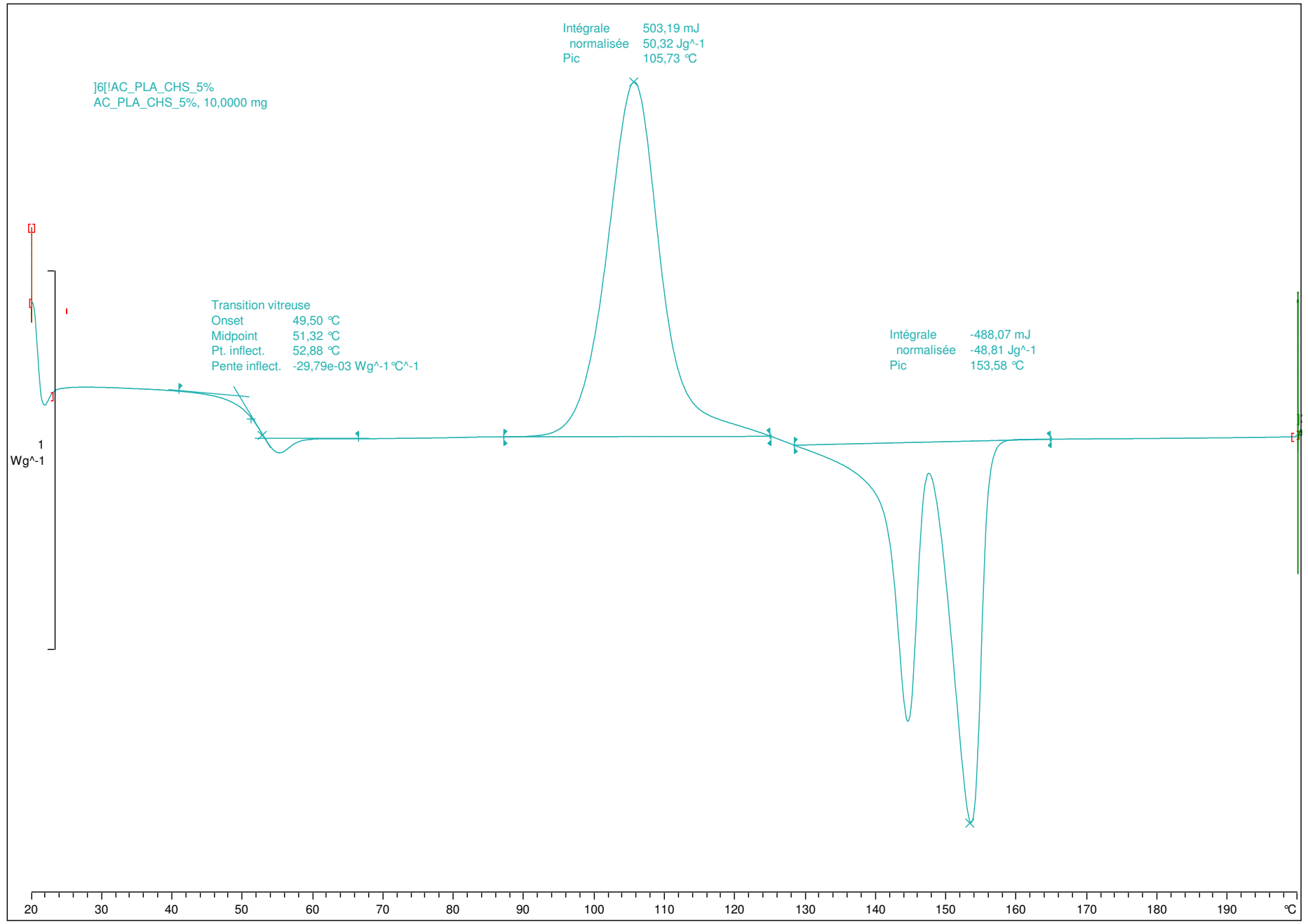
- [120] SALEM KRIM, étude et caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène chargé, avec la farine de grignon d'olive, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2009).
- [121] ABDELKADER BELKACEM, gestion des déchets ménagers de la ville de Saida (Algérie, ingénieur d'état, université DJILALI LIABÉS SIDI BEL ABBES, (2012)
- [122] JEAN AIMÉ MBEY, films composites amidon de manioc-kaolinite, influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, these de doctorat, université de LORRAINE, (2013).
- [123] N, F, S, S B, J et S M, Comptes Rendus des JNC 17, Polyamide 6/montmorillonite based nanocomposites: Impact on gas and water barrier properties, Université de ROUEN, (2011)
- [124] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 (2006).
- [125] S. Peeterbroeck, M. Alexander, Composites Science and Technology, 64, p. 2317-2323 (2004).
- [126] Fabio. Bertini, Maurizio Canetti, Polymer Degradation and Stability, 91, p. 600-605 (2006).
- [127] EMILIE FATOME, Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coilcoating, optimisation des interactions nanocharges matrice, thèse de doctorat, université de LYON, (2007).
- [128] AHOUARI HANIA, étude de la durabilité de films de nanocomposites polypropylène/argile soumise une irradiation gamma, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2008).
- [129] HOUDA ATTAYEBI, suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, thèse de doctorat, université LAVAL QUÉBEC, (2011).
- [130] STÉPHANIE SORIEUL, Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs, thèse de doctorat, université de PARIS VI, (2003).
- [131] S.S.Ray, M.Okamoto, Progress in polymer science, 28(11), p 1539–1641 (2003).
- [132] A.Okada, A.Usuki, Macromol. Mater.Eng, 291, p .1449-1476 (2006).
- [133] T.D.Fornes, P.J. Yoon, H.Keskkula, D.R.Paul, Polymer 43, p .9929-9940 (2001).
- [134] A.B.Morgan, J.W.Gilman, J. Appl. Polym. Sci, 87, p.1329–1338 (2003).
- [135] CHIKH AMIROUCHE ET KASSA AMEL, Effet de l'Hydrolyse sur la Structure Chimique des Nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B, mémoire de mastère II, université de BEJAIA, (2013).

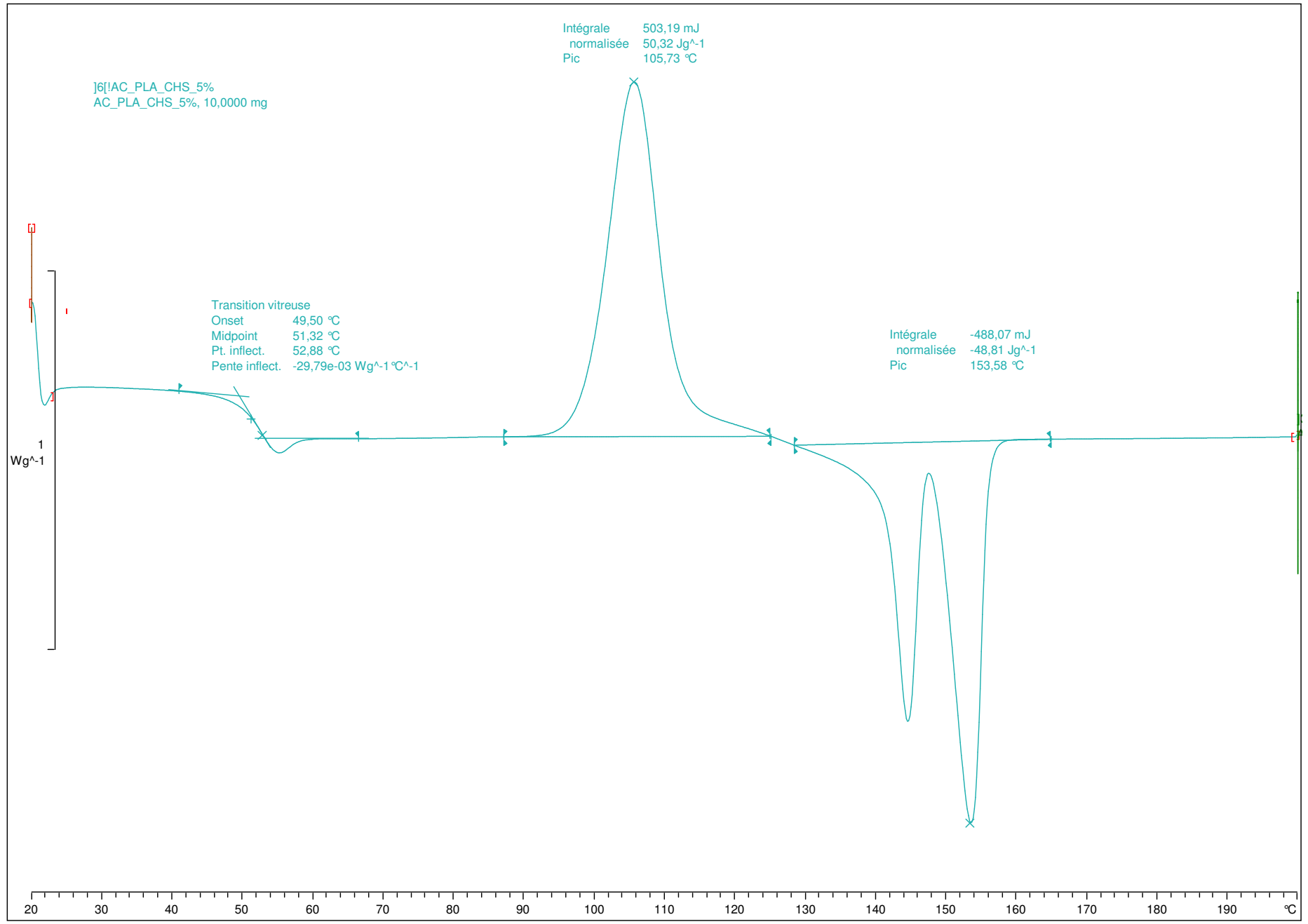
- [136] FERMAS W ET KHENNACHE, M, étude des composites binaires PBAT/PLA/NANOCOMPOSITES : Élaboration et caractérisation, mémoire de mastère II, université de BEJAIA, (2013).
- [137] M.S. Benhabiles , R. Salah, H. Lounici , N. Drouiche, M.F.A. Goosen, N. Mameri. Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste. *Food Hydrocolloids* 29 (2012) 48 e 56
- [139] Pasiyappazham Ramasamy, Namasivayam Subhapradha, Vairamani Shanmugam, Annaian Shanmugam. Extraction, characterization and antioxidant property of chitosan from cuttlebone *Sepia kobeensis* (Hoyle 1885) *International Journal of Biological Macromolecules* 64. 202– 212 . (2014)
- [140] M.Hesse,H.Meier,B.Zeeh,Méthode spectroscopique pour la chimie organique . Ed.Masson, Paris ,1997
- [141] E.Assaad., Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Thèse de maitrise, université du Québec, (2006).
- [142] M.R. Kassai., A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy, *Carbohydrate polymers* 71,497-508,(2008).
- [143] G. Grini., E. Guibal., P.M.Badot., G. Torri., P.M.Badot.,Chitine et chitosane.Préparation, propriétés et principales applications, Presse universitaires de Franche-comté,ISBN 978-84867-249-6,(2009).
- [144] T.G ,Li,B. Lui., Huang. W , Lv.B,Chen.J,Zhang.J.X.,Zhu.L.P.Effects and Kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-desacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydrate polymers* 77.110-117 (2009).
- [145] E. M. El-Nesr, A. I. Raafat, Sh. M. Nasef, E. A. Soliman and El-Sayed A. Hegazy. Chitin and Chitosan Extracted from Irradiated and non-Irradiated Shrimp Wastes (Comparative Analysis Study), *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*.46(1),(53-66), 2013.
- [147] Fiche technique de la Cloisite 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), [http : //www.scprod. com.](http://www.scprod.com), 2006
- [148] Cloisite 30B Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc,

]2[!&AC\_PLA pur  
AC\_PLA pur, 11,2000 mg









Université A.MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

**Projet de fin d'études**

**Master II**

**Spécialité : Science et Technologie du Médicament**

Thème

**« Etude de la stabilité de la substance active (AMLODIPINE) dans l'extrait de la plante de thé »**

**Résumé**

La plante de thé vert nommé « BARARI GUNPOWDER GREEN TEA » appartient à la famille des theaceae, elle est reconnue pour ses intérêts thérapeutiques. Ce présent travail porte sur l'étude de l'influence de plusieurs paramètres physicochimiques (volume de liqueur de thé, température, pH et le temps) sur la stabilité d'un principe actif, qui est l'Amlodipine (cardiovasculaire bêta bloquant des canaux calciques), formulé dans une préparation liquide pour administration par voie orale. Nous avons étudié en particulier, l'influence de l'addition de la liqueur de thé sur la stabilité du principe actif seul, puis en présence de l'acide ascorbique. De plus, nous avons optimisé le temps de stabilité pour plusieurs jours. Le caractère faiblement acide (pH=6.26) de la liqueur de thé favorise nettement la stabilité de l'amlodipine, mais l'ajout de 1mg/ml de l'acide ascorbique diminue sensiblement sa stabilité au bout de 72h (3j). Pour prouver l'activité antiradicalaire de la liqueur de thé, un test de DPPH a été effectué et qui a montré que celle-ci est active avec un pourcentage d'inhibition de 3%, pour un volume de 3ml de liqueur de thé.

**Mots clés :** Plante de thé, infusion, Polyphénols, Amlodipine, acide ascorbique, stabilité, Activité antiradicalaire.

**Etudiantes**

M<sup>elle</sup> Sonia TIZIT

M<sup>me</sup> Noria BOUCHENEB

**Encadreur**

M<sup>me</sup> O. SENHADJI

M<sup>me</sup> H. BELKACEMI

**Promotion 2015**