

République Algérienne Démocratique et Populaire

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITE SAAD DAHLEB - BLIDA 1 –

**Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés**

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Spécialité : **Génie des Polymères**

**ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES
MEMBRANES ECHANGEUSES DE PROTONS A BASE
DE CHITOSANE MODIFIE ET MONTMORILLONITE**

Réalisé par :

- ABDI Amina Feriel
- LARDJANE Maissa

Encadré par :

- Promoteur : Dr FETAKA
- Co-Promotrice : Pr BENGUERGUOURA

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Dieu Tout-Puissant** pour sa bienveillance, sa guidance et la force qu'il nous a accordées tout au long de ce projet.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce projet.

Nous remercions tout particulièrement notre encadrant(e) **Professeur Benguerguoura** et **Monsieur Fetaka** pour sa disponibilité, ses conseils éclairés et son accompagnement tout au long de ce mémoire. Son encadrement bienveillant et rigoureux a été essentiel pour mener ce projet à bien.

Nous souhaitons également adresser nos sincères remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire **Fatiha** et **Zahira** pour leur soutien technique, leur assistance lors des manipulations, et leur patience face aux aléas des expériences.

Nous tenons à remercier de tout cœur notre famille, pour son soutien constant, sa patience, ses encouragements et sa confiance en nous. Leur présence à nos côtés a été une véritable source de motivation et de force tout au long de ce parcours.

À toutes celles et ceux qui ont cru en nous.

Enfin, nous aimerions souligner et remercier spécifiquement **Lardjane Maissa** et **Abdi Feriel Amina** pour les efforts considérables, la persévérance et la collaboration fructueuse dont nous avons fait preuve tout au long de ce projet. Notre travail d'équipe et notre détermination mutuelle ont été les piliers de cette réussite.

Merci.

Dédicaces

A ma chère maman **SEMAD Anissa**,

Celle dont la présence rassurante et le soutien constant m'ont accompagné tout au long de mon parcours. Celle qui n'a jamais cessé de croire en moi, même lorsque le doute s'installait.

C'est dans sa discrétion, sa patience et sa force tranquille que j'ai trouvé l'élan nécessaire pour aller au bout de ce travail.

A mon défunt papa **Lardjane Khaled (Allah yarhmou)**,

Homme de peu de mots, mais de grands gestes. Je suis fière de te montrer le fruit de ces leçons. Même si tu n'es plus là, je sais que tu veilles sur moi. Ta force et ton amour sont ma plus grande inspiration.

Mes frères **Mohamed, Ihab** ma sœur, **Wassila**, et mon fiancé **Farid**

Pour les sourires dans les jours gris, pour la bienveillance qui était d'un grand confort, les petites attentions qui m'ont soutenue, c'est votre amour qui m'a portée tout au long de ce chemin.

À mes **ami(e)s** et toute ma **famille**

Ceux qui m'ont tenu ma main dans l'ombre, qui m'ont laissée pleurer sans jugement, qui ont ramené des fous rires dans mes tempêtes mentales, vous avez été ma famille choisie, mes lampadaires dans les nuits noires.

Dédicaces

Je dédie ce travail à toutes les personnes qui ont compté, soutenu, et inspiré cette étape de mon parcours.

À ma mère, **DAHEL MALIKA**

Ma reine, je tiens à te remercier pour ton amour inconditionnel, ta patience, et ta force silencieuse. Tu es mon repère, et ma plus grande source de courage. Rien de ce que j'accomplis ne serait possible sans toi.

À mon père, **ABDI HASSEN**

Mon pilier, ma force je te présente mes sincères remerciements pour tout, tu m'as appris la valeur de l'effort, l'importance de la persévérance, et le sens du devoir.

C'est en pensant à ton regard fier que j'ai trouvé la force d'avancer, même dans les moments de doute. Merci de m'avoir toujours poussée à donner le meilleur de moi-même.

À mon mari, **KAMACHE ANOUAR**

L'homme avec qui j'ai choisis de partager ma vie jusqu'à la fin de mes jours, je voudrais te remercier pour ta patience, ton soutien indéfectible, ton écoute et ta tendresse. Ta présence m'a donné la force d'avancer, même dans les moments d'épuisement ou de doute.

À mes sœurs, **NADIA, MANEL** et mon adorable petit frère **MEHDI**

Vous êtes ma force, merci de partager avec moi les moments les plus durs de ma vie ainsi que les meilleurs, merci pour votre soutien, vos encouragements constants et votre affection, sans vous la vie n'aurait aucun sens.

À ma meilleure amie, **WEZNA**

Tu étais et tu resteras à jamais la meilleure personne que j'ai jamais connue, on a partagé des moments qui resteront gravés à jamais dans ma mémoire.

Mon fils,

Je voudrai aussi dédier ce mémoire à un petit être humain qu'on va accueillir dans quelques mois, il a traversé avec moi tout ce parcours, des journées fatigantes et des moments tellement difficiles

Un jour tu seras fière de ta maman...

Résumé

Au cours de ce travail, nous avons cherché à développer une membrane échangeuse de protons à base de chitosane modifié et de montmorillonite, en essayant de trouver une alternative plus écologique et accessible aux membranes utilisées actuellement.

Les premiers essais n'ont pas été faciles. Lors de la première tentative, réalisée dans des boîtes en verre, les membranes restaient collées et impossibles à décoller. C'est finalement en utilisant des moules en silicone que nous avons pu obtenir des membranes bien formées et faciles à manipuler. Cette étape a été essentielle pour la suite.

Nous avons ensuite modifié le chitosane en le sulfonant, afin de lui permettre de mieux conduire les protons. Plusieurs membranes ont été préparées avec différents pourcentages de montmorillonite pour comparer leurs propriétés.

La caractérisation des membranes a confirmé que la sulfonation avait bien eu lieu (grâce à l'ATR), et le microscope a révélé la présence de petits canaux internes, favorables au passage des ions. Le titrage a montré que la membrane contenant 10 % de montmorillonite avait la meilleure capacité d'échange ionique. Les tests de gonflement ont également prouvé que ces membranes étaient capables d'absorber l'eau, ce qui est important pour leur efficacité.

En résumé, malgré les difficultés rencontrées au début, nous avons réussi à mettre au point une membrane prometteuse, avec de bonnes propriétés physico-chimiques, surtout à 10 % de montmorillonite. Ce travail peut servir de base pour de futures recherches, notamment pour améliorer la conductivité protonique ou tester la membrane dans des dispositifs concrets comme les piles à combustible.

Abstract

This thesis focuses on the development of proton exchange membranes based on modified chitosan and montmorillonite, aiming to provide a more eco-friendly and cost-effective alternative to synthetic membranes used in electrochemical applications such as fuel cells.

Chitosan was chemically modified through sulfonation to enhance its proton conductivity and crosslinked to improve its mechanical and chemical stability. Several membranes were prepared with different montmorillonite contents to evaluate their influence on the final properties.

After some initial challenges, especially with membrane removal from glass molds, successful casting was achieved using silicone molds. Characterizations (ATR-FTIR, optical microscopy, acid-base titration) confirmed the success of chitosan modification and good structural organization of the membranes. The membrane containing 10% montmorillonite showed the best performance, with high ion exchange capacity and good water uptake.

This study provides a promising basis for future research on the improvement of natural membranes for sustainable technological applications.

ملخص

يركز هذا البحث على تطوير أغشية تبادل البروتونات اعتماداً على الكيتوزان المعدل والمونتموريلونيت، بهدف توفير بديل أكثر صداقة للبيئة وأقل تكلفة مقارنةً بالأغشية الاصطناعية المستخدمة في التطبيقات الكهروكيميائية مثل خلايا الوقود.

تم تعديل الكيتوزان كيميائياً عن طريق عملية السلفنة لتحسين قدرته على نقل البروتونات، كما تم تشبيكه لزيادة ثباته الميكانيكي والكيميائي. تم تحضير عدة أغشية بمحتويات مختلفة من المونتموريلونيت لدراسة تأثيرها على خصائص الأغشية.

ورغم بعض الصعوبات في البداية، خصوصاً أثناء إزالة الأغشية من القوالب الزجاجية، تمكنا من الحصول على أغشية نجاح (، المجهر الضوئي، والمعايرة الحمضية القاعدية ATR-FTIR) ناجحة باستخدام قوالب السيليكون. أظهرت التحاليل تعديل الكيتوزان وبنية داخلية جيدة للأغشية. وكانت الأغشية التي تحتوي على 10% من المونتموريلونيت هي الأفضل من حيث قدرة التبادل الأيوني وامتصاص الماء.

يمثل هذا العمل أساساً واعدًا لأبحاث مستقبلية تهدف إلى تحسين الأغشية الطبيعية لاستخدامها في تطبيقات تكنولوجية مستدامة.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumé

Abstract

ملخص

Table des matières

Listes des figures

Listes des tableaux

Listes des abréviations

Tables de matières

Introduction

Partie Bibliographique	2
1 Membrane	3
1.1 Définition	3
1.2 Classifications des membranes	3
1.2.1 Selon leur nature chimique	4
1.2.1.1 Membranes organiques	4
1.2.1.2 Membranes minérales	4
1.2.2 Selon leur porosité	4
1.2.2.1 Membranes poreuses :.....	4
1.2.2.2 Membranes denses	4
1.2.3 Selon leur morphologie	5
1.2.3.1 Membrane symétrique (isotrope)	5
1.2.3.2 Membrane asymétrique ou anisotrope	5
1.2.3.3 Membrane composite.....	6
1.2.3.4 Membranes à charge électrique.....	6
1.3 Mode de fonctionnement des systèmes membranaires :	7
1.3.1 Mode frontal	7

1.3.2	Mode tangential	7
1.4	Les familles des membranes polymères par application :	8
1.4.1	Séparation des gaz	8
1.4.2	Traitement de l'eau (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse)	8
1.4.3	Applications biomédicales	9
1.4.4	Applications énergétiques (piles à combustible, batteries, électrolyse)	9
1.4.5	Procédés industriels (pervaporation, extraction, séparation liquide-liquide)	9
1.5	Les membranes à base de polymères	10
1.5.1	Les membranes à base d'acétate de cellulose	10
1.5.2	Les membranes à base de polyamide (PA)	10
1.5.3	Les membranes à base de polychlorure de vinyle (PVC)	10
1.5.4	Les membranes à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF)	11
2	Biopolymères	12
2.1	Cellulose et dérivés	12
2.2	Amidon et dérivés	12
2.3	Acide polylactique PLA	13
2.4	Chitosane et dérivés	14
2.4.1	L'obtention du chitosane (ou bien Source de chitosane)	14
2.4.2	Production de chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation) 15	
2.4.3	Les propriétés du chitosane	16
2.4.3.1	Propriétés poly-électrolytiques	16
2.4.4	Le chitosane modifié	16
2.4.5	Chitosane réticulé	17
2.4.5.1	Réticulation physique	17
2.4.5.2	Réticulation chimique	17
2.4.5.3	Chitosane sulfoné	17
2.5	Les membranes à base de chitosane :	18
2.6	Les membranes à base de chitosane réticulé :	18
2.7	Membrane a base de chitosane sulfoné :	20
3	La Bentonite :	21
3.1	La montmorillonite	21
3.1.1	Structure de la montmorillonite	22
3.1.1.1	Microstructure	22
3.1.1.2	Capacité de gonflement	23

3.1.1.3	Colloïdalité.....	23
3.1.2	Domaines d'application de la Montmorillonite	24
	Partie Bibliographique.....	25
1	Matériels et méthodes.....	26
1.1	Objectif :.....	26
1.2	Produits utilisés	27
1.3	Préparation des membranes	28
1.3.1	Premier essai.....	28
1.3.1.1	Préparation du mélange :	28
1.3.1.2	Réticulation	29
1.3.2	Deuxième essai	30
1.3.2.1	Préparation du mélange :	30
1.3.2.2	Réticulation	31
1.3.2.3	Sulfonation	33
2	Caractérisation des membranes	34
2.1	Gonflement	34
2.2	Microscopie	34
2.3	Capacité d'échange ionique	35
2.4	ATR.....	36
3	RESULTATS ET DISCUSSION.....	37
3.1	Gonflement	37
3.2	Gonflement	37
3.3	Microscope.....	39
3.3.1	Avant sulfonation	39
3.3.1.1	Chitosane	39
3.3.1.2	Chitosane+glutaraldéhyde (reticule).....	39
3.3.1.3	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 10%.....	40
3.3.1.4	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 15%.....	41
3.3.1.5	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 20%.....	41
3.3.1.6	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 25%.....	42
3.3.2	Après sulfonation.....	42
3.3.2.1	Chitosane	42
3.3.2.2	CHITOSANE+glutaraldéhyde (réticule)	43
3.3.2.3	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 10%.....	43
3.3.2.4	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 15%.....	44
3.3.2.5	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 20%.....	44

3.3.2.6	Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 25%.....	45
3.4	Capacité d'échange ionique.....	45
3.4.1	Comparaison des valeurs IEC obtenues	47
3.5	ATR.....	47
3.5.1	Chitosane.....	47
3.5.2	Chitosane sulfone.....	48
3.5.3	Chitosane+glutaraldéhyde (réticule)	49
3.5.4	Chitosane+glutaraldéhyde (réticule) sulfone	52
3.5.5	Chitosane+glutaraldéhyde +mmt10 (réticule+sulfone)	53
3.5.6	Comparaison des cinq Spectres	56
Conclusion		
Références bibliographiques		

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective.....	3
Figure 1.2 : La morphologie des membranes symétriques.....	5
Figure 1.3 : La morphologie des membranes asymétriques ou anisotropes.....	5
Figure 1.4 : Représentation schématique d'une membrane composite.	6
Figure 1.5 : Schéma de principe de la filtration frontale.....	7
Figure 1.6 : Schéma de principe de la filtration tangentielle.....	8
Figure 2.1: Structure de la cellulose	12
Figure 2.2 : Structure de l'amidon.....	13
Figure 2.3: Structure du PLA	13
Figure 2.4 : Sources de chitine et de chitosane avec leurs applications potentielles [44].....	14
Figure 2.5 : Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b).....	15
Figure 2.6 : Procédé de la fabrication de chitine et chitosane.....	16
Figure 2.7 : structure possible du chitosane réticulé par le Glutéraldéhyde.....	19
Figure 2.8 : Structure chimique du chitosane	19
Figure 3.1. Structure de la montmorillonite.....	22
Figure. 3.2: Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	23
Figure1.1 : Quelques Produit utilisés.....	27
Figure1.2 : Chitosane.....	28
Figure 1.3 : Agitation du chitosane	28
Figure1.4 : La montmorillonite.....	28
Figure 1.5 : Répartition du mélange à différents pourcentage de montmorillonite.....	29
Figure 1.6 : L'ajout de glutaraldéhyde avec une micropipette.....	29
Figure 1.7 : Membrane à base de chitosane +glutaraldéhyde +MMT10.....	30
Figure 1.8 : Répartition du mélange à différents pourcentage de montmorillonite.....	30

Figure 1.9 : Agitation d'un mélange chitosane et MMT	31
Figure 1.10 : L'ajout de glutaraldéhyde avec une micropipette.....	31
Figure 1.11 : Moules en silicone contenant plusieurs échantillons.....	31
Figure 1.12 : Chitosane.....	32
Figure 1.13 : Chitosane+Glu	32
Figure 1.14 : Chitosane+MMT10%.....	32
Figure 1.15 : Chitosane+Glu+MMT10%.....	32
Figure 1.16 : Chitosane+Glu+MMT15%.....	32
Figure 1.17 : Chitosane+Glu+MMT20%.....	32
Figure 1.18 : Chitosane+Glu+MMT25%.....	32
Figure 1.19 : Échantillons de membranes en cours de sulfonation.....	33
Figure 1.20 : Échantillons de membranes	33
Figure 2.1 : Échantillons de membranes en cours de gonflement.....	34
Figure 2.2 : Échantillons de membranes en cours de séchage apres gonflement.....	34
Figure 2.3 : Microscope.....	34
Figure 2.4 : Installation avec burette pour titrage.....	35
Figure 2.4 : La phénolphtaléine	35
Figure 3.1 : Membrane à base de ch apres gonflement.....	37
Figure 3.2 : Membrane à base de CH+MMT10%.....	37
Figure 3.3 : Vue microscopique(x4) d'une membrane à base de Ch.....	38
Figure 3.4 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde.....	39
Figure 3.5 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde.....	39
Figure 3.6 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 10%	40
Figure 3.7 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 10%	40
Figure 3.8 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 15%	40
Figure 3.9 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 15%.....	40
Figure 3.10 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 20%.....	41
Figure 3.11 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 20%.....	41
Figure 3.12 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 25%.....	42
Figure 3.13 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 25%.....	42

Figure 3.14 : Vue microscopique(x4) d'une membrane à base de Ch.....	42
Figure 3.15 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde.....	43
Figure 3.16 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde.....	43
Figure 3.17 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 10%.....	43
Figure 3.18 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 10%.....	43
Figure 3.19 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 15%.....	44
Figure 3.20 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 15%.....	44
Figure 3.21 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 20%.....	45
Figure 3.22 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 20%.....	45
Figure 3.23 : Vue microscopique(x4) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 25%.....	45
Figure 3.24 : Vue microscopique(x10) Chitosane+glutaraldehyde+ MMT 25%.....	45
Figure 3.25 : Membrane apres titrage.....	46
Figure 3.26 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch.....	47
Figure 3.27 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch sulfoné.....	48
Figure 3.28 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch+Glu.....	50
Figure 3.29 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch+Glu sulfoné.....	53
Figure 3.30 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch+Glu+MMT10% sulfoné.....	54

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Classification IUPAC des pores suivants leur taille.....	4
Tableau 3.1 : Résultat du gonflement.....	37
Tableau 3.2: Comparaison entre membranes à base chitosane et chitosane sulfoné.....	49
Tableau 3.3: Comparaison entre membranes à base chitosane et chitosane+Glu.....	52
Tableau 3.5: Comparaison entre tous les spectres.....	56

Liste des abréviations

Ch : Chitosane

Glu : Glutaraldéhyde

MMT : Montmorillonite

Sul : Sulfonation

1 INTRODUCTION

Les procédés membranaires s'intéressent de plus en plus aux matériaux biodégradables et renouvelables car elles représentent un rôle important dans de nombreuses applications allant du traitement des eaux jusqu'aux systèmes biomédicaux. De nos jours, les biopolymères présentent une avancée significative dans plusieurs domaines, offrant une alternative plus durable.

Parmi les biopolymères, le chitosane est un biopolymère naturel dérivé de la chitine, suscitant un intérêt particulier en raison de ses propriétés remarquables comme la biocompatibilité, la biodégradabilité, l'innocuité et l'effet bactéricide entre autres. Cependant, les limitations mécaniques et son instabilité en milieu aqueux restreignent son utilisation directe dans les applications de séparation.

Les changements chimiques dans le chitosane visent à améliorer sa stabilité et ses performances, ce qui permettra d'élaborer des membranes avec des propriétés mécaniques meilleures.

Par ailleurs, l'incorporation de charges minérales telles que les argiles naturelles avec des structures lamellaires, leur grande surface spécifique, leur capacité d'échange cationique et leurs propriétés mécaniques a contribué à la conception de membranes composites aux performances améliorées pouvant être adaptées aux applications les plus variées.

Ainsi, cette étude se concentre sur le développement et la caractérisation des membranes hybrides basées sur le chitosane modifié et la montmorillonite. L'objectif principal est d'étudier l'influence de la modification du chitosane sur les propriétés chimiques et mécaniques des membranes réalisées ainsi que la comparaison structurale de ces dernières à différents pourcentages de montmorillonite.

Le manuscrit se subdivise en deux grandes parties, à savoir la partie bibliographique qui reprend les notions les plus importantes sur les membranes d'une manière générale, les membranes à base de biopolymères et particulièrement le chitosane modifié et enfin un passage en revue des membranes hybrides chargés en argile de type montmorillonite.

La seconde partie est réservée à la partie expérimentale où est développée une méthode de conception et de caractérisation d'un panel de membrane conçue à base de chitosane sulfoné puis dopée à la montmorillonite après l'avoir réticulé.

Partie

Bibliographique

2 Membrane

2.1 Définition

La membrane est définie comme étant une barrière sélective séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (variation de concentration ou de pression) 14. En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues.

Les molécules ou particules retenues par la membrane se trouvent dans le retentât et les molécules qui traversent la membrane se récupèrent dans le perméat.

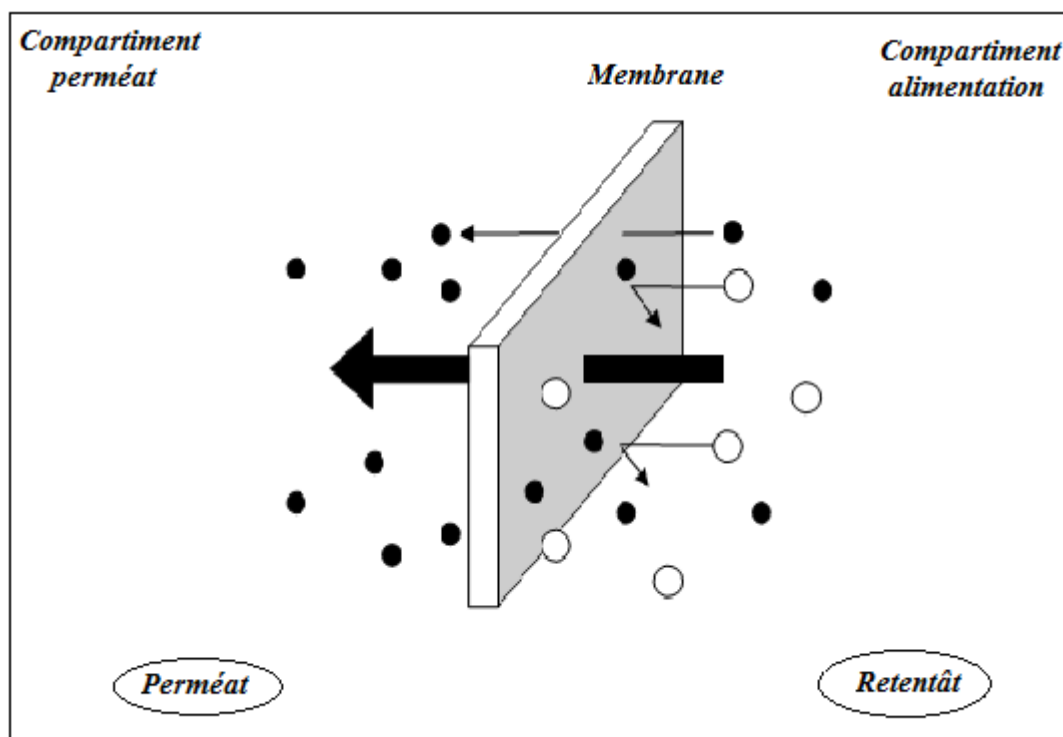


Figure 1.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective

2.2 Classifications des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparations clairement identifiées (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie), les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie [1]

2.2.1 Selon leur nature chimique :

2.2.1.1 Membranes organiques : Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultra- et de micro-filtration sont constituées de membranes organiques [2].

2.2.1.2 Membranes minérales : Elles sont à la base, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite et de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [3].

2.2.2 Selon leur porosité :

2.2.2.1 Membranes poreuses : Ce type de membranes se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [4]. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leurs tailles [5].

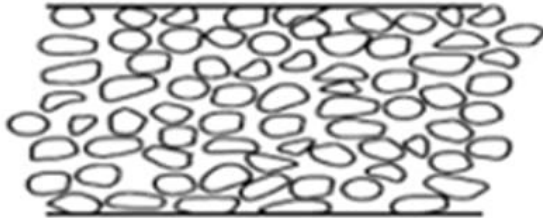
Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	Moins de 2 nm	2-5 nm	Plus de 50 nm

Tableau 1.1: Classification IUPAC des pores suivants leur taille

2.2.2.2 Membranes denses : Ce terme signifie une absence de porosité de dimension microscopique, ces membranes ne présentent aucune porosité. Elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression. Si la solubilité diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de tailles voisines [6].

2.2.3 Selon leur morphologie :

2.2.3.1 Membrane symétrique (isotrope) : La membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [7].



A) Membrane symétrique poreuse

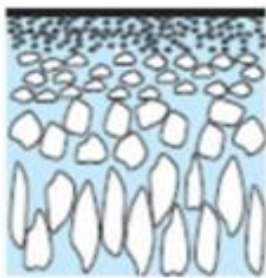


B) Membrane symétrique dense

Figure 1.3 : La morphologie des membranes symétriques

2.2.3.2 Membrane asymétrique ou anisotrope : la membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité variable dans son épaisseur [8]. Elle présente deux parties distinctes :

- La peau ou couche active ; de très faibles épaisseur et porosité assurant la sélectivité de la membrane [9].
- La sous-couche poreuse représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est estimée être entre 60 et 80 %. Elle assure la résistance mécanique.



Peau ou couche sélective (1 μm ou moins)

Sous-couche poreuse (100-300 μm)

Support macroporeux

Figure 1.4 : La morphologie des membranes asymétriques ou anisotropes.

2.2.3.3 Membrane composite : Elle est constituée d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents à porosité variable. Elle comporte deux types de couches : les couches actives (couche filtrante) et le support [10].

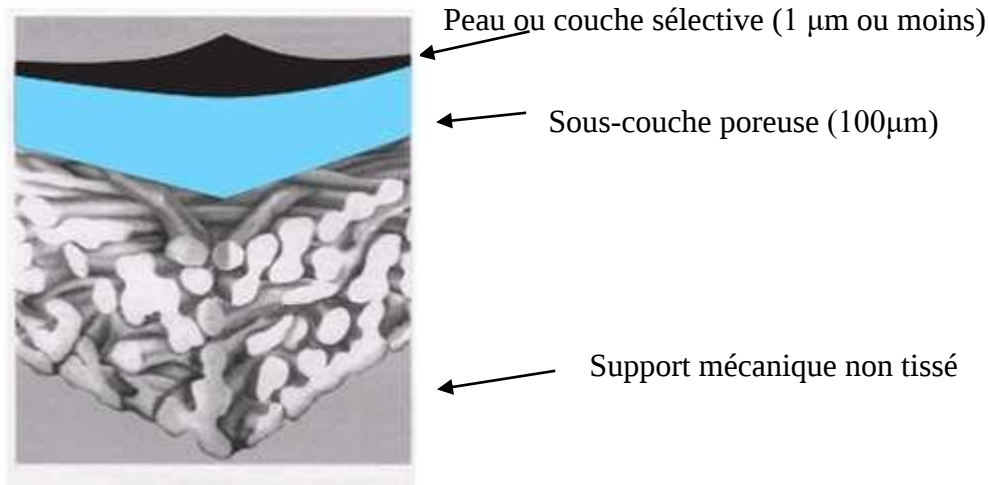


Figure 1.5 : Représentation schématique d'une membrane composite. [11]

2.2.3.4 Membranes à charge électrique : Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais elles sont le plus souvent très finement microporeuses.

Les parois de pores étant positivement fixées ou des ions chargés négativement. Une membrane à ions fixés à charge positive est appelée membrane échangeuse d'anions car elle lie les anions dans les environs fluide. De même, une membrane contenant des ions chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cations.

Le principe de séparation avec les membranes chargées est celui de l'exclusion des ions de la même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pores. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution [8]

2.3 Mode de fonctionnement des systèmes membranaires :

Les installations de filtration membranaire peuvent fonctionner selon deux modes en fonction de la direction de circulation du fluide par rapport à la membrane : le mode frontal ou le mode tangentiel.

2.3.1 Mode frontal :

En mode frontal, l'écoulement se fait dans la direction perpendiculaire à la surface de la membrane. Ce système de filtration comporte une entrée pour le fluide à traiter et une sortie pour le produit filtré (figure I.6) [12]. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau ce qui exige un nettoyage périodique.

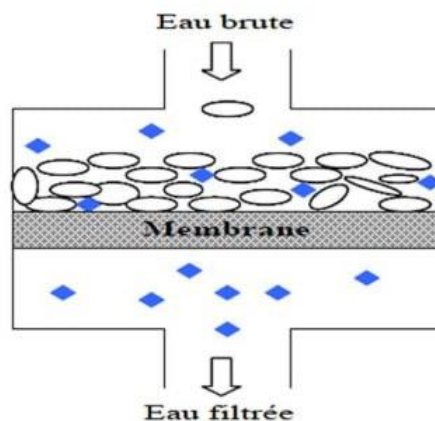


Figure 1.6 : Schéma de principe de la filtration frontale

2.3.2 Mode tangentiel :

En filtration tangentielle, le fluide à traiter entre dans le module pour venir au contact de la membrane suivant un flux tangentiel. Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée correspondant à l'alimentation et deux sorties qui sont le perméat qui correspond au passage d'une partie du flux initial à travers la membrane et le concentrât ou retentât qui représente le flux qui n'est pas passée à travers la membrane comme l'illustre la figure (I.7) [12].

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane limitant ainsi l'accumulation des particules et réduit par conséquent le processus de colmatage. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés qui tendent à s'accumuler à la surface

de la membrane vers le cœur de l'écoulement. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement sont accentués, et par conséquent plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est pour cette raison que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles [12].

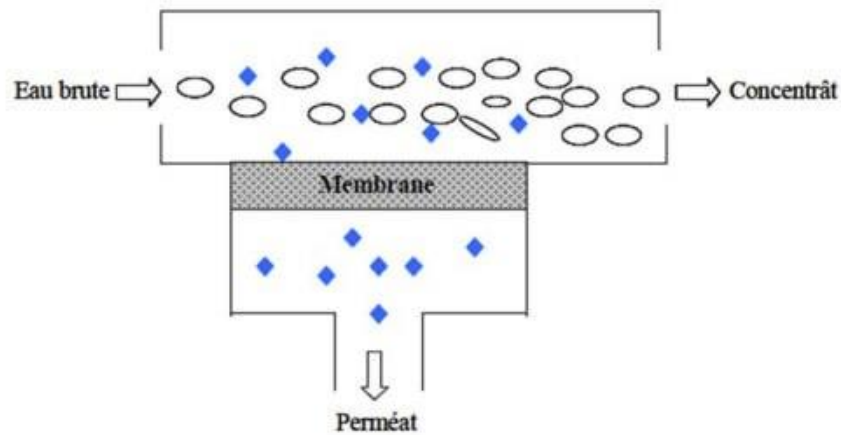


Figure 1.7 : Schéma de principe de la filtration tangentielle.

2.4 Les familles des membranes polymères par application :

2.4.1 Séparation des gaz

Les membranes polymères sont largement utilisées pour la séparation de gaz tels que l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et le méthane. Elles fonctionnent selon le mécanisme de solution-diffusion, où les gaz se dissolvent dans la membrane et diffusent à travers elle à des vitesses différentes, permettant ainsi leur séparation.

- Polymères courants : Polysulfone (PSf)
 Polyimide (PI)
 Poly(éther-éther-cétone)
 (PEEK)Polycarbonate
 (PC)Cellulose acétate

2.4.2 Traitement de l'eau (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse)

Les membranes polymères sont essentielles dans le traitement de l'eau, notamment pour la filtration des particules, des bactéries, des virus et des sels. Elles sont classées en fonction de la taille des pores : microfiltration ($>0,1 \mu\text{m}$), ultrafiltration ($0,01\text{--}0,1 \mu\text{m}$), nanofiltration ($0,001\text{--}0,01 \mu\text{m}$) et osmose inverse ($<0,001 \mu\text{m}$).

- Polymères courants : Polyamide (PA)
Polysulfone (PSf)
Polyéthersulfone (PES)
Polyvinylidène fluoride (PVDF)
Polyacrylonitrile (PAN)

2.4.3 Applications biomédicales

Dans le domaine médical, les membranes polymères sont utilisées pour la dialyse, la filtration sanguine et d'autres applications nécessitant une biocompatibilité élevée. Elles doivent être non toxiques, stérilisables et présenter une résistance mécanique adéquate.

- Polymères courants : Polysulfone (PSf)
Polyéthersulfone (PES)
Cellulose régénérée
Polyuréthane (PU)
Polyéthylène glycol (PEG)

2.4.4 Applications énergétiques (piles à combustible, batteries, électrolyse)

Les membranes polymères jouent un rôle crucial dans les systèmes énergétiques, notamment dans les piles à combustible où elles servent de conducteurs d'ions tout en étant isolantes pour les électrons. Elles doivent présenter une conductivité ionique élevée, une stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une durabilité mécanique.

- Polymères courants : Nafion® (polymère fluoré sulfoné)
Polybenzimidazole (PBI)
Polyéthylène (PE)
Polypropylène (PP)
Polyvinyl alcohol (PVA)

2.4.5 Procédés industriels (pervaporation, extraction, séparation liquide-liquide)

La pervaporation est une technique de séparation utilisée pour séparer des mélanges liquides, notamment pour la déshydratation de solvants ou la séparation de composés organiques. Les membranes utilisées doivent avoir une perméabilité sélective et une résistance chimique adaptée aux mélanges traités.

- Polymères courants : Polyvinyl alcohol (PVA)
Polydiméthylsiloxane (PDMS)
Polyimide (PI)
Polyéther bloc amide (PEBAX)

2.5 Les membranes à base de polymères

2.5.1 Les membranes à base d'acétate de cellulose : Parmi les polymères organiques, les membranes dites de « 1ère génération » se composent de dérivés cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...). Utilisées pour les séparations attenantes au milieu aqueux, elles présentent une forte perméabilité à l'eau, une facilité technique de mise en œuvre et des coûts de production avantageux. Cependant, leurs performances se limitent à des conditions biologiques et physico-chimiques relativement. Elles sont en effet vulnérables aux risques microbiologiques, ne peuvent être utilisées que dans des gammes de pH étroites (généralement pH = 4-6), sont sensibles à l'hydrolyse et présentent une faible résistance thermique (dégradation manifeste à partir de 35-40 °C) [13]

2.5.2 Les membranes à base de polyamide (PA) : sont parmi les plus utilisées dans les procédés de séparation par membranes, notamment pour l'osmose inverse (RO) et la nanofiltration (NF), grâce à leur excellente sélectivité, leur bonne perméabilité à l'eau et leur résistance mécanique. Ces membranes sont généralement produites par polymérisation interfaciale entre une phase aqueuse contenant des diamines (comme le m-phénylènediamine) et une phase organique contenant un chlorure d'acyle (comme le chlorure de trimesoyle), ce qui forme une fine couche dense de polyamide sur un support microporeux. Cette architecture en film composite mince (TFC) permet de coupler la performance de séparation de la couche active à la robustesse du support, tout en conservant une bonne productivité. Les membranes en polyamide sont largement utilisées pour la désalinisation de l'eau de mer, la purification de l'eau potable, ou encore dans l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire. Toutefois, elles présentent certaines limites, notamment une sensibilité aux agents oxydants (comme le chlore) et un risque de colmatage (fouling). Des recherches récentes visent à améliorer leur résistance chimique et leur antifouling par l'ajout de nanomatériaux ou des modifications de surface.

2.5.3 Les membranes à base de polychlorure de vinyle (PVC) sont des matériaux polymères utilisés principalement dans les domaines de la filtration liquide, du traitement des eaux, et de certaines applications biomédicales, en raison de leur faible coût, leur facilité de transformation et leur bonne résistance chimique. Le PVC est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle, qui peut être transformé en membranes par des méthodes telles que la coulée en solution suivie de phase inversion ou l'extrusion. Les membranes obtenues présentent une structure microporeuse dont la porosité, la taille des pores et la perméabilité peuvent être ajustées en modifiant les conditions de fabrication. Cependant, en raison de sa nature hydrophobe et de sa faible compatibilité biologique, le PVC est souvent modifié chimiquement ou mélangé à d'autres polymères ou additifs (comme le PEG, le PVP ou les copolymères hydrophiles) pour améliorer ses propriétés de surface et limiter le colmatage (fouling). Ces membranes sont utilisées pour des procédés de microfiltration (MF) ou d'ultrafiltration (UF) dans le traitement des eaux usées, la filtration de suspensions, ou même comme matériau de base pour les membranes hémodialyse après modifications. Comparées aux membranes hautes performances (comme celles en polyamide ou PES), les membranes en PVC sont moins coûteuses mais offrent une performance de séparation plus modeste, ce qui les

rend adaptées aux procédés de prétraitement ou aux applications peu exigeantes en sélectivité.

2.5.4 Les membranes à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF) : sont parmi les plus utilisées dans les domaines du traitement de l'eau, de la micro- et ultrafiltration, et dans certaines applications avancées comme les piles à combustible ou la bio-ingénierie, en raison de leurs excellentes propriétés physico-chimiques. Le PVDF est un polymère fluoré semi-cristallin qui combine grande stabilité chimique, résistance thermique élevée, bonne inertie chimique, et résistance mécanique supérieure, ce qui en fait un matériau de choix pour les environnements sévères.

Les membranes en PVDF : sont généralement fabriquées par coulée en solution suivie d'inversion de phase, ce qui permet d'obtenir des structures asymétriques avec une surface dense et une sous-couche microporeuse. Grâce à sa résistance aux solvants, aux acides, aux bases et aux agents oxydants, le PVDF est particulièrement adapté aux systèmes nécessitant des nettoyages fréquents ou en présence de produits chimiques agressifs. Toutefois, sa nature intrinsèquement hydrophobe favorise le colmatage (fouling) biologique ou organique ; c'est pourquoi les membranes sont souvent modifiées en surface, par greffage, mélange avec des additifs hydrophiles (PEG, PVP, TiO₂, etc.), ou incorporation de nanomatériaux pour améliorer leur hydrophilie, leur résistance au biofouling et leur perméabilité.

Le PVDF est aussi utilisé dans la fabrication de membranes à fibres creuses pour les procédés d'ultrafiltration d'eaux usées ou d'eaux industrielles, ainsi que dans certaines applications biomédicales (ex. : membranes de séparation de protéines, supports de culture cellulaire) en raison de sa biocompatibilité et de sa stabilité à long terme. De plus, sa structure cristalline peut présenter des propriétés piézoélectriques, utiles dans des capteurs et membranes intelligentes.

3 Biopolymères

3.1 Cellulose et dérivés

La cellulose est composée d'unités D-anhydroglucopyranose liées par des liaisons glycosidiques β -(1-4) formant des chaînes à structure linéaire. Cet homopolymère est l'un des polymères les plus abondants dans la nature. Sa structure est essentielle aux plantes, aux algues, aux microalgues et aux champignons. Environ la cellulose représente 40 % de la fraction carbonée des plantes. Le coton est une source potentielle de cellulose, car il en contient plus de 90 % en poids [14,15]. Afin d'élargir les applications de la cellulose, des dérivés ont été produits par modification chimique. Les dérivés cellulosiques présentent des caractéristiques telles qu'une rigidité élevée, une faible ductilité, une bonne transparence et une fenêtre de traitement thermique étroite ; par exemple, l'acétate de cellulose, l'acétate de propionate de cellulose (CAP), l'acétate de butyrate de cellulose (CAB), la méthylcellulose, l'éthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose [5].

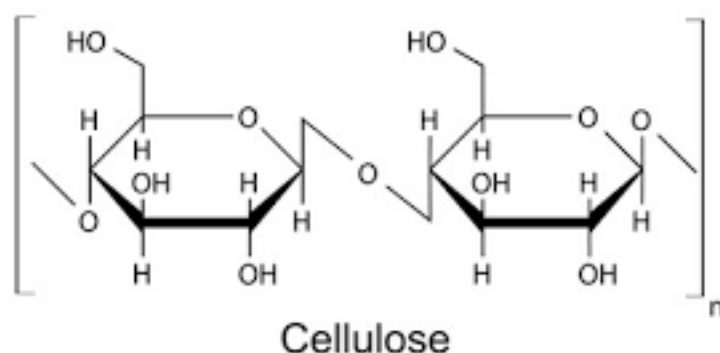


Figure 2.1: Structure de la cellulose

3.2 Amidon et dérivés

L'amidon est un polysaccharide composé de deux composants macromoléculaires majeurs : l'amylose et les polymères d'amylopectine. L'amylose est le composant linéaire de l'amidon. Ce polysaccharide est formé d'unités D-glucose liées par des liaisons α (1-4) et peut atteindre une masse moléculaire de 10^6 . Le composant ramifié est l'amylopectine, un polysaccharide composé d'unités D-glucose liées par des liaisons α (1-4) et d'environ 5 % par des liaisons α (1-6). Sa masse moléculaire varie de 50 à 500×10^6 .

L'amidon est la principale matière première des plantes. Selon l'espèce végétale, la composition en polysaccharides, la morphologie des granules et les structures granulaires ordonnées varient. Cette variabilité a un impact direct sur les propriétés fonctionnelles de l'amidon [16]. Des propriétés fonctionnelles telles que la cristallinité, le pouvoir gonflant et la viscosité dépendent de la composition en polysaccharides, c'est-à-dire du principal rapport amylose/amylopectine. La cristallinité diminue et le pouvoir gonflant semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en amylose de l'amidon [16]. De plus, afin d'améliorer et d'étendre les applications de l'amidon, des modifications biotechnologiques, chimiques et physiques ont été explorées [1]. Une modification biotechnologique implique le contrôle des conditions de croissance de la plante, la sélection des variétés de graines et la manipulation génétique. La modification physique comprend la pré gélatinisation, le gonflement à l'eau froide, le

traitement à la chaleur et à l'humidité (HMT) et le traitement à sec par chauffage (DHT) de l'amidon. La transformation chimique de l'amidon comprend des processus tels que l'hydrolyse acide/dextrinisation, l'oxygénation, la réticulation et l'estérification [18,19].

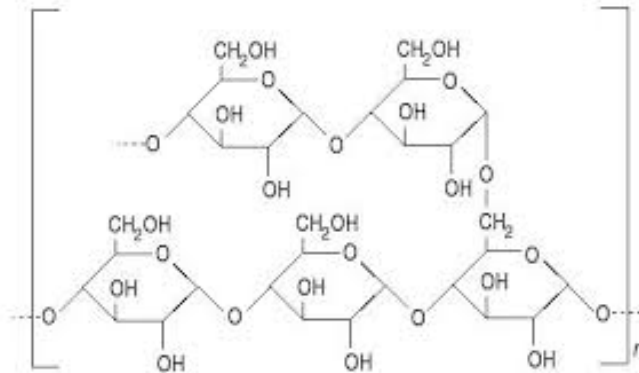


Figure 2.2 : Structure de l'amidon

3.3 Acide polylactique PLA

Le PLA est un polyester thermoplastique aliphatique linéaire. Son précurseur est l'acide lactique, une molécule énantiomère composée d'énantiomères L ou (S) et D ou (R) [20]. Ce monomère peut être produit bio technologiquement par fermentation microbienne d'hydrates de carbone [20,21], puis polymérisé pour obtenir du PLA. La polymérisation peut s'effectuer de trois manières : l'autocondensation de bandes d'acide lactique individuelles, l'ouverture de cycle des lactides ou la polycondensation [20]. Des bactéries spécifiques, comme les *Lactobacillus*, peuvent produire de l'acide lactique.

De plus, une souche d'*Escherichia coli* modifiée par génie métabolique a été modifiée pour produire directement du PLA. Cette souche peut produire jusqu'à 11 % en poids d'homopolymère de PLA en utilisant le glucose comme source de carbone [21]. Des efforts restent nécessaires pour un développement approprié et rentable du polymère PLA. À cet égard, différentes matières premières issues de déchets humides sont explorées pour la production d'acide lactique. Environ 2,1 à 3,8 kg de déchets secs sont utilisés pour produire 1 kg de résine PLA, selon le type de matière première [22]. Les émissions de gaz à effet de serre tout au long du cycle de vie sont également analysées [22] et une analyse économique [23]. Le PLA n'est ni toxique, ni biocompatible, ni biodégradable, ni compostable [20], ce qui en fait un polymère potentiel pour de nombreuses applications dans des domaines tels que l'industrie médicale, les sacs de compostage et l'emballage alimentaire [24].

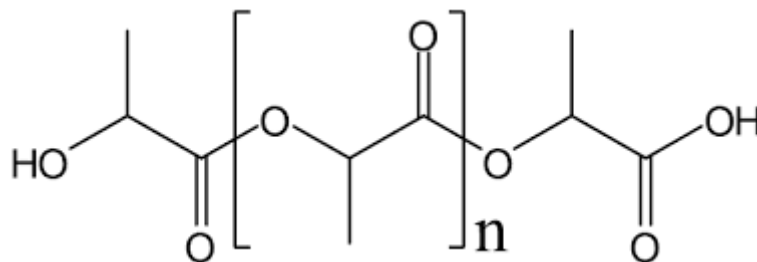


Figure 2.3: Structure du PLA

3.4 Chitosane et dérivés

Le chitosane est un biopolymère de type polysaccharide de très grande diversité dû à son origine et à son procédé d'extraction. Son degré de déacétylation (de 60 à 100 %) et sa masse molaire (d'oligomères $M_w < 5\,000\text{ g.mol}^{-1}$ à 2.106 g.mol^{-1}) influent grandement sur ses propriétés physico-chimiques tels que la viscosité, sa conformation en solution et sa solubilité.

3.4.1 L'obtention du chitosane (ou bien Source de chitosane) :

Le chitosane ne se trouve que rarement dans la nature. Il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons les Zygomycètes, et chez quelques insectes au niveau de la paroi abdominale des reines termites par exemple. Il n'y a donc pas vraiment de sources primaires de chitosane exploitable, et la source majeure provient de la désacétylation de la chitine obtenue à partir des carapaces de crustacés (Figure 2.2). Cependant, d'autres sources de chitine (et donc de chitosane) sont apparues au niveau des autres règnes biologiques, elle est signalée dans les parois cellulaires des champignons et de certaines algues chlorophycées, au niveau de l'endosquelette des céphalopodes, ainsi que dans la paroi de certaines levures et bactéries (Figure 2.2)

Le meilleur rendement d'extraction de la chitine est actuellement observé chez les crustacés qui en constituent la principale source au niveau industrie

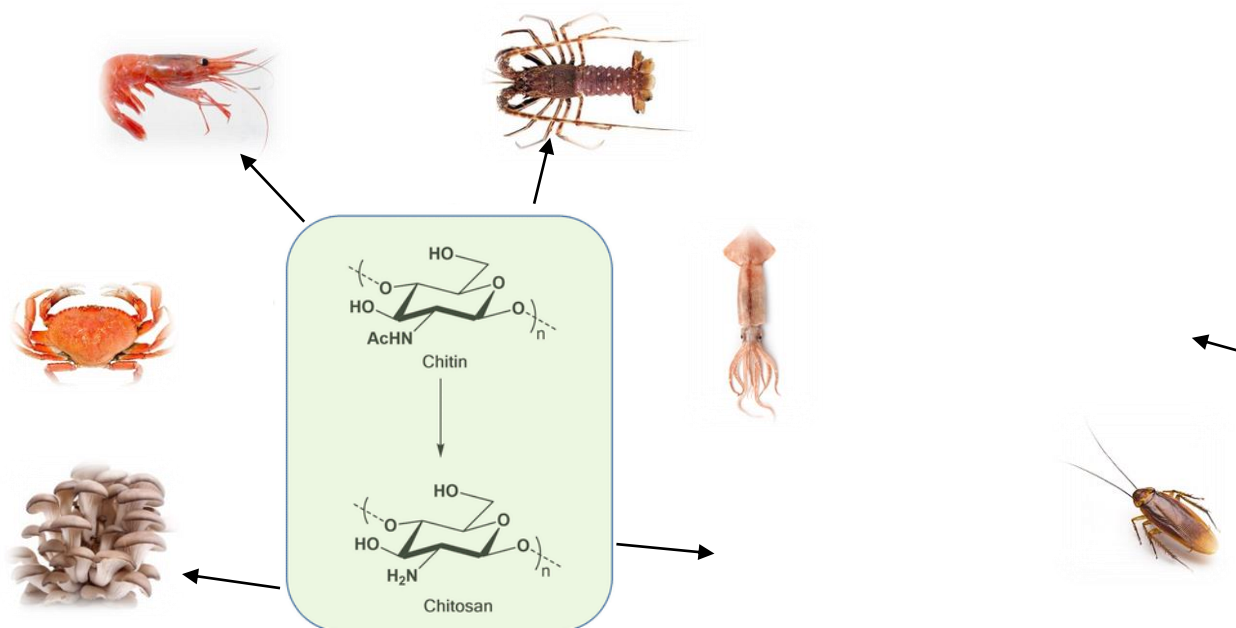


Figure 2.4 : Sources de chitine et de chitosane avec leurs applications potentielles [32]

3.4.2 Production de chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)

Les techniques actuelles permettent, à partir des déchets, d'aboutir à une déminéralisation et à une déprotéinisation convenables de la carapace et donc à une chitine partiellement purifiée (Figure 2.3).

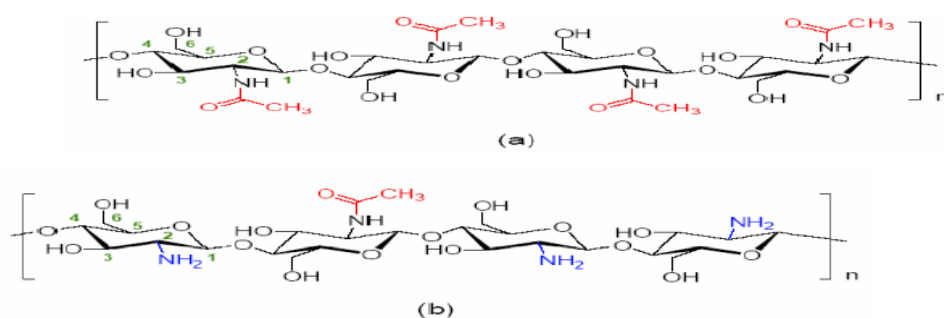


Figure 2.5 : Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b)

En partant de la chitine, on peut également moduler à souhait le degré d'acétylation et la masse molaire du polymère, pour obtenir des chitosanes variés grâce à des hydrolyses basiques contrôlées. Si l'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable, l'étape la plus délicate reste la désacétylation qui nécessite de substituer suffisamment les groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut entraîner une réduction excessive de longueur de chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de température, il est donc possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine. Un DA inférieur à 10 % est rarement atteint par un procédé simple, la désacétylation totale nécessite plusieurs étapes. L'échantillon étant soit lavé, soit dissous et reprécipité entre deux cycles. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine [25]. La désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide [26].

Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...).

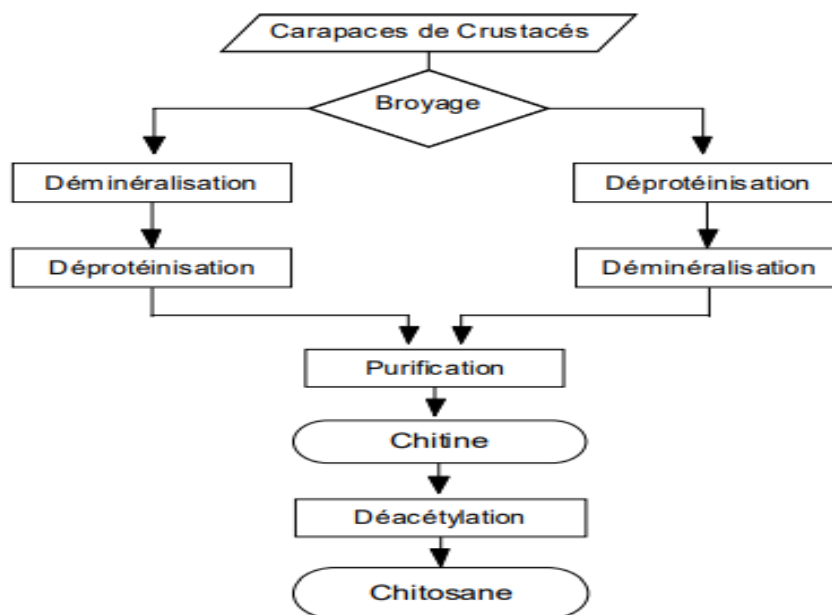


Figure 2.6 : Procédé de la fabrication de chitine et chitosane

3.4.3 Les propriétés du chitosane

3.4.3.1 Propriétés poly-électrolytiques

Les propriétés poly-électrolytiques du chitosane en milieu acide en

- Son caractère polycationique suite à la cationisation des fonctions amines
- Sa Forte densité de charge
- Son excellent pouvoir flocculant (Propriétés chélatantes et complexantes vis-à-vis des entités anioniques)
- Ses Propriétés d'encapsulation

3.4.4 Le chitosane modifié

Plusieurs méthodes ont été utilisé pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, les propriétés d'adsorption / désorption. Parmi ces méthodes :

- Formation de mélange physique avec d'autres polymères. [27]
- Modification chimique par greffage. [28]
- Formation des réseaux de polymère interpénétré. [29]
- Méthode de réticulation physique ou chimique, qui est l'étude de ce travail. [30]

3.4.5 Chitosane réticulé

3.4.5.1 Réticulation physique : Guibal et al [31] ont indiqué qu'il serait intéressant de créer de nouveaux conditionnements de chitosane (billes, microsphères, particules, ou film), et de les employer au lieu de la poudre, puisque la production des billes en gel, par exemple, diminue la cristallinité résiduelle du polymère, qui augmente la porosité du matériel dû à l'augmentation de la surface spécifique du chitosane, qui accentue son pouvoir adsorbant.

3.4.5.2 Réticulation chimique : Le chitosane a trois types de groupements fonctionnels réactifs : un groupement amine primaire et deux groupements hydroxyles primaire et secondaire. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés, surtout sur le groupement amine [32]. Ces groupements fonctionnels permettent des réactions de substitutions et de modification chimique directement sur le produit qui donnent de nombreuses matières utiles pour différents domaines d'applications. L'augmentation de la capacité d'adsorption de chitosane après un Procédé de réticulation chimique est expliquée par l'augmentation de l'espace entre les chaînes de chitosane, qui est responsable de l'amélioration de l'accessibilité des groupements amine par les ions métalliques par abaissement de la cristallinité et par conséquent la libération des chaînes de polymère enchevêtrées. La nature flexible de la chaîne du polymère permet la complexation de la structure avec les ions métalliques. [33]

3.4.5.3 Chitosane sulfoné : Le chitosane sulfoné est un dérivé fonctionnalisé du chitosane, un polysaccharide naturel obtenu par déacétylation de la chitine, présent dans les exosquelettes de crustacés. L'introduction de groupes sulfonate ($-SO_3H$) sur la chaîne du chitosane confère à ce polymère des propriétés physico-chimiques remarquablement améliorées, notamment une solubilité accrue dans l'eau, une conductivité ionique plus élevée, et une capacité d'interaction ionique renforcée avec les biomolécules, les ions métalliques ou les composés chargés. Ces propriétés font du chitosane sulfoné un excellent candidat pour des applications avancées, notamment comme membrane échangeuse de protons dans les piles à combustible polymères (PEMFC), ou encore dans le domaine biomédical en tant que matériau anticoagulant, imitant partiellement l'activité de l'héparine grâce à la présence de groupes sulfonés. Par ailleurs, ses capacités de complexation et d'adsorption le rendent particulièrement utile pour le traitement des eaux usées, en capturant efficacement les métaux lourds et les colorants. Le chitosane sulfoné représente ainsi une alternative biodégradable et non toxique aux polymères synthétiques classiques, avec un fort potentiel dans les domaines de l'énergie, de la santé et de l'environnement.

1.1 Les membranes à base de biopolymères

Selon L'UIPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les biopolymères sont des bio macromolécules synthétisées par des organismes vivants et selon la définition de l'ADEME (Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie), ce sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux (Figure 2.1). Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes

3.5 Les membranes à base de chitosane :

L'usage pratique du chitosane a été particulièrement confiné aux formes non modifiées. Pour un accès dans son utilisation, la modification chimique des chaînes du chitosane a été proposée pour produire de nouvelles matières.

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : un groupe aminé et deux groupes hydroxyles primaire et secondaire. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés, surtout sur le groupe amine [34]. Ces groupes fonctionnels permettent des réactions de substitution et des modifications chimiques directes sur le produit, qui donnent de nombreuses matières utiles pour différents domaines d'application.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution et la grandeur des pores, et les propriétés d'adsorption / désorption. Parmi ces méthodes : la formation de mélange physique avec d'autres polymères [34] ou/et la modification chimique par le greffage [14], la formation des réseaux de polymère interpénétré [15] et la méthode de réticulation [35].

3.6 Les membranes à base de chitosane réticulé :

Les membranes de chitosane naturel sont fortement gonflées dans les solutions aqueuses, et les membranes gonflées perdent, habituellement, leur sélectivité et montrent une faible stabilité.

Le développement des procédures de réticulation des polysaccharides cationiques, comme le chitosane, a augmenté leurs champs d'application [16]

Les polysaccharides peuvent être réticulés par une réaction entre les groupes amines ou hydroxyles des chaînes polymériques avec un agent de réticulation pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [17].

Les matières de polymères réticulés ont une structure de réseau tridimensionnel et peuvent se gonfler considérablement dans les milieux aqueux sans dissolution. La réticulation fixe deux unités structurales qui peuvent appartenir ou non à la même chaîne polymérique de chitosane [19] et forme un pont entre les chaînes polymériques. Ces unités structurales peuvent être des groupes amines ou hydroxyles [36]. Les groupes aminés de chitosane sont plus actifs que les groupes hydroxyles et peuvent être attaqués plus facilement par le réticulant.

Les agents de réticulation les plus communs et les plus utilisés avec le chitosane, jusqu'à présent, sont : les dialdéhydes comme le glyoxal, et le glutaraldéhyde en particulier [19]. Ces réticulant sont employés généralement pour stabiliser le chitosane dans les solutions acides [37].

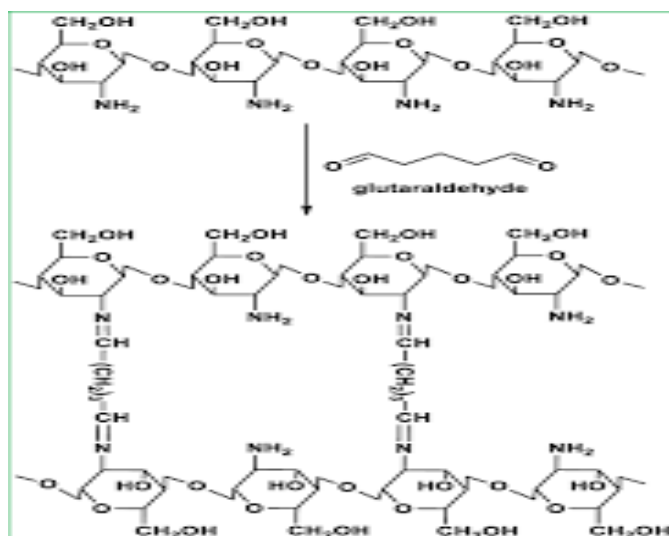


Figure 2.7 : structure possible du chitosane réticulé par le Glutéraldéhyde

L'usage du glutaraldéhyde, un agent de réticulation bi fonctionnel, peut bloquer les groupes amines de chitosane : les deux groupes fonctionnels de glutaraldéhyde ($-CHO$) réagissent simultanément, au cours de la réticulation, avec deux sites de chitosane ($-NH$) [38] formant facilement des liaisons imines covalentes à travers la réaction de base de Schiff (l'établissement de la résonance avec les doubles liaisons éthylénique adjacentes) [39].

La réticulation des membranes de chitosane leur confère des propriétés plus attrayantes (améliore la résistance mécanique et renforce la stabilité chimique du chitosane dans les solutions acides) et permet l'adaptation de ces membranes en fonction des applications choisies.

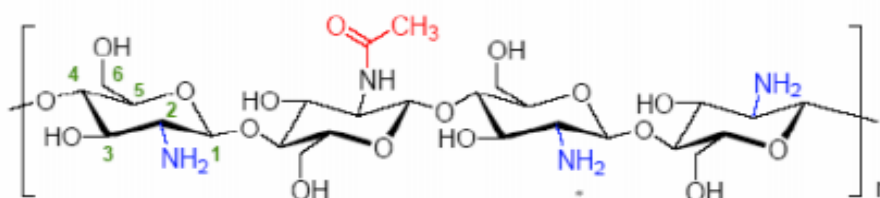


Figure 2.8 : Structure chimique du chitosane

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C (2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C (3) et le carbone C (6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives

pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques.

3.7 Membrane à base de chitosane sulfoné :

Les membranes à base de chitosane sulfoné représentent une nouvelle génération de matériaux polymères fonctionnels, développés pour répondre aux exigences croissantes en matière de durabilité, de performance ionique et de biocompatibilité dans diverses applications. En introduisant des groupes sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$) sur la chaîne du chitosane, la membrane acquiert des propriétés d'échange de protons ou d'anion, selon le type de modification, ce qui la rend particulièrement attractive pour des applications comme les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ou l'électrodialyse.

Contrairement aux membranes synthétiques comme le Nafion®, le chitosane sulfoné est biodégradable, abondant, non toxique, et peut être modifié chimiquement pour optimiser sa conductivité ionique, sa stabilité thermique et mécanique, et sa résistance à l'oxydation.

Dans les piles à combustible, ces membranes permettent le transport sélectif des protons tout en bloquant les électrons et les gaz, jouant ainsi un rôle clé dans le rendement énergétique du système. Les études ont montré que l'introduction de groupements sulfonés augmente la conductivité protonique du chitosane de plusieurs ordres de grandeur, en particulier en milieu hydraté [Li et al., 2005]. De plus, les membranes de chitosane sulfoné peuvent être combinées avec d'autres polymères (comme le polybenzimidazole, PVA ou les nanoparticules) pour créer des matériaux composites encore plus performants.

Outre l'énergie, ces membranes sont également explorées dans les domaines biomédicaux (pansements cicatrisants, membranes anticoagulantes) et environnementaux (séparation de polluants, filtration d'eaux usées), grâce à leur structure poreuse, leur affinité pour les ions métalliques et leur facilité de mise en forme.

4 La Bentonite :

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce.

La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [40]. Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France.

Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [41].

4.1 La montmorillonite

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai. Le reste ce sont des impuretés tels que : quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

La montmorillonite, appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type TOT dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente. Les forces de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [42].

4.1.1 Structure de la montmorillonite :

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hofman, K. Endel et D. Wilm. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite [43]. La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires.

Les feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure : T.O.T. ou 2 : 1) selon la représentation schématique suivante :

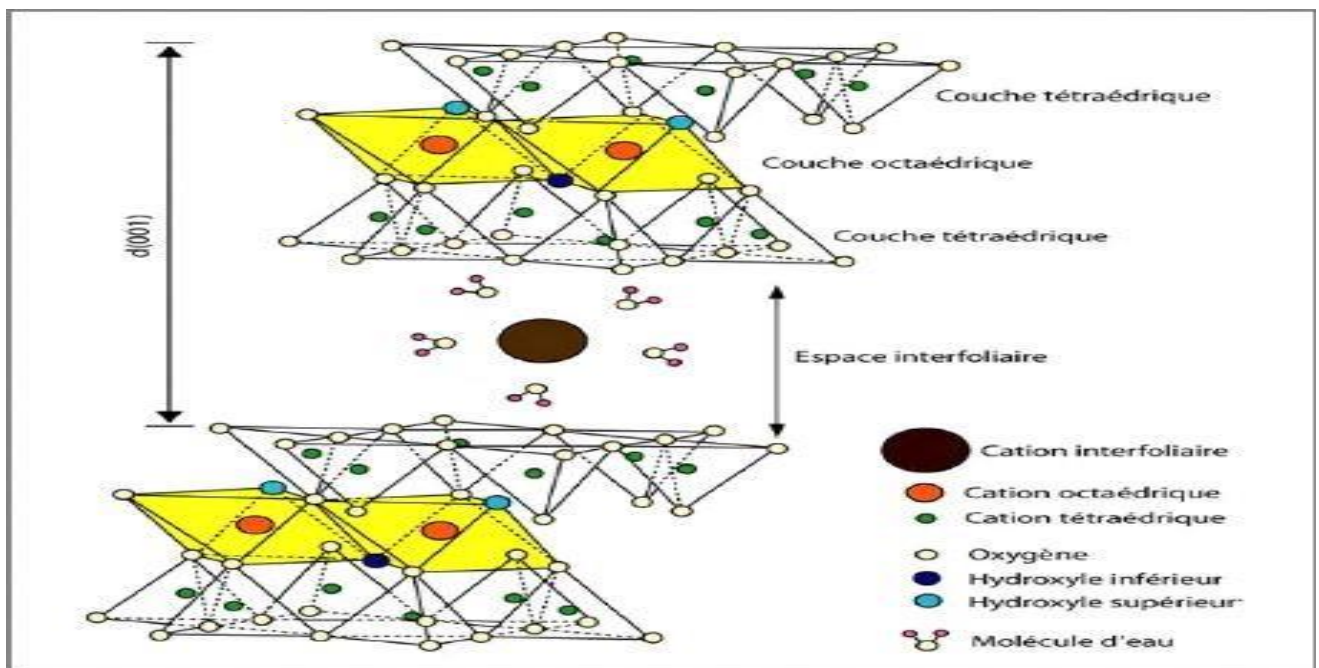


Figure 3.1 : Structure de la montmorillonite

4.1.1.1 Microstructure : Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la Figure 3.2.

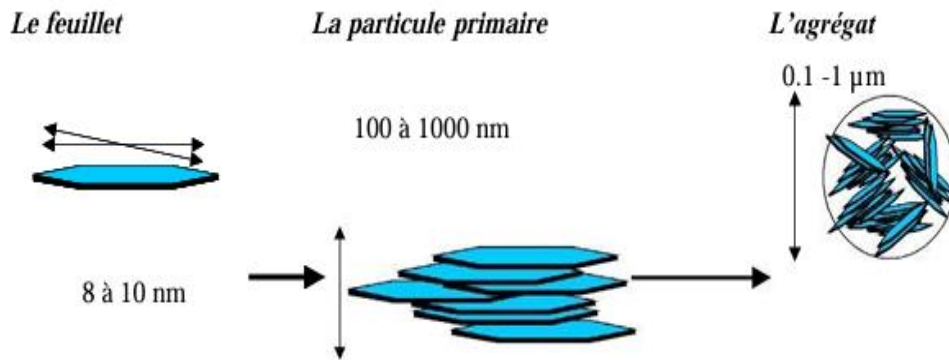


Figure. 3.2: Structure multi-échelle de la montmorillonite

4.1.1.2 Capacité de gonflement : L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [18]. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [44].

4.1.1.3 Colloïdalité : La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeable) [45]. Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspension instable. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

4.1.2 Domaines d'application de la Montmorillonite :

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les Montmorillonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [46]. Enumérons quelques utilisations. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols [47], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [48], synthèse d'aldéhydes [49], Formation d'esters [50].

Les Montmorillonites, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.

Utilisées comme source de silice et d'alumine les Montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols.

Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [51]. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés.

Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques savons et shampoings, pommades, crème dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

Partie expérimentale

1 Matériels et méthodes

1.1 Objectif :

Le principal objectif de ce travail est l'élaboration de membranes à base de chitosane modifié et montmorillonite dans le but d'obtention d'une membrane échangeuse de protons

Matériel utilisé dans la préparation des membranes :

- Bêchers



- Spatule



- Agitateurs



- Barreau magnétique



- Boîtes à pétrie



- Moule en silicone



- Balance



- Micropipette



1.2 Produits utilisés

Les produits utilisés dans cette expérience sont : le chitosane, le glutaraldéhyde, montmorillonite, acide acétique, acide sulfurique, phénolphtaléine, hydroxyde de sodium, chlorure de sodium

- Chitosane
- Glutaraldéhyde
- Acide acétique CH_3COOH
- Acide sulfurique H_2SO_4
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Chlorure de sodium NaCl
- Phénolphtaléine

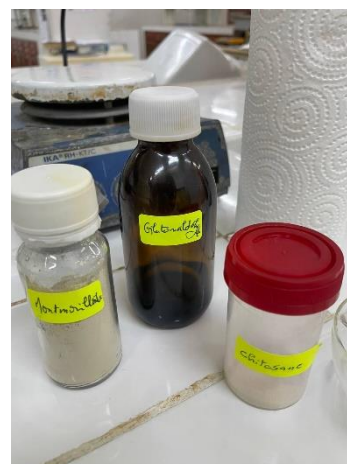


Figure1.1 : Quelques Produit utilisés

1.3 Préparation des membranes :

1.3.1 Premier essai

1.3.1.1 Préparation du mélange :

On a pesé 1g de chitosane est dissous dans 50ml d'une solution à 1% d'acide acétique et le mettre sous agitation pendant 5minutes

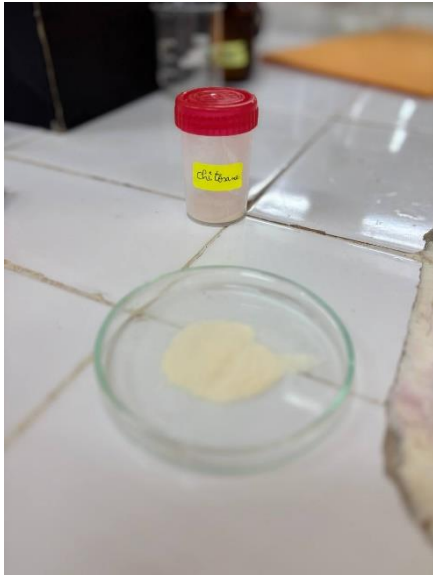


Figure1.2 : Chitosane



Figure 1.3 : Agitation du chitosane

On a divisé le mélange dans plusieurs béchers a des quantités identiques afin d'avoir des préparations à différents pourcentage de montmorillonite puis on a ajouté 10%, 15%, 20%, 25% de montmorillonite, et laisser sous agitation



Figure1.4 : La montmorillonite

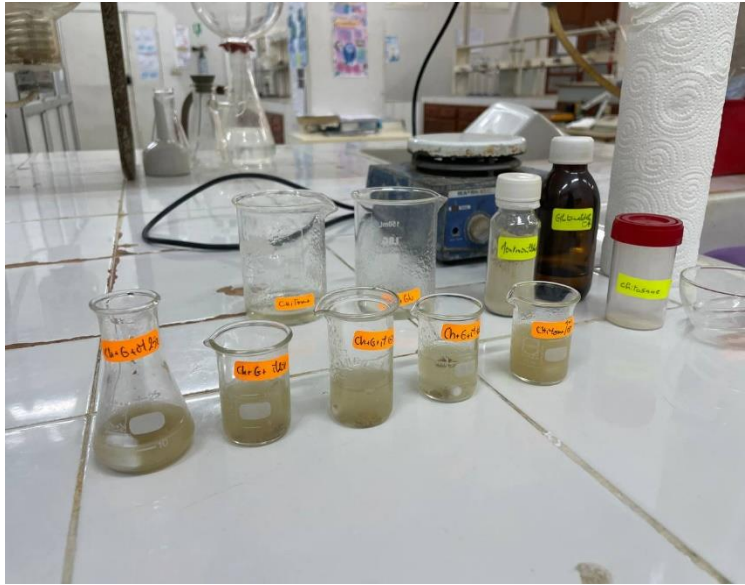


Figure 1.5 : Répartition du mélange à différents pourcentage de montmorillonite

1.3.1.2 Réticulation :

Une fois la montmorillonite est dissoute, une quantité de 2,5 glutaraldéhyde a été ajoutée à l'aide d'une pipette à piston ou bien micropipette afin d'obtenir du chitosane réticulé après avoir l'agité pendant 4h

On a laissé le mélange reposer pendant toute une nuit afin d'éliminer toutes les bulles d'air.



de

Figure 1.6 : L'ajout de glutaraldéhyde avec une micropipette

Puis le mélange a été versé dans des boîtes à pétrie en verre et on laisse les préparations dans l'étuve pendant 24h à 40°C.

Après séchage, on a obtenu ces membranes (figure), qu'on n'a pas pu décoller.

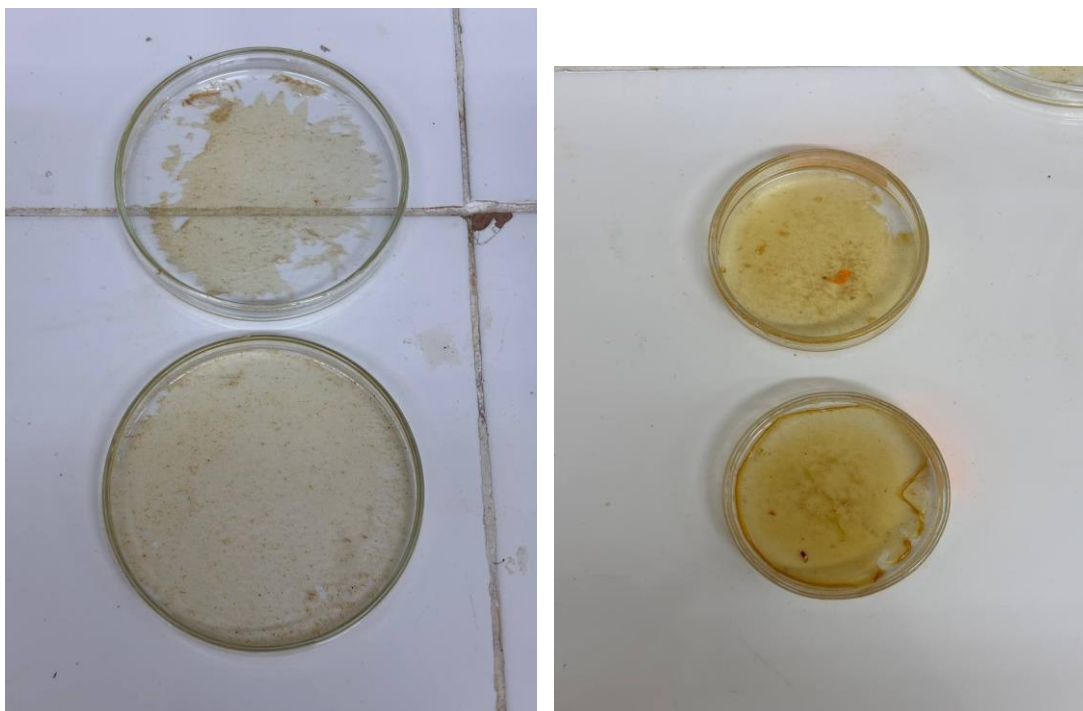


Figure 1.7 : Membrane à base de chitosane +glutaraldéhyde +MMT10

1.3.2 Deuxième essai :

1.3.2.1 Préparation du mélange :

1,5g de chitosane a été pesé et dissous dans 80ml d'une solution à 1% d'acide acétique.

On divise la quantité du mélange en 3 afin de réaliser des membranes à base de chitosane, membranes à base de chitosane réticulé et membranes chitosane réticulé en introduisant la montmorillonite a différentes quantités.

On ajoute ensuite la montmorillonite a différents pourcentages : 10% 15% 20% 25% dans des plusieurs béchers contenant la même quantité du mélange.

On laisse les mélanges sous agitation pendant 6h

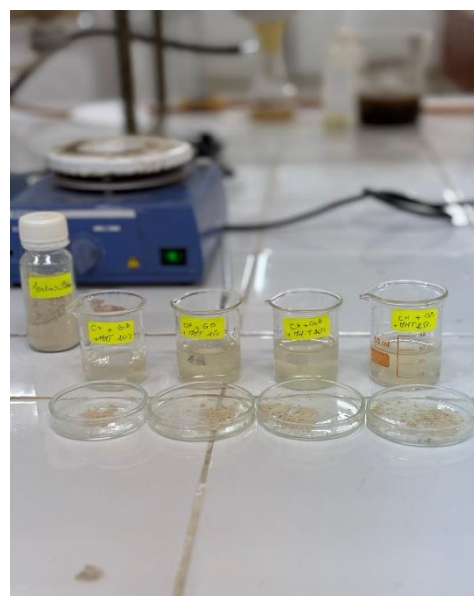


Figure 1.8 : Répartition du mélange à différents pourcentage de montmorillonite



Figure 1.9 : Agitation d'un mélange chitosane et MMT

1.3.2.2 Réticulation :

On ajoute 2,5 μ de glutaraldéhyde et on laisse sous agitation pendant une heure. (Figure 1.8)

On laisse les mélanges se reposer toute une nuit afin d'éliminer les bulles d'air.



Figure 1.10 : L'ajout de glutaraldéhyde avec une micropipette

On fait couler les mélanges dans un moule en silicone et laisser sécher dans l'étuve pendant 24h à 40° C.



Figure 1.11 : Moules en silicone contenant plusieurs échantillons

On décolle les membranes du moule après séchage



Figure 1.12 :Chitosane



Figure 1.13 : Chitosane+Glu

Figure 1.14:Chitosane+MMT10%



Figure 1.15 : Chitosane+Glu+MMT10%



Figure 1.16 : Chitosane+Glu+MMT15%



Figure 1.17 : Chitosane+Glu+MMT20%



Figure 1.18 : Chitosane+Glu+MMT25%

1.3.2.3 Sulfonation :

On fait tremper les différentes membranes sèches dans une solution d'acide sulfurique à 0,72M pendant une heure (1h)

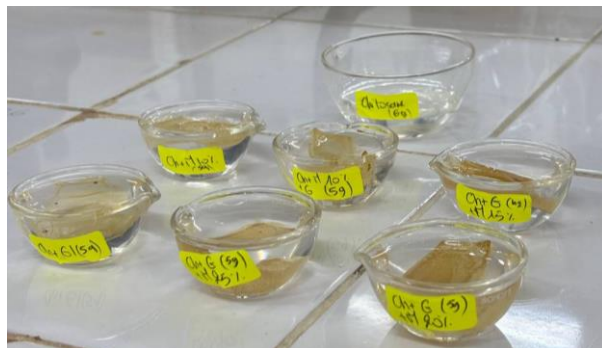


Figure 1.19 : Échantillons de membranes en cours de sulfonation

On a obtenu différentes membranes apres les avoir séchés



Figure 1.20 : Échantillons de membranes

2 Caractérisation des membranes :

2.1 Gonflement :

On a trempé les membranes dans de l'eau pur afin de déterminer les masses avant et après 48h de trempage.

Cette méthode permet de voir si les membranes réalisées se gonflent dans l'eau



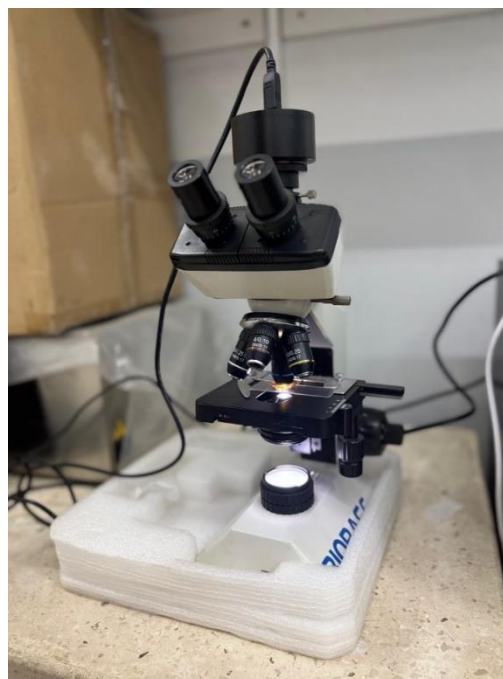
Figure 2.1 : Échantillons de membranes en cours de gonflement



Figure 2.2 : Échantillons de membranes en cours de séchage après gonflement

2.2 Microscopie :

Un instrument d'observation largement utilisé en laboratoire pour examiner des échantillons de petite taille à l'aide de lumière visible est la jumelle optique. Il est équipé de deux oculaires permettant une observation simultanée avec les deux yeux, ce qui offre une meilleure perception du relief. En fonction du modèle, un système de lentilles combinant objectifs et oculaires permet un grossissement allant généralement de 10× à 1000×. Pour les transparents objets ou pour la lumière réfléchie pour les opaques, on peut fonctionner avec la clarté. Ou pour la lumière réfléchie pour les opaques, on peut fonctionner avec clarté. Le microscope binoculaire est particulièrement apprécié pour sa simplicité d'utilisation, précision et polyvalence sont les caractéristiques du microscope binoculaire. Sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment en biologie, en science des matériaux, en éducation et en contrôle



qualité.

Figure 2.3 : Microscope

2.3 Capacité d'échange ionique :

Les valeurs IEC du PEM brut et du PEM encrassé utilisés dans le MFC ont été mesurées avec la méthode de titrage selon l'étude précédente (Hung et al., 2011).

Les membranes ont été trempées dans une solution de NaCl 2,5 M pendant 10 h à température ambiante pour garantir que le proton soit complètement remplacé par l'ion sodium.

Cette solution a ensuite été titrée contre une solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M afin de neutraliser les protons échangés, en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur. La valeur IEC calculée a ensuite été obtenue grâce à l'équation (1) :

$$CEI = ab/m$$

Où IEC est la capacité d'échange d'ions (mmol/g) ;

- a : est le volume de titrant ajouté au point équivalent (ml)
- b : est la concentration molaire du titrant ;
- m : est le poids de la membrane sèche



Figure 2.4 : Installation avec burette pour titrage

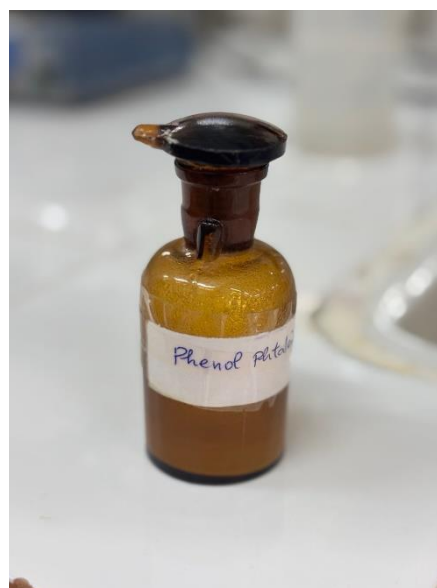


Figure 2.4 : La phénolphthaléine

2.4 ATR

L'analyse par réflexion totale atténuée (ATR) est une spectroscopie avancée principalement utilisée en spectroscopie infrarouge (IR) caractérisant la surface des matériaux. Contrairement à la spectroscopie IR traditionnelle, l'ATR permet une analyse rapide, simple et non destructive pour souvent une préparation laborieuse de l'échantillon.

Le principe repose sur le total interne réflexion interne réfraction' un faisceau entre un indice de force (tel que le diamant ou le germanium) et un compte d'électrons. D'un faisceau entre un indice de force (tel que le diamant ou le germanium) et un nombre d'électrons. Lors de cette réflexion, une onde évanescente pénètre superficiellement l'échantillon sur une profondeur de quelques microns interagissant avec les groupes chimiques présentés. Cette l'interaction génère un spectre avec des propriétés chimiques caractéristiques des interactions chimiques interactions et des groupes fonctionnels sur la surface ou dans la couche superficielle utilisée pour le comptage.et des groupes fonctionnels sur la surface ou dans la couche superficielle utilisés pour le comptage.

On a réalisé une analyse ATR sur les membranes afin d'obtenir des spectres pour étudier les piques de sulfonation et de présence de montmorillonite



3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Comparaison entre les deux expériences

Lors de l'élaboration des membranes, deux types de supports ont été utilisés pour le séchage : des boîtes de Pétri en verre et des moules en silicone. Il a été observé que les membranes préparées dans les boîtes en verre ne se sont pas décollées spontanément, tandis que celles réalisées dans les moules en silicone ont pu être facilement retirées.

Cette différence de comportement peut s'expliquer par les interactions physico-chimiques entre le support et la membrane. Le verre, étant une surface hydrophile et chimiquement plus polaire, favorise des interactions plus fortes (liaisons hydrogène ou forces de Van der Waals) avec le chitosane et ses dérivés. Cela rend l'adhérence entre la membrane et le support plus importante, d'où la difficulté à la décoller.

En revanche, le silicone est un matériau hydrophobe, chimiquement inerte, avec une faible énergie de surface. Il limite donc les interactions avec les polymères hydrophiles comme le chitosane, ce qui facilite le démoulage. Ce type de support est d'ailleurs souvent recommandé pour la fabrication de films ou de membranes quand un démoulage facile est recherché.

La différence d'adhérence entre le verre et le silicone provient de la nature chimique et physique des surfaces.

1. Surface du verre :

- Le verre (principalement du dioxyde de silicium, SiO_2) est une surface hydrophile et polaire.
- Il porte naturellement des groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) à sa surface.
- Le chitosane et ses dérivés (surtout s'il est sulfoné) sont également hydrophiles et riches en groupes fonctionnels polaires ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$).
- Ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques avec la surface du verre.
- Résultat : forte adhésion → la membrane colle fortement au verre et ne se décolle pas facilement.

2. Surface du silicone :

- Le silicone (polydiméthylsiloxane, PDMS) a une surface hydrophobe et faiblement polaire.
- Sa surface est constituée de chaînes contenant des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$), peu réactifs.
- Il y a très peu, voire aucune interaction chimique significative entre le silicone et le chitosane (pas de liaisons d'hydrogène ni d'attraction électrostatique).
- Résultat : faible adhésion → la membrane se décolle facilement après séchage.

✂ En résumé :

Verre = surface hydrophile → forte interaction avec chitosane → membrane collée.

Silicone = surface hydrophobe → très peu d'interactions → membrane se décolle.

3.2 Gonflement

Membranes	Masse avant gonflement (g)	Masse après gonflement (g)
10% de MMT	0,15	0,24
15% de MMT	0,17	0,28
20% de MMT	0,18	0,29
25% de MMT	0,22	0,38

Tableau 3.1 : Résultat du au gonflement



Figure 3 .1 : Membrane à base de ch apres gonflement



Figure 3.2 : Membrane à base de CH+MMT10%

Les masses ont augmentés cela signifie que les membranes ont absorbés de l'eau

La membrane à base de chitosane a été dissoute complètement après 48h

Le gonflement des membranes permet d'hydrater la membrane, de favoriser les échanges ioniques ou moléculaires, et de maintenir sa performance dans un équilibre entre flexibilité, sélectivité et conductivité.

Les membranes ont repris leurs masses après 48h.

3.3 Microscope

3.3.1 Avant sulfonation

3.3.1.1 Chitosane

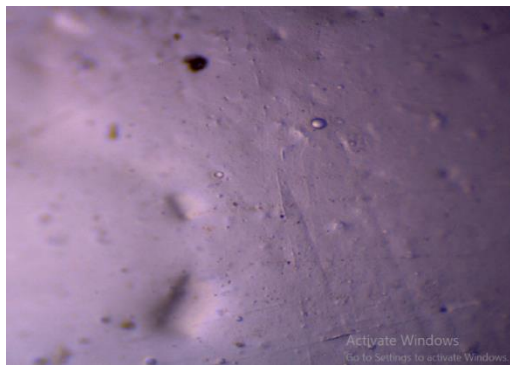


Figure 3.3 : Vue microscopique(x4) d'une membrane à base de Ch

- La surface de la membrane apparaît relativement homogène, avec une structure lisse, mais non parfaitement uniforme.
- On observe la présence de petits pores ou microcavités circulaires répartis sur la surface
- La topographie de la membrane semble globalement compacte avec peu de porosité visible à ce grossissement

3.3.1.2 Chitosane+glutaraldehyde (reticule)



Figure 3.4 : Vue microscopique(x4)

Figure 3.5 : Vue microscopique(x10)

- L'image montre une surface jaune orangé, probablement due à l'éclairage ou à un filtre optique.
- La réticulation par le glutaraldéhyde entraîne souvent une augmentation de la rigidité et de la densité réticulaire, ce qui peut provoquer :
 - Une réduction de la porosité macroscopique, mais une augmentation de la densité de réseau au niveau microscopique.
 - Des micro-irrégularités de surface, dues à une réticulation non homogène ou à des phénomènes de gélification.

La structure semble moins lisse que celle de la membrane sans réticulant, ce qui est cohérent avec la formation de liaisons covalentes entre les chaînes de chitosane

3.3.1.3 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 10%

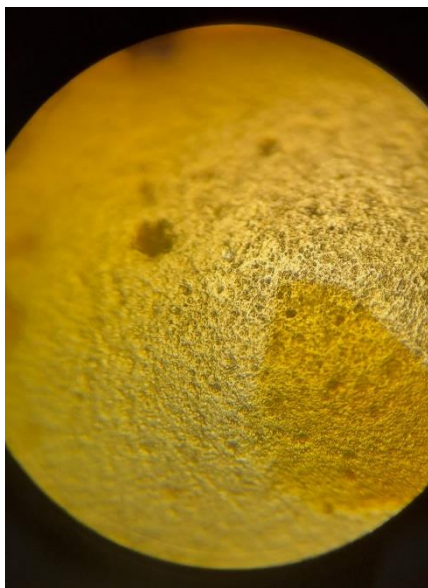


Figure 3.6 : Vue microscopique(x4)

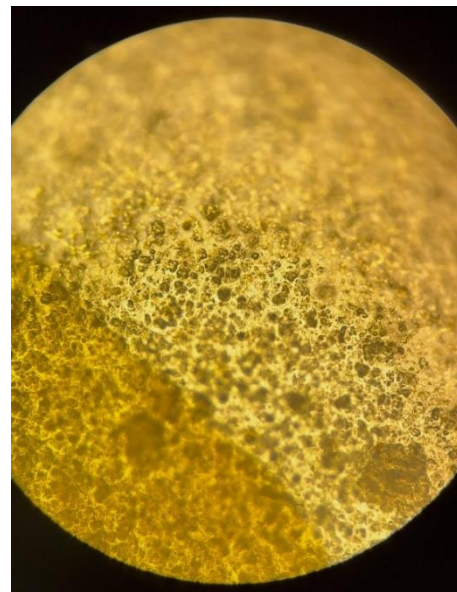


Figure 3.7 : Vue microscopique(x10)

- L'image présente une surface hautement texturée, affichant une granularité marquée. • Ces motifs pourraient être des voies préférées ou des canaux interparticulaires (canaux de diffusion) créés par :
 - Une dispersion incomplète de la montmorillonite.
 - Un réseau polymère hétérogène résultant de la réticulation et de l'existence de charges (les canaux de diffusion) On utilise fréquemment ce terme pour faire référence à des conduits de petite taille, comme les micro- ou nano-voies, par lesquels les solutés ou solvants peuvent se déplacer à travers la membrane.

3.3.1.4 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 15%



Figure 3.8 : Vue microscopique(x4)



Figure 3.9 : Vue microscopique(x10)

L'image de la membrane révèle une hétérogénéité significative. La présence d'une zone sombre, probablement un agrégat de MMT, ainsi qu'une texture globalement granuleuse, suggère une dispersion non uniforme de la montmorillonite et/ou des variations de surface liées au processus de fabrication ou à la réticulation.

3.3.1.5 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 20%

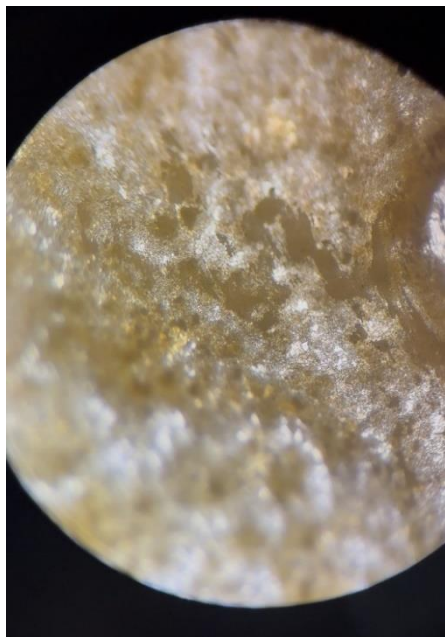


Figure 3.10 : Vue microscopique(x4)

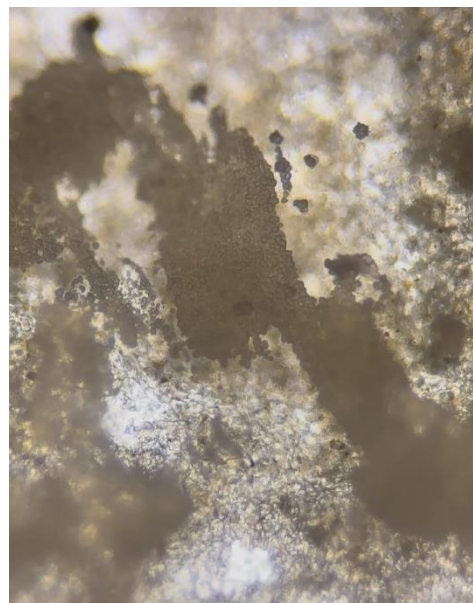


Figure 3.11 : Vue microscopique(x10)

- L'observation principale est la forte hétérogénéité de la membrane, caractérisée par un ou plusieurs agrégats macroscopiques de MMT

- Dispersion partielle et Morphologie de Surface : Malgré l'agrégation, la texture granuleuse de la surface restante suggère qu'une partie de la MMT est bien dispersée, mais qu'elle influence la topographie de la membrane, la rendant non lisse.

3.3.1.6 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 25%

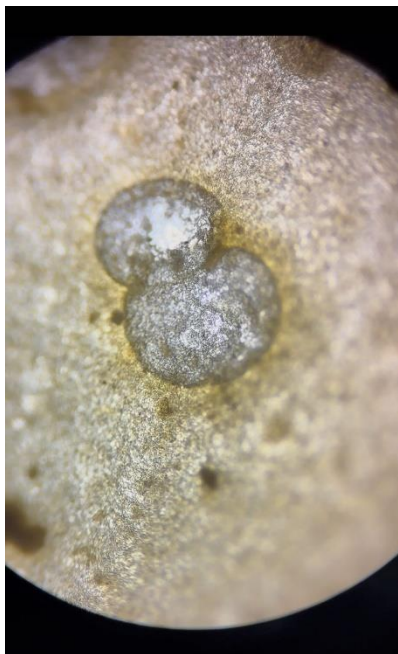


Figure 3.12 : Vue microscopique(x4)

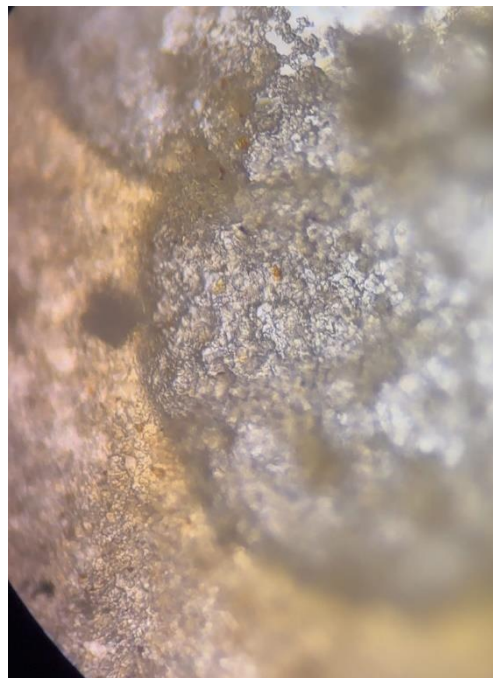


Figure 3.13 : Vue microscopique(x10)

- Pour une concentration de 25% de MMT, il est fort probable que cette région sombre soit un agrégat prédominant de montmorillonite. Plus la quantité de MMT s'accroît, plus le danger d'auto-agrégation des nanoparticules se renforce, particulièrement si les techniques de dispersion
- Cela révèle une variation marquée de la MMT dans la matrice de chitosane.

3.3.2 Après sulfonation

3.3.2.1 Chitosane

À ce grossissement, la membrane de chitosane sulfonée présente une surface particulièrement homogène et lisse. L'absence de bulles, de porosité marquée ou d'amas conséquents témoigne d'une maîtrise parfaite du processus de création de la membrane, conduisant à une structure densément et uniformément macroscopique.



Figure 3.14 : Vue microscopique(x4)

3.3.2.2 Chitosane+glutaraldehyde (reticule)

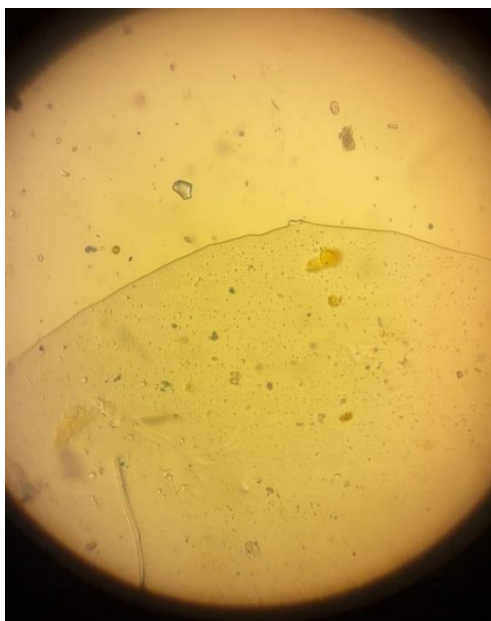


Figure 3.16 : Vue microscopique(x4)

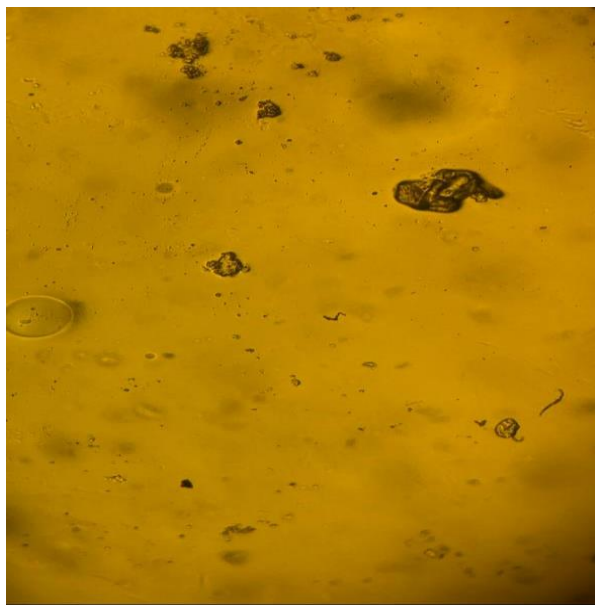


Figure 3.15 : Vue microscopique(x10)

La membrane de chitosane réticulée au glutaraldéhyde et sulfonée affiche une surface plutôt lisse et translucide, bien qu'elle soit dotée d'une texture légèrement granuleuse et comporte de petites inclusions ou anomalies dispersées. Même si elle ne présente pas les grandes bulles ou la porosité extrême qu'on constate dans d'autres échantillons

3.3.2.3 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 10%

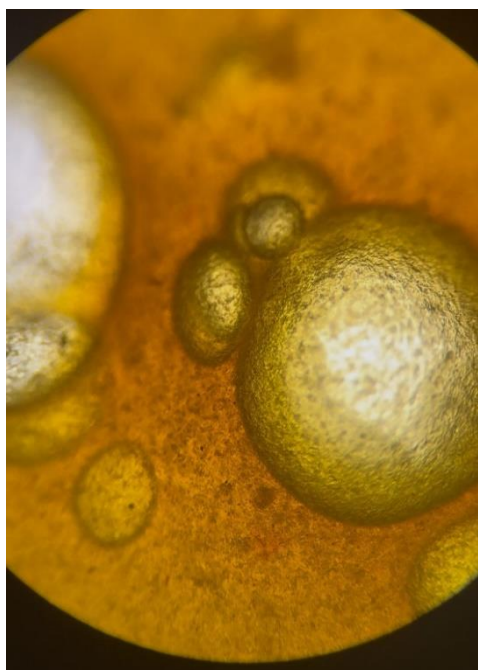


Figure 3.17 : Vue microscopique(x4)

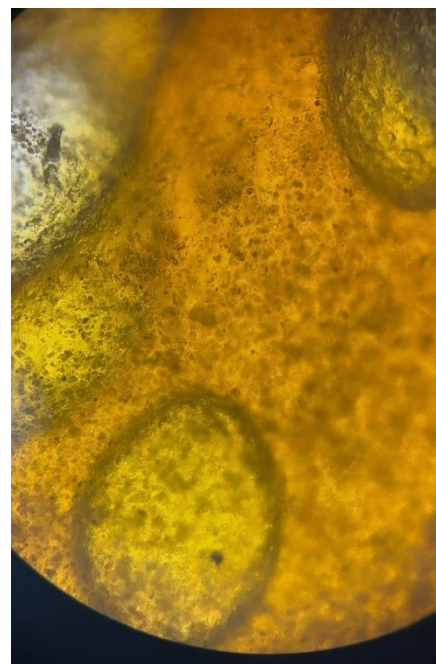


Figure 3.18 : Vue microscopique(x10)

L'image représente une surface non uniforme, caractérisée par des formes sphériques de tailles variées, signalant l'existence de pores, des variations de densité ou une distribution inégale des composants. Ces observations sont cruciales pour comprendre les propriétés physiques de la membrane, comme sa porosité ou la répartition des groupes sulfonates, qui influenceront directement son efficacité dans diverses applications.

3.3.2.4 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 15%

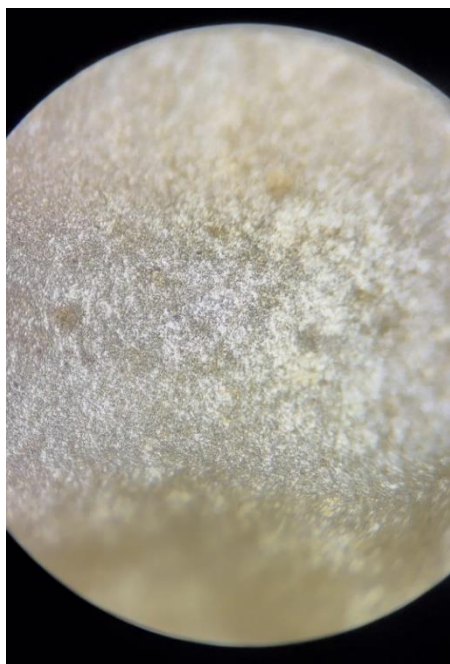


Figure 3.19 : Vue microscopique(x4)

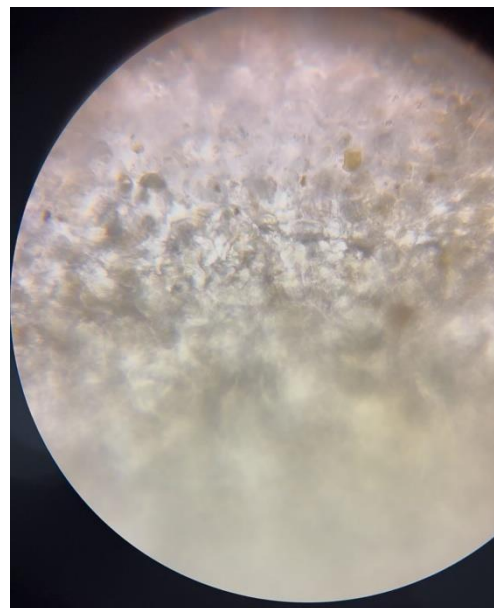
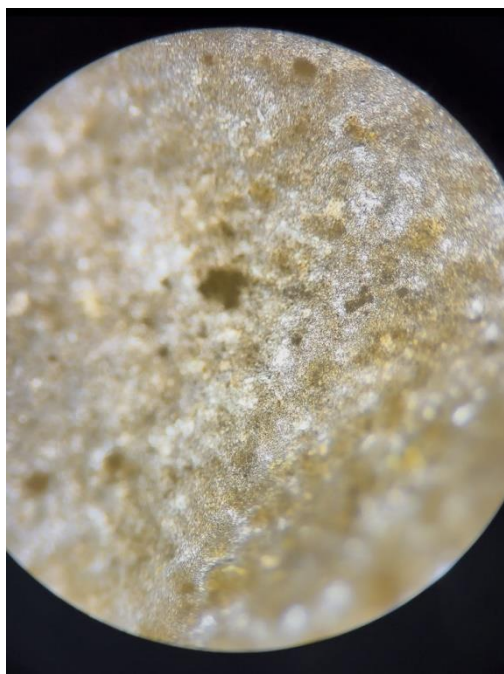


Figure 3.20 : Vue microscopique(x10)

L'image révèle une texture de surface plus fine et granuleuse que celle de la membrane (10% de Montmorillonite), suggérant une meilleure dispersion de la Montmorillonite et une rugosité accrue. Cette observation met en lumière l'influence de la concentration plus élevée en Montmorillonite sur la microstructure de la membrane, élément clé pour comprendre ses propriétés et performances.



3.3.2.5 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 20%

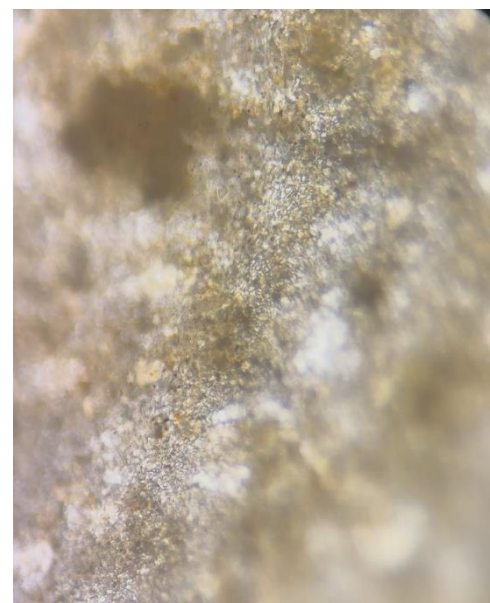


Figure 3.21 : Vue microscopique(x4)

Figure 3.22 : Vue microscopique(x10)

Quand on regarde cette photo, on voit clairement que la membrane est devenue bien plus grumeleuse et probablement plus rugueuse que les précédentes. On remarque aussi des trous ou des creux plus nets (les pores). Cela veut dire que, quand on met 20% de Montmorillonite, ça change vraiment la surface de la membrane, et ça va sûrement avoir un impact sur la façon dont elle laisse passer les choses ou sur sa perméabilité

3.3.2.6 Chitosane + Glutaraldéhyde + MMT 25%



Figure 3.23 : Vue microscopique(x4)

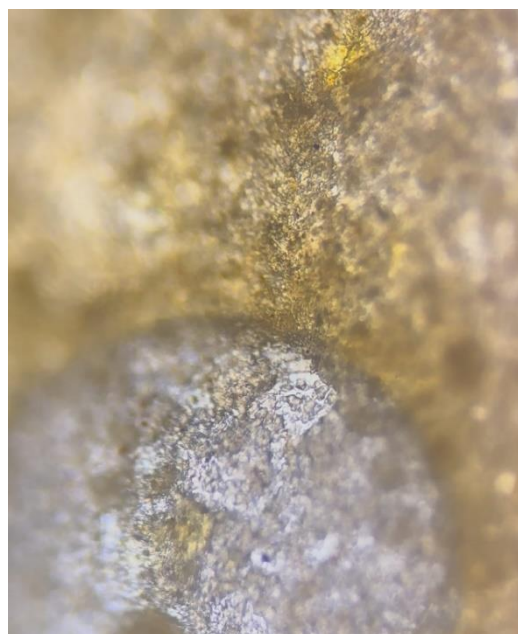


Figure 3.24 : Vue microscopique(x10)

La photo montre une surface très agitée, avec beaucoup de grosses "bulles" ou "bosses" et des zones un peu texturées entre elles. On dirait que la très forte concentration en Montmorillonite a chamboulé la surface, Plus il y a de Montmorillonite, plus ces 'canaux de diffusion' semblent désorganisés ou tortueux, ce qui pourrait rendre le passage de certaines molécules plus difficile ou au contraire en favoriser d'autres.

3.4 Capacité d'échange ionique



Figure 3 .25 : Membrane après titrage

- Pour 10% de montmorillonite :

CEI = ab/m

$$\text{CEI} = ((6,8 \times 0,05) / 0,15) = 2,26$$

$$\text{CEI} = 2,26$$

- Pour 15% de montmorillonite :

CEI = ab/m

$$\text{CEI} = ((3,2 \times 0,05) / 0,17) = 0,94$$

- Pour 20% de montmorillonite :

CEI = ab/m

$$\text{CEI} = ((4,7 \times 0,05) / 0,18) = 1,3$$

- Pour 25% de montmorillonite :

CEI = ab/m

$$\text{CEI} = ((1,3 \times 0,05) / 0,22) = 0,29$$

3.4.1 Comparaison des valeurs IEC obtenues :

La valeur de la membrane à base de chitosane sulfoné et réticulé avec 10% de montmorillonite est la plus élevée, cela signifie qu'elle le plus de groupes fonctionnels et donc cette membrane a la meilleure capacité ionique parce qu'elle contient

3.5 ATR

3.5.1 Chitosane

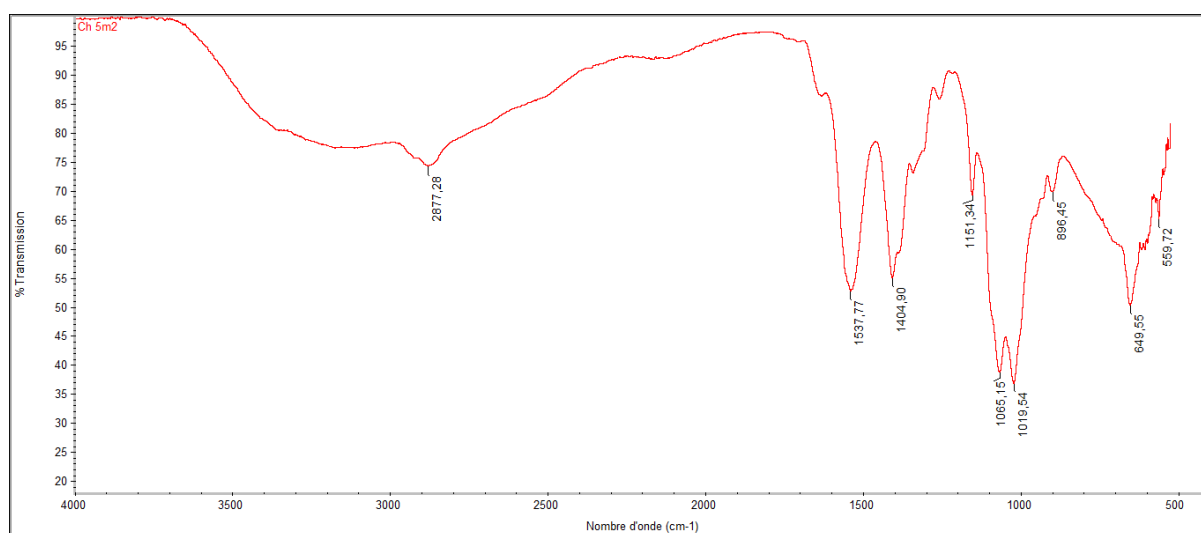


Figure 3 .26 : Spectre ATR d'une membrane a base de Ch

- ✓ Large bande à 3700-3000 cm^{-1} (élongation O-H et N-H) : Très proéminente et large, indiquant de nombreux groupes hydroxyle et amine, et une importante formation de liaisons hydrogène. C'est la région caractéristique du chitosane.
- ✓ 2877.26 cm^{-1} (élongation C-H) : Pic clair pour les liaisons C-H aliphatiques de la chaîne principale du chitosane.
- ✓ 1650-1550 cm^{-1} (Amide I / déformation N-H) :
 - 1537.77 cm^{-1} : Pic fort pour la déformation N-H (Amide II) des groupes amine primaires ($-\text{NH}_2$). C'est un pic très important pour le chitosane.
 - Un épaulement ou un pic autour de 1650 cm^{-1} (Amide I, élongation C=O des groupes acétamido résiduels).
- ✓ 1404.90 cm^{-1} (déformation CH_2 / Amide III) : Un autre pic caractéristique.
- ✓ Pics de la structure saccharidique (1151.34 cm^{-1} , 1065.16 cm^{-1} , 1019.54 cm^{-1}) : Pics très forts et nets, montrant clairement les élongations C-O et les liaisons glycosidiques C-O-C de la chaîne principale du chitosane.
- ✓ 896.46 cm^{-1} (liaison glycosidique β -(1 $\rightarrow$ 4)) : Pic caractéristique de la structure cristalline du chitosane.

✓ 649.55 cm^{-1} , 559.72 cm^{-1} : Pics à des nombres d'onde plus bas liés aux déformations hors plan O-H et aux vibrations squelettiques.

3.5.2 Chitosane sulfone

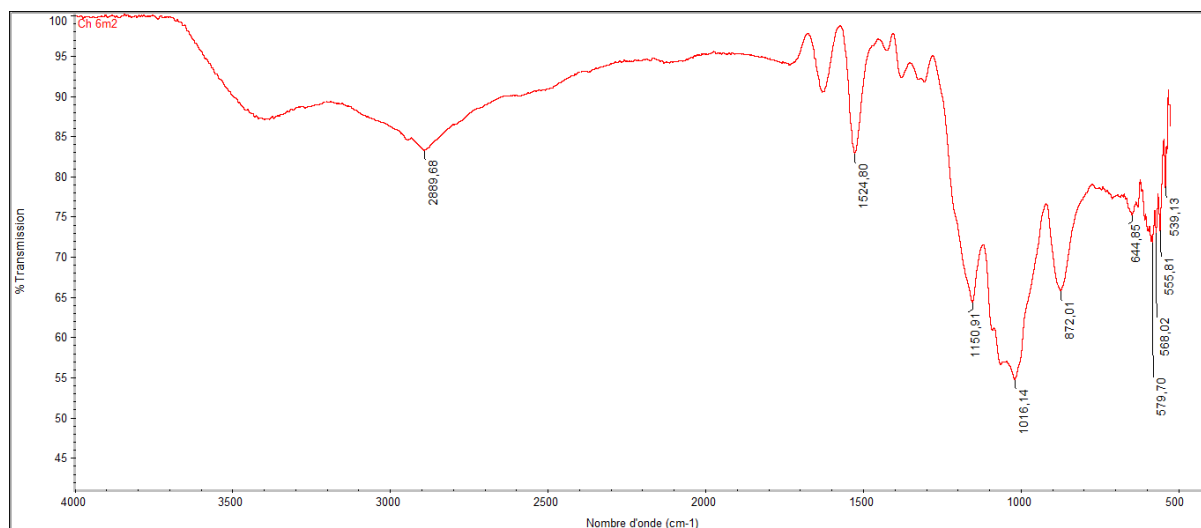


Figure 3 .27 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch sulfoné

✓ 3700-3000 cm^{-1} (O-H et N-H) : Bande très large et intense, caractéristique du chitosane avec ses groupes hydroxyle et amine, et des liaisons hydrogène. Similaire au chitosane pur.

✓ 2889.68 cm^{-1} (C-H aliphatique) : Pic clair et caractéristique du chitosane. Similaire au chitosane pur.

✓ 1627.47 cm^{-1} (Amide I / H_2O) et 1524.80 cm^{-1} (Amide II, N-H bending) : Ces pics sont bien visibles et caractéristiques du chitosane. Le pic à $\sim 1627 \text{ cm}^{-1}$ peut avoir une contribution de l'eau adsorbée. Le pic à 1524.80 cm^{-1} est fort et indique la présence de groupes amine primaires.

✓ 1150.91 cm^{-1} , 1016.14 cm^{-1} : Ces pics sont très importants. Ils correspondent aux elongations C-O et C-O-C du squelette saccharidique du chitosane. La forme et l'intensité sont très similaires à celles du chitosane pur.

✓ 872.01 cm^{-1} , 644.86 cm^{-1} , 555.81 cm^{-1} , 579.70 cm^{-1} : Ces pics à plus basse fréquence sont liés aux vibrations du squelette du chitosane et à la liaison glycosidique.

- **Preuve de sulfonation (ajout de groupes $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{SO}_3^-$) :**

On s'attend à ce que les groupes sulfate/sulfonate produisent des pics d'elongation S=O aux alentours de 1250-1200 cm^{-1} (asymétrique) et 1050-1030 cm^{-1} (symétrique). L'apogée à 1016.14 cm^{-1} est déjà très prononcée et typique du chitosane. Un éventuel élargissement ou un épaississement de cette bande vers 1030-1050 cm^{-1} pourrait signaler une sulfonation.

On prévoit une autre élévation pour l'elongation S-O aux alentours de 800 cm^{-1} . Dans ce spectre, aucun nouveau maximum distinct n'est observé dans cette zone comparativement au chitosane pur, ce qui pourrait indiquer que la sulfonation n'est pas très marquée en termes de

signature IR, ou que les pics se superposent considérablement avec ceux du chitosane. L'altération pourrait également avoir un impact sur la bande O-H, en élargissant celle-ci si de nouveaux O-H sont créés ou si l'environnement de liaison H est perturbé.

- **Comparaison entre chitosane modifié et chitosane sulfoné**

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Chitosane modifié	Chitosane sulfoné	Attribution
2877	✓	✓	O-H / N-H (liaisons hydrogène, large bande)
2898		✓	C-H (groupes méthyle/méthylène)
1537	✓		Amide II (déformation N-H)
1524		✓	Amide II (déformation N-H)
1404	✓		Déformation C-H ou COO ⁻ (carboxylate)
1151	✓		C-O-C (ponts éther)
1150		✓	S=O (groupes sulfate/sulfonate)
1065	✓		C-O (structure polysaccharidique)
1019-1016	✓	✓	C-O-C (glucosamine, polysaccharide)
898-872	✓	✓	Cycle glucopyranosique (déformation hors plan)
644-539		✓	S-O (groupes sulfates)

Tableau 3.2: Comparaison entre membranes à base chitosane et chitosane sulfoné

Le spectre de la membrane contenant du chitosane modifié révèle les bandes caractéristiques des fonctions hydroxyle (O-H), amine (N-H), amide (Amide II) ainsi que celles liées à la structure saccharidique du chitosane. Toutefois, le spectre de la membrane sulfonée montre des bandes caractéristiques inédites autour de 1150 cm⁻¹ et dans l'intervalle 644-539 cm⁻¹, qui sont attribuées aux vibrations des groupements S=O et S-O. Ces conclusions valident l'efficacité de la sulfonation du chitosane à l'aide de l'acide sulfurique. Cela procure des fonctions acides puissantes (groupes sulfonates) à la membrane, ce qui pourrait renforcer ses caractéristiques hydrophiles et sa perméabilité ionique.

3.5.3 Chitosane+glutaraldéhyde (réticule)

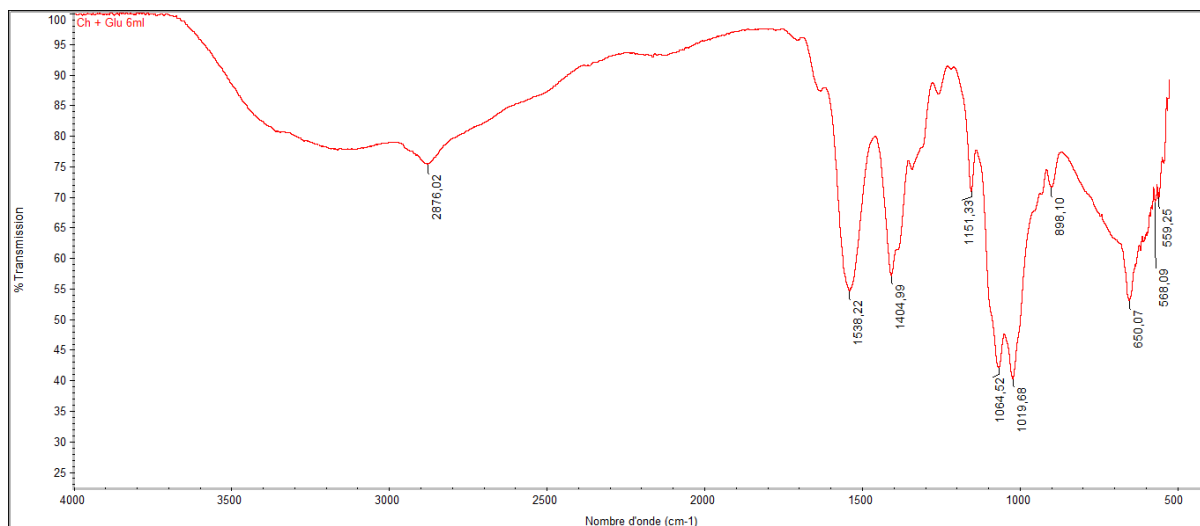


Figure 3.28 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch+Glu

✓ 3700-3000 cm^{-1} (O-H et N-H) : Bande très large et intense, typique du chitosane et des liaisons hydrogène. Similaire au chitosane pur.

✓ 2876.02 cm^{-1} (C-H aliphatique) : Ces pics sont généralement attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-H (élongation asymétrique et symétrique) des chaînes alkyles présentes à la fois dans le chitosane et le glutaraldéhyde.

✓ 1638.22 cm^{-1} (C=N ou Amide I / H_2O) et 1538.22 cm^{-1} (Amide II, N-H) :

- Pic à 1638.22 cm^{-1} : Ce pic est notablement plus prononcé et décalé que dans le chitosane pur ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ en général pour Amide I/eau). C'est la signature principale de la formation de la liaison imine (C=N) due à la réticulation. Son intensité et sa position confirment la réaction des aldéhydes avec les amines du chitosane.
- Pic à 1538.22 cm^{-1} (Amide II) : Ce pic, caractéristique des amines primaires ($-\text{NH}_2$) du chitosane, est diminué en intensité par rapport au chitosane pur. Cela est une preuve indirecte de la consommation de ces groupes amine lors de la réaction de réticulation.

✓ 1404.99 cm^{-1} (CH_2 / Amide III) : Ce pic peut être attribué à la déformation du CH_2 ou à la déformation du CH_3 , également présents dans le chitosane. Il pourrait aussi y avoir des contributions de la bande Amide III (élongation C-N et déformation N-H).

✓ 1151.33 cm^{-1} , 1064.52 cm^{-1} , 1019.68 cm^{-1} : Ces pics sont les "empreintes digitales" du squelette saccharidique du chitosane (élongations C-O et C-O-C des liaisons glycosidiques). Leur présence et leur intensité similaire à celles du chitosane pur confirment que la structure principale du chitosane est maintenue.

✓ 898.10 cm^{-1} (liaison glycosidique β -(1 $\rightarrow$ 4)) : Ce pic est souvent attribué au balancement de la liaison C-H dans la liaison glycosidique β -(1 $\rightarrow$ 4) du chitosane, indiquant sa structure cristalline.

✓ 650.07 cm^{-1} à 559.25 cm^{-1} : Ces pics larges peuvent être liés aux vibrations de déformation hors plan des groupes O-H et aux vibrations squelettiques de la molécule de chitosane.

Donc on remarque CHITOSANE+glutaraldéhyde (réticule) (non sulfoné) : Ce spectre démontre clairement la réussite de la réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde, caractérisée par la formation de liaisons C=N et la diminution des groupes amine primaires, tout en préservant la structure fondamentale du chitosane.

- Comparaison des Spectres : Chitosane Pur vs. Membrane Chitosane-Glutaraldéhyde Réticulée**

N° d'onde (cm^{-1})	Attribution Fonctionnelle / Type de Liaison	Chitosane Pur (Ch 5m2)	Membrane Réticulée (Ch + Glu 6ml)	Interprétation des Changements (Preuve de Réticulation)
~3700-3000	Élongation O-H (alcool) et N-H (amine) ; Liaisons Hydrogène	Très large et intense (Ex: 3340 cm^{-1})	Très large et intense (Ex: ~3340 cm^{-1})	Similaire : La bande reste large et intense, indiquant la présence continue de groupes hydroxyle et potentiellement d'amines non réagies, ainsi que l'hydrogénation. Les changements subtils dans cette région peuvent être masqués par la forte présence de liaisons H.
~2950-2850	Élongation C-H (aliphatique)	2877.26 cm^{-1}	2876.02 cm^{-1}	Similaire : Présence de liaisons C-H dans la chaîne principale du chitosane et dans le glutaraldéhyde. Pas de changement majeur, confirmant l'intégrité du squelette carboné.
~1640-1650	Formation de C=N (Imine/Base de Schiff) / Amide I (C=O)	Épaulement ou pic moins prononcé (Amide I résiduel)	Plus prononcé / Intensifié	Preuve Clé de Réticulation : Apparition ou augmentation d'intensité d'un pic dans cette région, caractéristique de la liaison imine (C=N) formée par la réaction entre les groupes aldéhyde du glutaraldéhyde et les groupes amine du chitosane. Ceci est l'indicateur le plus direct de la réticulation.
~1540-1550	Déformation N-H (Amide II) des amines primaires (-NH ₂)	1537.77 cm^{-1} (Fort)	1538.22 cm^{-1} (Légèrement réduit en intensité)	Indication de Consommation d'Amines : Le pic est toujours présent, mais sa <i>légère diminution d'intensité</i> par rapport au chitosane pur suggère que les groupes amine primaires ont été consommés

				pour former les liaisons imines.
~1400-1420	Déformation CH ₂ / Amide III (C-N stretching + N-H bending)	1404.90 cm ⁻¹	1404.99 cm ⁻¹	Similaire : Pics caractéristiques du chitosane qui ne sont pas directement impliqués dans la réticulation des groupes amine.
~1150-1000	Élongation C-O / C-O-C (Liaisons Glycosidiques, Structure Saccharidique)	1151.34, 1065.16, 1019.54 cm ⁻¹	1151.33, 1064.52, 1019.68 cm ⁻¹	Très Similaire : Ces pics sont les "empreintes digitales" du chitosane. Leur stabilité confirme que la structure saccharidique du polymère n'a pas été dégradée par la réticulation.
~890-900	Déformation C-H hors plan (Liaison glycosidique β-(1→4))	896.46 cm ⁻¹	898.10 cm ⁻¹	Similaire : Indique la présence et la nature de la liaison glycosidique caractéristique du chitosane.
< 700	Vibrations de la chaîne squelettique du chitosane / Déformation O-H	649.55, 559.72 cm ⁻¹	650.07, 559.25 cm ⁻¹	Similaire : Représente les vibrations fondamentales de la molécule de chitosane, peu affectées par la réticulation.

Tableau 3.3: Comparaison entre membranes à base chitosane et chitosane+Glu

3.5.4 Chitosane+glutaraldéhyde (réticule) sulfone

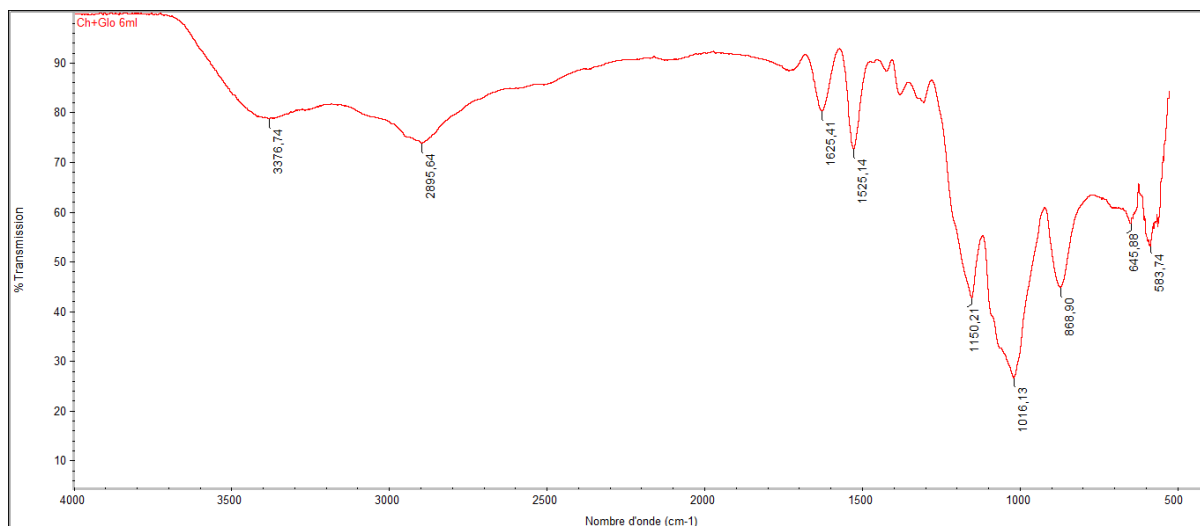


Figure 3.29 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch+Glu sulfoné

- ✓ 3376.74 cm^{-1} (O-H et N-H) : Bande large et forte.
- ✓ 2895.64 cm^{-1} (C-H aliphatique) : Pic caractéristique.
- ✓ 1625.41 cm^{-1} (C=N ou Amide I / H_2O) et 1525.14 cm^{-1} (Amide II, N-H) :
 - Le pic à 1625.41 cm^{-1} est plus prononcé/intense que dans le chitosane pur ou le chitosane "sulfoné" (Ch 6m2) que nous venons de voir. C'est le signe de la formation de liaisons imines (C=N) dues à la réticulation avec le glutaraldéhyde.
 - Le pic Amide II à 1525.14 cm^{-1} est visible mais son intensité est probablement réduite par rapport au chitosane non réticulé, car les groupes amine réagissent.
- ✓ 1150.21 cm^{-1} , 1016.13 cm^{-1} : Pics du squelette saccharidique du chitosane.
- ✓ 868.90 cm^{-1} , 645.88 cm^{-1} , 593.74 cm^{-1} : Vibrations du squelette.

Tout comme pour Ch 6m2, il est ardu de repérer des pics précis et bien définis pour la sulfonation, étant donné qu'ils peuvent se superposer aux bandes marquées du chitosane. Si la sulfonation était importante, on prévoirait des modifications dans la zone de 1250 à 1000 cm^{-1} .

3.5.5 Chitosane+glutaraldéhyde +mmt10 % (réticule+sulfone)

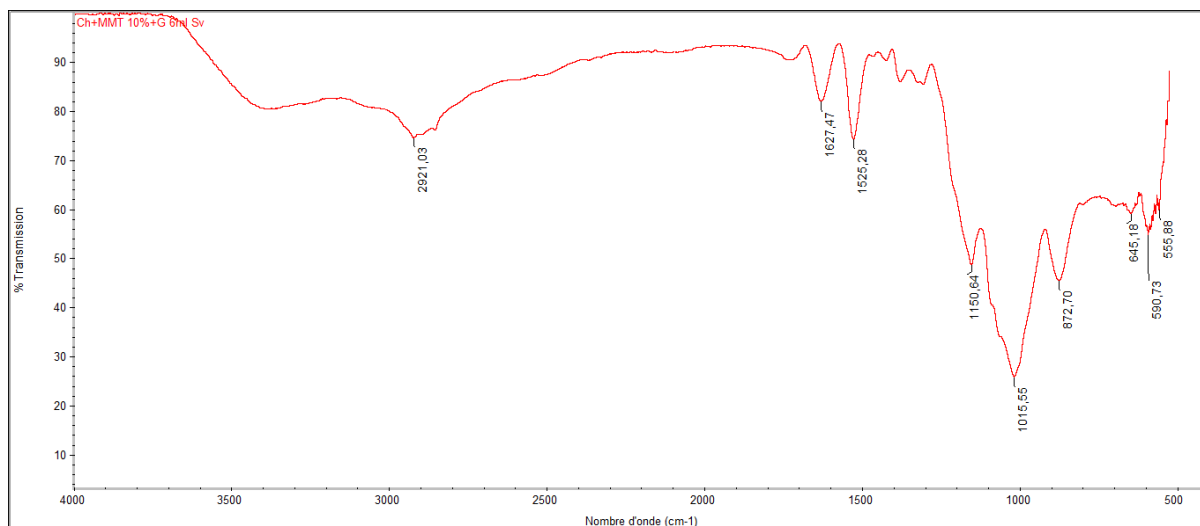


Figure 3.30 : Spectre ATR d'une membrane à base de Ch+Glu+MMT10% sulfoné

C'est votre membrane la plus complexe, incluant la montmorillonite.

✓ 3700-3000 cm^{-1} (O-H et N-H) : Bande large et intense. La présence de la montmorillonite (argile) peut aussi contribuer à des groupes O-H (de l'eau interlamellaire ou des groupes hydroxyle de la montmorillonite elle-même), potentiellement augmentant l'intensité ou la largeur dans cette région.

✓ 2921.03 cm^{-1} (C-H aliphatique) : Légèrement décalé et/ou plus intense que dans les autres spectres, pourrait être dû à l'environnement dans la nanocomposite.

✓ 1627.47 cm^{-1} (C=N ou Amide I / H_2O) et 1525.28 cm^{-1} (Amide II, N-H) :

- Le pic à 1627.47 cm^{-1} est bien visible et intense, confirmant la réticulation avec le glutaraldéhyde (formation de C=N). Son intensité est comparable à celle de Ch+Glu 6ml.
- Le pic Amide II à 1525.28 cm^{-1} est également visible, mais son intensité est probablement réduite par la réticulation.

✓ Preuve de la Montmorillonite (MMT) : Les bandes caractéristiques de la MMT sont généralement :

- 3620 cm^{-1} : Élongation des groupes O-H des couches d'alumine (faible pic ou épaulement, parfois masqué par le chitosane).
- 1030-1000 cm^{-1} : Élongation Si-O-Si (très forte et large). Le pic à 1015.55 cm^{-1} est extrêmement intense et large, ce qui est une forte indication de la présence de la montmorillonite. C'est le pic dominant dans cette région, écrasant presque les pics du chitosane (1150 cm^{-1} est un épaulement, et 1015 cm^{-1} est le pic principal).
- 915 cm^{-1} : Déformation Al-O-H (parfois visible).

N° d'onde (cm ⁻¹)	Attribution Fonctionnelle / Type de Liaison	Membrane a base de Chitosane	Membrane a base de Chitosane (Sulfoné)	Ch+Glu 6ml (Réticulé)	Sulfoné)	Ch+MMT 10%+S 6ml Sv (Réticulé)
~3500-3000	Élongation O-H (alcool) et N-H (amine) ; Liaisons Hydrogène	Très forte et large (pointe vers 3340 cm ⁻¹)	Très forte et large (pointe vers 3376 cm ⁻¹)	Très forte et large (pointe vers 3376.74 cm ⁻¹)	Très forte et large (pointe vers 3376 cm ⁻¹)	Similaire pour tous : Présence constante des groupes O-H et N-H du chitosane, avec de fortes liaisons hydrogène. Les modifications (sulfonation, réticulation, MMT) ne masquent pas significativement cette bande. La MMT elle-même peut contribuer à des O-H. La technique ATR peut légèrement accentuer la bande d'eau adsorbée en surface.
~2950-2850	Élongation C-H (aliphatique)	2877.26 cm ⁻¹	2889.68 cm ⁻¹	2895.64 cm ⁻¹	2921.03 cm ⁻¹	Stabilité : Les pics C-H sont toujours présents, confirmant la structure hydrocarbonée du chitosane. De légers décalages peuvent être dus à des interactions physiques ou chimiques dans les différentes matrices.
~1650-1620	C=N (Imine/Base de Schiff) / Amide I (C=O) / H ₂ O adsorbée	Épaulement autour de 1650 cm ⁻¹ (Amide I / eau)	1627.47 cm ⁻¹ (Amide I / eau)	1625.41 cm ⁻¹ (Plus prononcé)	1627.47 cm ⁻¹ (Plus prononcé)	Preuve Clé de Réticulation : Le pic s'intensifie et/ou se déplace dans *tous les échantillons réticulés*. Cela confirme la formation de liaisons imines (C=N) entre le glutaraldéhyde et le chitosane. L'intensité est comparable entre les échantillons réticulés, indiquant une réticulation réussie.
~1540-1520	Déformation N-H (Amide II) des amines primaires (-NH ₂)	1537.77 cm ⁻¹ (Fort)	1524.80 cm ⁻¹ (Fort)	1525.14 cm ⁻¹ (Diminution d'intensité)	1525.28 cm ⁻¹ (Diminution d'intensité)	Consommation des Amines : Le pic caractérisant les groupes amine primaires est diminué en intensité dans *tous les échantillons réticulés* par rapport aux chitosane non réticulés. Cela soutient l'idée que les groupes amine sont consommés lors de la formation des bases de Schiff.
~1400-1420	Déformation CH ₂ / Amide III	1404.90 cm ⁻¹	1404.99 cm ⁻¹	1404.99 cm ⁻¹	1404.99 cm ⁻¹	Stable : Ce pic reste très similaire à travers tous les échantillons, ce qui en fait une bonne référence interne.
~1150-1000	Élongation C-O / C-O-C (Liaisons Glycosidiques)	Structure Saccharidique du chitosane) / Si-O-Si (MMT)	1151.34, 1065.16, 1019.54 cm ⁻¹ (Forts et distincts)	1151.33, 1064.52, 1019.68 cm ⁻¹ (Forts et distincts)	1150.21, 1016.13 cm ⁻¹ (Forts, possible élargissement)	1150.64 cm ⁻¹ (Épaulement), 1015.55 cm ⁻¹ (Très fort et large)

					si sulfonation)	
~890-900	Déformation C-H hors plan (Liaison glycosidique β -(1 $\rightarrow$ 4))	896.46 cm^{-1}	872.01 cm^{-1}	868.90 cm^{-1}	872.70 cm^{-1}	Stable / Léger décalage : Le pic reste présent, confirmant la structure du chitosane. La MMT peut avoir des pics dans cette région (Al-O-H à $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$), contribuant à la forme globale.
< 700	Vibrations squelettiques du chitosane / O-H et Si-O / Al-O de MMT	649.55, 559.72 cm^{-1}	644.86, 555.81, 579.70 cm^{-1} , 539.13 cm^{-1}	645.88, 593.74 cm^{-1}	645.18, 555.88, 590.73 cm^{-1}	Influencé par MMT : Ces pics à basse fréquence sont présents dans tous les spectres. Dans l'échantillon avec MMT, ils sont influencés par les vibrations spécifiques du réseau Si-O et Al-O du minéral d'argile, démontrant l'interaction ou la présence de la MMT.

- 800-400 cm^{-1} : Vibrations Si-O et Al-O, et autres vibrations du réseau (Ex: 872.70 cm^{-1} , 645.18 cm^{-1} , 555.88 cm^{-1} , 590.73 cm^{-1}). Ces pics sont également présents et peuvent être influencés par la MMT.

Comme pour les autres échantillons "sulfonés", la preuve directe de la sulfonation est difficile à isoler en raison des fortes bandes du chitosane et maintenant de la MMT. Cependant, l'interaction de la MMT avec les groupes sulfonates pourrait influencer la morphologie ou l'intensité de certaines bandes

3.5.6 Comparaison des cinq Spectres

Tableau 3.5: Comparaison entre les spectres

3.5.6.1 Réticulation (Glutaraldéhyde) :

- Tous les échantillons contenant du glutaraldéhyde montrent un pic intensifié et/ou décalé autour de 1625-1640 cm^{-1} , caractéristique de la liaison imine (base de Schiff).
- Le pic N-H (Amide II) à $\sim 1538 \text{ cm}^{-1}$ est systématiquement réduit en intensité dans les échantillons réticulés par rapport aux échantillons non réticulés. Cela confirme que les groupes amine du chitosane ont réagi.

3.5.6.2 Sulfonation :

- L'identification directe de la sulfonation par ATR est difficile dans ces spectres. Il n'y a pas de nouveau pic distinctif.
- De légers élargissements ou modifications de pics dans la région 1000-1200 cm^{-1} pourraient être indicatifs, mais ils sont faibles et chevauchés par les bandes intenses du chitosane et de la MMT.
- Pour une confirmation plus robuste de la sulfonation, d'autres techniques (comme l'analyse élémentaire du soufre) seraient plus appropriées.

3.5.6.3 Ajout de Montmorillonite (MMT) :

- La présence de la montmorillonite est clairement confirmée dans le spectre Ch+MMT 10%+ glutaraldéhyde par la bande extrêmement intense et large à $\sim 1015 \text{ cm}^{-1}$, due à l'élongation Si-O-Si de la MMT. Cette bande domine la région saccharidique du chitosane, transformant les pics chitosane en épaulements.
- D'autres pics de la MMT peuvent contribuer aux bandes à plus basse fréquence (900 cm^{-1}).

4 Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons cherché à développer une membrane échangeuse de protons à base de chitosane modifié et de montmorillonite, en essayant de trouver une alternative plus écologique et accessible aux membranes utilisées actuellement.

Les premiers essais n'ont pas été faciles. Lors de la première tentative, réalisée dans des boîtes en verre, les membranes restaient collées et impossibles à décoller. C'est finalement en utilisant des moules en silicone que nous avons pu obtenir des membranes bien formées et faciles à manipuler. Cette étape a été essentielle pour la suite.

Nous avons ensuite modifié le chitosane en le sulfonant, afin de lui permettre de mieux conduire les protons, et en le réticulant pour le rendre plus stable. Plusieurs membranes ont été préparées avec différents pourcentages de montmorillonite pour comparer leurs propriétés.

La caractérisation des membranes a confirmé que la sulfonation avait bien eu lieu (grâce à l'ATR), et le microscope a révélé la présence de petits canaux internes, favorables au passage des ions. Le titrage a montré que la membrane contenant 10 % de montmorillonite avait la meilleure capacité d'échange ionique. Les tests de gonflement ont également prouvé que ces membranes étaient capables d'absorber l'eau, ce qui est important pour leur efficacité.

En résumé, malgré les difficultés rencontrées au début, nous avons réussi à mettre au point une membrane prometteuse, avec de bonnes propriétés physico-chimiques, surtout à 10 % de montmorillonite. Ce travail peut servir de base pour de futures recherches, notamment pour améliorer la conductivité protonique ou tester la membrane dans des dispositifs concrets comme les piles à combustible.

5 Références bibliographiques

- [1] N. K. Man, M. Touam and P. Jungers, "L'hémodialyse de suppléance", Lavoisier MSP, 2ème ed, (2010), 210 p.
- [2] P. Remise, "étude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application à la production d'eau potable en filtration frontale", Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2006).
- [3] R. Barbar, "Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation", Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [4] Boukhiar, "Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit", Université Hassiba Ben Bouali, Chlef, (2016).
- [5] Audinos, "Membranes semi- perméables- membranes de microfiltration Tangentielles", Traité constantes physicochimiques, (2000).
- [6] A. Alfa, "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire", Thèse de doctorat, ACER, Québec, (2008), 56 p.
- [7] A. Maurel, "dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce", Édition technique et documentation, Paris, (2001).
- [8] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd ed, John Wiley and Sons, (2004).
- [9] G. Daufin and P. Aimar, "Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire", Technique de l'ingénieure, (2004).
- [10] J. REMIGY, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules", Technique de l'ingénieure, (2012).
- [11] S. Sara, "Étude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire", Mémoire de magister, université Djelfa, (2009).
- [12] SAIDOU N., 2010. Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile. Thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- [13] P. P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. da Silva, M.M. Beppu: Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosane membranes, J. Hazard. Mater. (2007).
- [14] J. M. Yang, M.J. Huang, T.S. Yeh, Preparation of poly (acrylic acid) modified polyurethane membrane for biomaterial by UV radiation without degassing, J. Biomed.Mater. Res. 45 (1999) 133-139.

- [15] C. Peniche, W. Arguelles-Monal, N. Davidenko, R. Sastre, A. Gallardo, J. S. Roman, Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and inter polymer complexation, *Biomaterials* 20 (1999) 1869-
- [16] R. Barrero-Islesias, R. Coronilla, A. Concheiro, C. Alvarez-Lorenzo: Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linking/insolubilisation in basic pH behaviour *European Journal of Pharmaceutics Sciences* 24 (2005) 77-84.
- [17] Varma AJ, Deshpande SV, Kennedy JF. Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 2004;55:77-93.
- [18] Guibal, E., Milot, C., Eteradossi, O., Gauffier, C., Domard, A. Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. *Int. J. Biol Macromol.* 24 (1999) 49-59.
- [19] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny : Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 19-34.
- [20] H. Terayama, "Method of colloid titration (a new titration between polymer ions)," *J. Polym. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 243–253, 1952.
- [21] J. J. Thevarajah, M. P. Van Leeuwen, H. Cottet, P. Castignolles, et al., "Determination of the distributions of degrees of acetylation of chitosan," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 95, pp. 40–48, 2017.
- [22] A. Beena Unni, G. Vignaud, J. K. Bal, N. Delorme, et al., "Solvent Assisted Rinsing: Stability/Instability of Ultrathin Polymer Residual Layer," *Macromolecules*, vol. 49, no. 5, pp. 1807–1815, 2016.
- [23] A. Hirai, H. Odani, and A. Nakajima, "Determination of degree of deacetylation of chitosan by ¹H NMR spectroscopy," *Polym. Bull.*, vol. 26, no. 1, pp. 87–94, 1991.
- [24] Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31, 603–632.
- [25] No, H.K., S.P. Meyers, and K.S. Lee. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 575-579.
- [26] Muzzarelli, R.A.A. Chitin; Pergamon: Oxford, 1977.
- [27] Winterowd J. G., and Sandford P. A. "Chitin and chitosan." *Food Science and*
- [28] Baldwin, E.A., Nisperos-carriedo, M.O., and Baker, R.A... Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Food Science and Nutrition*, 35 (6) (1995) 509-523.
- [29] Roberts, G.A.F. Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*, edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. (1992) pp. 1-53.
- [30] Caroline Creuzet, Rachel Auzély Velly et Marguerite Rinaudo: Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique* N° 294- février 2006.
- [31] M. Jalal Zohuriaan-Mehr, *Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization*, *Iranian Polymer Journal* 14 (3), (2005) 235-265.

- [32] H.K.NO, K.S.LEE, S.R. Meyers. Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. JFS: Journal of Food science - Vol.65, N°. 7, 2000.
- [33] No, H.K., S.P. Meyers, and K.S. Lee. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. J. Agric. Food Chem., 37, 575-579.
- 1878.
- [34] W. Y. Chuang, T. H. Young, C. H. Yao. W. Y. Chiu, properties of the poly (vinyl alcohol) /chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, Biomaterials 20(1999) 1479-1487.
- [35] C.K. Yeom, K.H. Lee, pervaporation separation of water -acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, J.Membr. Sci.109 (1996) 257-265.
- [36] Hsien, T.Y., Rorrer, G.L. Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. Sep. Sci.Technol. 30 (1995) 2455-2475.
- [37] Muzzarelli R. A, C. Jeuniaux, and Gooday G. W. eds. (1986),"Chitin in nature and technology». Plenum Press. New York 385
- [38] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988) 450 .
- [39] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada.
- [40] T. Pham, thèse doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- [41] B. Theng, Amsterdam, Elsevier, (1979).
- [42] M. Dérivé, et A. Esme.. La bentonite, Paris, Dunod, (1951).
- [43] Souad. Touati, mémoire magister, université d'Oran, 2005
- [44] B.Velde, "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [45] J. M.Watts, L. M.Schenk, , U.S. Patent US23,360,573(1967).
- [46] J. M Adams., A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16 (1981)315
- [47] J.A.Ballantine., J.H.Purnell., J. M.Thomas, European Patent Appl. EP0,0031,252 (1981)
- [48] R. Gregory., D. J. H. Smith., D. J.Westlake, , Clay Minerals, 18, (1983)431
- [49] K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006.
- [50] G .Agricola. De Natura Fossilium,
- [51] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988)450