



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

**Mlle. BELMIMOUN Djazia Zoubida Rania**

Sur le thème

---

## **Réticulation d'un mélange Chitosane-hydroxyéthyl cellulose**

---

Soutenu publiquement le 03 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme KARA SLIMANE Sofia	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr ZIANI-CHERIF Hocine	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme KAZI-AOUEL Yamina	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Année Universitaire : 2020 ~ 2021*

*« Je veux savoir, savoir pour mieux sentir, sentir pour  
mieux savoir. »*

*Paul Cézanne*

# *Dédicaces*

## *Je dédie ce travail*

*A mes chers Parents, qui m'ont guidé dans cette vie*

*A mes chères Grands Parents, qui m'ont toujours accompagné par leur bénédiction*

*A mon Autre moitié et mon soutien, mon Mari*

*A ma Sœur unique*

*A mes deux adorables frères*

*A mes chères Tantes Latefa, Wafaa Et A leurs Maris*

*A mes chères Oncles Hafid, Salim Et A leurs Femmes*

*Ainsi, A toutes mes nièces et neveux qui sont la joie de notre Famille*

*A mes copines de cœur Imane, Narimen, Ghizlene*

*Et a tous mes amies et mes collègues le long de mes études*

## *Remerciements*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à l'université ABOU BEKR BELKAID-Tlemcen sous la direction de Professeur Mr. BERRAYAH Abdelkader.*

*Pour commencer, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force et la volonté de mener à terme ce travail.*

*Je tiens à remercier énormément mon encadreur Mr. ZIANI-CHERIF Hocine pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, qu'il reçoit l'expression de mes remerciements les plus sincères.*

*Ma reconnaissance va également à Mme. KARA SLIMANE Sofia pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et présider le jury. Ainsi que Mme. KAZI-AOUEL Yamina pour avoir consacré du temps pour évaluer ce travail.*

*Une petite attention particulière à tous les membres du Laboratoire (LRM) mais particulièrement à l'ingénieur du laboratoire, Mr. BENABDELLAH Sid Ahmed pour son engagement, son dévouement et son aide qui a été très précieuse.*

*Je ne pourrais oublier de remercier tous mes collègues de promotion ainsi que l'ensemble des enseignants pour leur disponibilité, aide, sympathie et surtout collaboration durant notre cycle universitaire.*

# *Table des matières*

<i>Remerciements</i> .....	2
<i>Liste des tableaux</i> .....	5
<i>Liste des figures</i> .....	5
<i>Liste des abréviations</i> .....	7
<i>Introduction générale</i> .....	1
I.1 CHITOSANE.....	3
I.1.1 Description.....	3
I.1.2 Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	4
I.1.2.1 Cristallinité.....	4
I.1.2.2 Masse moléculaire.....	4
I.1.2.3 Degré de désacétylation.....	4
I.1.2.4 Solubilité.....	5
I.1.2.5 Viscosité.....	6
I.1.2.6 Réactivité.....	6
I.1.2.7 Autres propriétés physico-chimiques.....	6
I.1.3 Modification du chitosane.....	7
I.1.3.1 Modification physique.....	9
I.1.3.2 Modification chimique.....	9
I.1.4 Comportement du chitosane en milieu acide.....	10
I.1.5 Les applications modernes du chitosane.....	10
I.1.5.1 Dans l'agriculture.....	10
I.1.5.2 En cosmétique.....	11
I.1.5.3 Dans le traitement des eaux.....	12
I.2 HYDROXYETHYLECELLULOSE.....	13
I.2.1 Description.....	13
I.2.2 Caractéristiques.....	14
I.2.2.1 Solubilité dans l'eau.....	14
I.2.2.2 Solubilité dans les solvants organiques.....	14
I.2.2.3 Viscosité.....	14

I.2.2.4	Compatibilité .....	14
I.2.3	<i>Champ d'application</i> .....	14
I.3	GLUTARALDEHYDE .....	15
I.3.1	Description .....	15
I.3.2	Comportement chimique du glutaraldéhyde en solution aqueuse .....	16
I.3.3	Agent de réticulation .....	16
I.3.4	Domaine d'utilisation.....	17
II.1	Réactifs et Solvants .....	18
II.1.1	Les réactifs.....	18
II.1.2	Les solvants .....	19
II.1.3	Protocole expérimental.....	19
II.1.3.1	Préparation des mélanges .....	19
II.2	Caractérisation .....	20
II.2.1	Appareillages et techniques de caractérisation.....	20
III.2	Analyse par spectrométrie FTIR .....	23
III.2.1	Spectre du chitosane .....	23
III.2.2	Spectre du hydroxyéthyl cellulose .....	25
III.2.3	Spectre du glutaraldéhyde .....	25
III.3	Caractérisation des composites .....	26
III.3.1	Spectre Infrarouge du composite CT/HEC .....	26
III.3.2	Spectre Infrarouge du composite CT/HEC/GLU .....	28
III.3.3	Spectre Infrarouge comparative .....	29
III.3.4	Spectre UV- visible des deux composites.....	29
III.4	Test de solubilité.....	30
III.5	Test de gonflement.....	30
	<i>Résumé</i> .....	39

## *Liste des tableaux*

Tableau II- 1: Quelques propriétés du glutaraldéhyde. ....	18
Tableau III- 2 : Les masses utilisées, obtenues et le rendement .....	23
Tableau III- 3: Interprétation des bandes caractéristiques essentielles du spectre IR du CT..	24
Tableau III- 4: Interprétation des bandes caractéristiques essentielles du spectre IR du HEC25	
Tableau III- 5 :Interprétation des bandes principales d'absorption du spectre IR du GLU.....	26
Tableau III- 6: Interprétation du spectre IR du film CT/HEC à 2% d'acide acétique .....	27
Tableau III- 7 : Interprétation du spectre IR du film CT/HEC/Glu à 2% d'acide acétique .....	29
Tableau III- 8 : Le comportement de solubilité des deux films dans les solvants.....	30
Tableau III- 9 : Le gonflement des deux films dans l'eau .....	31

## *Liste des figures*

Figure I-1 : Structures chimiques de la chitines (a) et du chitosane (b)[9].....	3
Figure I-2 : Représentation schématique de gels obtenus par réticulation chimique (a) et réticulation physique (b) [25].....	7
Figure I-3 : Les chaînes réticulées d'hydrogel (a) physiquement (b) et chimiquement (c) [9]..	8
Figure I-4 : Structures du chitosane en milieu acide (A) et en milieu neutre (B) [31].....	10
Figure I-5 : Utilisation du chitosane comme un régulateur de croissance.....	11
Figure I-6 : Certains produits de cosmétique à base du chitosane.....	12
Figure I-7 : Utilisation du chitosane dans les traitements des eaux.....	12
Figure I-8 : Structure de la cellulose.....	13
Figure I-9 : Structure de l'hydroxyéthyl cellulose.....	13
Figure I-10 : Quelques applications du HEC.....	15
Figure I-11 : Structure du glutaraldéhyde.....	15
Figure I-12 : Hydratation et gonflement des chaînes polymères réticulées [9].....	16
Figure I-13 :Schématisation d'une densification du réseau en ajoutent le glutaraldéhyde [25].....	17

Figure I-14 : Quelques applications du GLU.....	17
Figure II-15 : Film CT/HEC/GLU infiniment coupé et broyé.....	20
Figure II-16 : Spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 de TA instruments)	21
Figure II-17 : Spectrophotomètre UV-Visible (Specord 200 Plus) + Porte échantillon.....	21
Figure III-18 : Film CT/HEC à 2% d'acide acétique.....	22
Figure III-19 : Film CT/HEC/GLU à 2% d'acide acétique.....	22
Figure III-20 : Spectre IR du CT.....	24
Figure III-21 : Spectre IR du HEC.....	25
Figure III-22 : Spectre IR du GLU.....	26
Figure III-23 : Spectre IR du composite CT/HEC dans une solution à 2% d'acide acétique...	27
Figure III-24 : Spectre IR du composite CT/HEC/GLU dans une solution à 2% d'acide acétique.....	28
Figure III-25 : Spectre IR comparative entre tous les spectres .....	29

## *Liste des abréviations*

ATG : Analyse thermogravimétrique

CS : Chitosane

CP : Centipoise

Da : Dalton

DD : Degré de désacétylation

DRX : Diffraction de rayon X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EPI : épichlorhydrine

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier

HEC : Hydroxyéthylcellulose

MM : Masse moléculaire

MEB : Microscope électronique à balayage

GLU : Glutaraldéhyde

UV : Ultraviolet

W : Taux de gonflement

# Introduction générale

## *Introduction générale*

Le développement de matériaux composites prend de plus en plus d'importance dans la vie actuelle. La science des matériaux se développe avec une vitesse telle qu'il semble que le nombre de nouveaux matériaux est illimité. Les applications technologiques de ces matériaux sont de plus en plus apparentes dans notre vie quotidienne.

Ainsi, on constate que ces composites sont étudiés et utilisés dans la pratique dans des domaines aussi variés que la construction, le génie civile, l'aéronautique, l'agroalimentaire, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique, l'environnement, et l'énergie.

Par exemple, au laboratoire LRM des matériaux composites ont été développés à base de biopolymères ou d'argiles dans des domaines d'applications aux films antibactérien[1][2], traitement des eaux[3].

Parmi les biopolymères utilisés, le chitosane a révélé un potentiel d'application extraordinaire si on se réfère uniquement aux nombres de publications scientifiques où il est mentionné.

Dans cette étude, nous nous sommes proposés d'étudier la formation d'un composite à base de chitosane et d'hydroxyéthylcellulose. Ce dernier est un dérivé de la cellulose, un autre biopolymère dont les applications sont innombrables.

Les films obtenus à partir de chitosane seul se sont révélés intéressants mais, ils possèdent des propriétés mécaniques médiocres, car ils sont fragiles et cassants. L'injection de HEC en chitosane permettrait d'obtenir des composites aux propriétés améliorées en termes de caractère hydrophile et de résistance mécanique. D'autres propriétés très intéressantes, telle que la bioactivité et le gonflement sont entrevus.

Le choix des matériaux s'est fait sur la base de leur propriétés physico-chimique et biologique en termes de stabilité, de biocompatibilité et biodégradabilité. Le chitosane et l'hydroxyéthylcellulose remplissent parfaitement ces objectifs.

Le premier chapitre décrit les différents composants utilisés pour l'élaboration de ce composite à savoir le chitosane et l'hydroxyéthylcellulose ainsi que le glutaraldéhyde comme agent réticulant.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale suivie par l'élaboration de deux films composites, à base du chitosane et l'hydroxyéthyl cellulose pour le premier, ainsi que pour le second, avec l'ajout d'un agent réticulant pour la formation d'un composite tridimensionnel hydrophile qui permet d'apporter une propriété de gonflement du composite pour ce dernier.

Le troisième chapitre est composé des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs analyses et discussion.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle application possible des matériaux utilisés.

# Chapitre I : Revue bibliographique

## I.1 CHITOSANE

### I.1.1 Description

Le chitosane est un membre de la famille des polysaccharides, provenant de la chitine par une désacétylation(**figure I-1**), il est considéré comme le dérivé le plus proche de cette dernière, c'est un biopolymère cristallin qui se manifeste sous apparence de microfibrilles fortement ordonnées avec un arrangement bien organisé. En industrie, elle est préparée principalement à base des carapaces des crustacés (crabes, crevettes et langoustines...) et certains champignons[4], elle fait partie des polymères qui se trouvent en très grandes quantités dans la nature. Le processus de cette macromolécule passe par plusieurs étapes (déméralisation, déprotonation et blanchiment) [5], de façon à ce que tous les constituants indésirables soient éliminés.

Tandis que le chitosane industriel est fabriqué essentiellement par la désacétylation de la chitine en enlevant le groupement acétyle du polymère dans des milieux caustiques concentrés et chauds[6], et c'est par rapport au degré de désacétylation qu'on peut trancher entre les deux polymères, à partir du moment où 60% des fonctions acétyles sont converti en fonction désacétylées, par suite la structure correspond au chitosane. En outre les masses moléculaires peuvent être extrêmes, selon le mode opératoire et l'origine.

Le chitosane est un polycationique semi-cristallin se compose de deux polymères linéaires d'unités de disposition aléatoires de glucosamine et N-acétylglucosamine, combinées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1-4) en rapport variable [7], il est aussi bien biodégradable que non toxique [8].

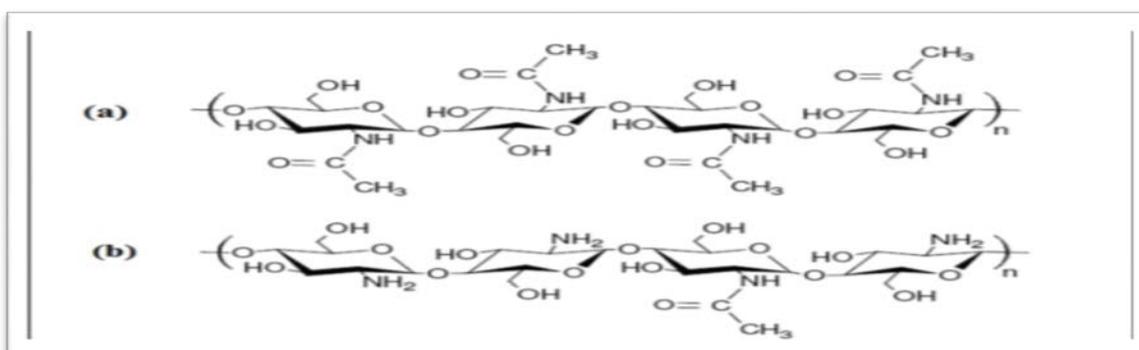


Figure I-1 : Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b)[9].

## **1.1.2 Propriétés physico-chimiques du chitosane**

### **1.1.2.1 Cristallinité**

La cristallinité est un paramètre qui possède un intérêt considérable à cause de sa grande influence sur certaines propriétés telles que l'accessibilité à des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. C'est une caractéristique variable qui peut être contrôlée suivant l'origine du matériau.

Cette dernière peut être déterminée par la technique de diffraction aux rayons X, la spectrométrie infrarouge ou même la RMN du solide [10].

Notamment, le chitosane est une substance semi-cristalline qui se cristallise dans le système orthorhombique, il peut y avoir la formation de deux types de produit soit le chitosane I de faible DD, et le chitosane II de fort DD qui est considéré comme étant le plus ordonné, de ce fait-là, les fonctions amines sont libres [11].

Les procédures les plus faciles pour la variation de la cristallinité imposent dans un premier temps la solubilisation préalable du chitosane et dans un deuxième temps, la coagulation / neutralisation de la solution. Cette méthode permet l'obtention des gels de faible cristallinité[11].

### **1.1.2.2 Masse moléculaire**

La masse moléculaire est considérée comme étant le deuxième paramètre important pour le chitosane, elle peut être en nombre ou en masse, grâce à son influence sur les propriétés de la macromolécule en solution et notamment même sur ses propriétés mécaniques, en effet, lorsque la viscosité de la solution est supérieure [12], on constate que c'est difficile de manipuler avec des solutions concentrées et obtenir des matériaux rigides de forte densité à base de chitosane, afin de déterminer la masse molaire moyenne il faut que le polymère soit en solution.

### **1.1.2.3 Degré de désacétylation**

Le degré de désacétylation est un paramètre très important au niveau de distinction entre la chitine et le chitosane, c'est à partir de 50% et au-delà qu'on commence à parler de chitosane, quoi que le traitement alcalin ne conduise jamais à une désacétylation complète,

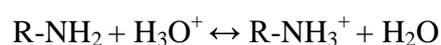
pour cela il faut suivre un procédé de traitements successifs avec le risque d'une chute de la masse molaire du polymère [13].

Cette grandeur possède une grande importance vis-à-vis de sa domination sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leurs comportements en solution, telle que la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par suite la viscosité des solutions [14][15][16]. Il y a toute une série de méthodes différentes pour déterminer le DD, mais la technique infrarouge reste la plus adaptée pour une caractérisation rapide et simple, tandis que la technique RMN est plus fiable et précise.

#### **1.1.2.4 Solubilité**

La solubilité du chitosane est en relation étroite avec la masse moléculaire, cela s'explique par le fait que la masse molaire est grande, la distribution des fonctions N-acétylés en pourcentages et des fonctions hydroxyles le long de la chaîne est variable, par conséquent cette succession de nombreux groupes accorde aux macromolécules un caractère plus hydrophobe, en revanche sa solubilité diminue [17]. D'ailleurs la solubilité du chitosane varie aussi en fonction du DD, de la force ionique, du pH, et le type d'acide utilisé.

Cette macromolécule est soluble pratiquement dans tous les acides minéraux dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines tels que les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique selon l'équilibre suivant :



Sauf dans l'acide sulfurique qui forme l'exception à la règle. Le chitosane se solubilise aussi dans les acides organiques à cause de la rupture des liaisons hydrogènes entre les chaînes du polymère [18].

Il est soluble dans les acides organiques comme l'acide maléique, lactique, acétique [19]. Tandis qu'il est insoluble dans l'eau, les acides carboxyliques concentrés, les bases et les solvants organiques par exemple l'acide tartrique, l'acide citrique et l'EDTA qui peuvent être absorbés par le chitosane [17].

#### **I.1.2.5 Viscosité**

La viscosité est une propriété qui concerne le comportement du chitosane en solution, cependant elle est en relation directe avec la conformation des chaînes intramoléculaires du polymère.

Cette caractéristique dépend de certains paramètres comme le DD, plus le rapport de DD est grand plus la viscosité est importante plus il est soluble, cela s'explique par l'indépendance des fonctions amines dans le milieu, tout comme le DD la concentration augmente la viscosité, car elle dépend de la MM des chaînes macromoléculaires, ainsi plus le pH est bas plus la viscosité est grande[20], or la viscosité diminue d'une façon considérable lors de l'augmentation de la température puisqu'il appartient à la famille des polysaccharides.

#### **I.1.2.6 Réactivité**

La réactivité chimique est une autre caractéristique captivante du chitosane, elle concerne sa capacité à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules), cela s'explique par la présence :

- De plusieurs groupes hydroxyles des unités glucose qui confèrent au chitosane la propriété hydrophile, qui est un paramètre très important au niveau des propriétés d'adsorption dans des solutions aqueuses et pour quelques réactions catalytiques [21].
- De différents groupements fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) qui sont caractérisés par leurs grandes réactivités.
- D'une structure flexible des chaînes de la macromolécule car elle est en fonction de la température et du pH.
- Du groupe amine qui est considéré comme le groupement le plus réactif pour la fixation des métaux et le plus important pour la conception de catalyseurs supportés, ainsi-il confère une forte densité de charges positives (transformation de  $\text{NH}_2$  en  $\text{NH}_3^+$ ).

#### **I.1.2.7 Autres propriétés physico-chimiques**

Le chitosane est un matériau non poreux, très stable en phase solide et il a une conservation presque infinie, cependant en solution il est fragile et dégradable.

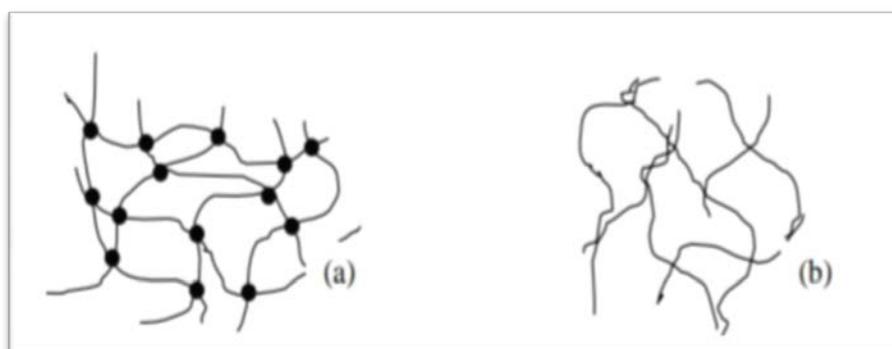
Cette macromolécule a l'aptitude de rétention d'eau, et la chélation d'ions et d'adsorption de molécules. De même, ce polymère possède des propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement [22], en effet son caractère cationique en milieu acide lui confère la possibilité de fixer les anions, de la même façon que les colorants anioniques ou même les anions métalliques.

Grâce à la liaison glycosidique  $\beta$ -(1~4) le chitosane a la capacité de former des ponts hydrogènes intermoléculaires qui augmentent d'ailleurs ses performances, de plus ces interactions accroissent les propriétés filmogènes du polymère.

### **1.1.3 Modification du chitosane**

L'une des propriétés intéressantes des polysaccharides repose sur leur excellente réactivité chimique, en raison de leur constitution de plusieurs groupements fonctionnels réactifs tel que les groupements hydroxyle, amine, ou acétamide, ces derniers donnent la possibilité de réagir via des réactions de substitution ou même des modifications chimiques qui résultent de nouvelles macromolécules [23].

En effet le chitosane a l'aptitude d'être facilement modifié soit par la voie physique ou par la voie chimique(**figure 1-2**). Ce changement est attribué afin d'augmenter les performances de fixation par l'augmentation des sites fonctionnels, et d'améliorer la sélectivité, c'est-à-dire en ajoutant des groupements spécifiques qui mène par la suite à changer le mécanisme de fixation, d'accélérer le mécanisme de transfert, de minimiser la résistance aux mécanismes de transfert, de stabiliser le matériau par limitation de la dégradation ou de la solubilisation du polymère, ou encore d'étendre le champ d'application du bioadsorbant (en modifiant en particulier la plage de pH)[24].



**Figure 1-2: Représentation schématique de gels obtenus par réticulation chimique (a) et réticulation physique (b)[25].**



Le choix des caractéristiques du polysaccharide (masse moléculaire, densité de charge, hydrophobicité, éventuels groupements fonctionnels latéraux) influence les propriétés finales du gel, ainsi que la nature des liaisons entre les molécules. On peut également additionner les propriétés de deux polymères comme les matrices composites chitosane /hydroxyéthylcellulose[26].

### **I.1.3.1 Modification physique**

Toutes les différentes formes du chitosane commence par la solubilité de ce derniers dans un milieu acide qui est en général l'acide acétique, après il est extrudé dans un fluide quelconque « air, gaz, solution..... » au travers d'une aiguille à débit plus élevé pour préparer des billes hydrogel ou au travers d'une filière à débit plus élevé pour préparer des fibres. Tandis dans le cas de la préparation des membranes la solution du chitosane est mélangée au moyen d'un agitateur à pale à forte vitesse avec une solution miscible, complétée d'un émulsifiant permettant de stabiliser le mélange. La forte agitation permet de maintenir l'émulsion avant l'ajout d'un coagulant ou d'un réticulant chimique, ensuite la solution visqueuse de chitosane est étendue sur une surface lisse après avoir imprégnée d'une huile pour limiter l'adhérence de la membrane sur la surface lors du séchage.

### **I.1.3.2 Modification chimique**

Le chitosane est modifié chimiquement afin d'atteindre certains achèvements et améliorer ces capacités comme :

- Le renforcement de la stabilité du chitosane.
- L'augmentation des capacités de fixation.
- L'amélioration de la sélectivité de fixation.

Puisque ce polymère est soluble dans presque tous les acides, il est préférable d'améliorer sa stabilité chimique par un renforcement, qui peut être obtenu par une réticulation du polymère[27]. Ce processus permet de former des liaisons intermoléculaires entre les chaînes de la macromolécule afin que la sensibilité à l'hydrolyse des liaisons  $\beta$  (1-4) diminue. Pour la réticulation du chitosane plusieurs agents réticulants ont été expérimentés comme l'épichloridrine (EPI), l'éthylène di-glycidyl-éther [28], l'hexaméthylène diisocyanate[29], quoique la plupart des articles publiés utilisent le glutaraldéhyde (GLU) comme agent réticulant. Dans ce type de procédé l'aldéhyde crée une liaison imine avec le

groupement aminé du chitosane, par conséquent la réactivité de l'azote diminue pour les mécanismes de complexation.

#### 1.1.4 Comportement du chitosane en milieu acide

Parmi l'un des exceptionnels polyélectrolytes naturels cationiques est le chitosane qui se présente aussi comme une base faible avec un  $pK_a$  proche de 6.3, inférieur de ce  $pK_a$  les groupements amines sont protonés et le chitosane devient un polyélectrolyte cationique soluble dans l'eau acidifiée, en revanche supérieure à ce  $pK_a$ , les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau [30], schématisées sur la **figure I-4**.

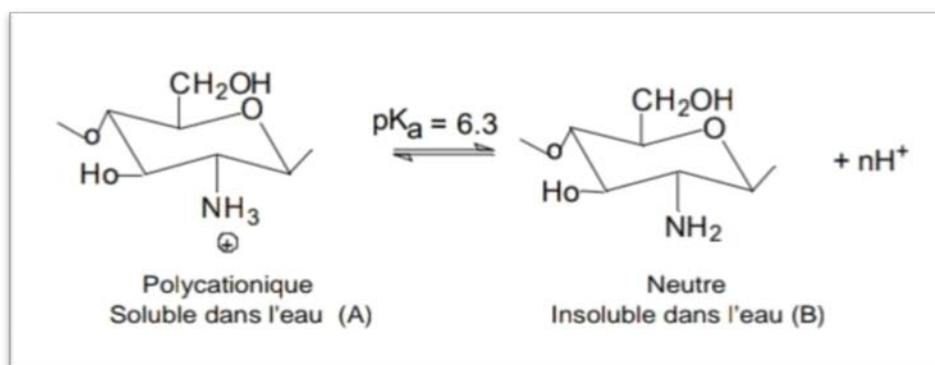


Figure I-4 : Structures du chitosane en milieu acide (A) et en milieu neutre (B) [31].

#### 1.1.5 Les applications modernes du chitosane

La découverte du chitosane est au sommet de sa gloire, vu le nombre de propriétés et caractéristiques qu'il possède, faites de lui le biopolymère du siècle, divers études et recherches ont été menées, c'est pourquoi il touche quasiment tous les secteurs d'application industrielle, ainsi les utilisations les plus prometteuses sont :

##### 1.1.5.1 Dans l'agriculture

Le chitosane a l'aptitude d'être l'engrais naturel et le biopesticide, grâce à l'enrobage de semences, ce qui lui donne le pouvoir de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes [32], ainsi il peut être utilisé comme un fertilisant qui accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures [33](**figure I-5**).



**Figure I-5 : Utilisation du Chitosane comme un régulateur de croissance.**

#### **I.1.5.2 En cosmétique**

Même les entreprises cosmétiques s'étant adressées au chitosane qui propose une variété de fonctions comme un agent hydratant (humidifiant), agent tensioactif, agent épaississant (gélifiant), et également comme un agent stabilisant (émulsion), ce que lui confère la possibilité d'être utilisé dans des formulations cosmétiques contemporaines [34](figurel-6).

Contrairement aux produits ordinaires, le chitosane est une macromolécule renouvelable qui possède une structure chimique très prometteuse et avantageuse, grâce à la possession d'un caractère polycationique, c'est pourquoi y'as une attraction des molécules négatives qui vont réagir avec le chitosane, telle que les protéines de la peau, les lipides et les tensioactifs.

Au bénéfice de l'existence de la liaison glycosidique, le chitosane est semi-rigide, de sorte que c'est un gélifiant approprié, et qu'il a la possibilité de former des ponts hydrogènes inter-macromoléculaires, qui améliorent ces performances allant jusqu'à un comportement d'un gel physique [35].

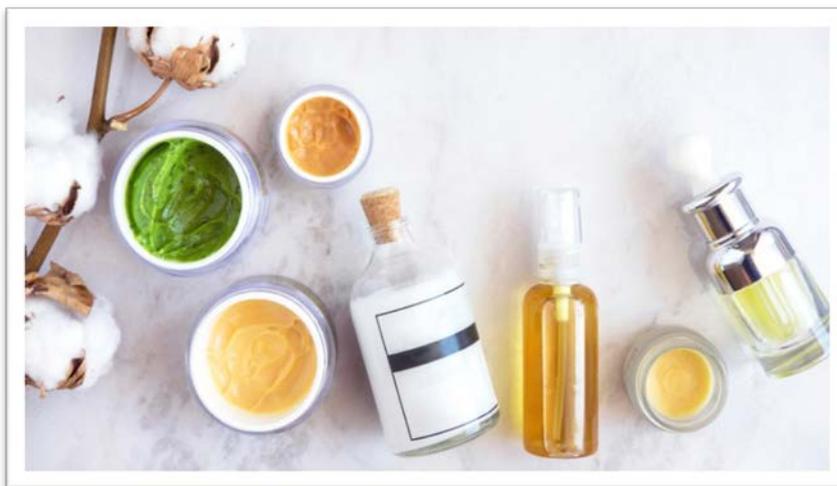


Figure I – 6 : Certains produits de cosmétique à base du chitosane.

### I.1.5.3 Dans le traitement des eaux

Le chitosane est utilisé pour des applications environnementales dans le secteur du traitement des eaux usées(**Figure I-7**), en effet ses fonctions polyélectrolytes, chélatantes et coagulantes fait de lui un bon marché. Cette substance peut être exploité en tant qu'un agent coagulant, chélatant, ou absorbant afin de complexés divers polluants telle que les molécules aromatiques et phénoliques, les colorants .....[36]. Aussi il y'a une application qui consiste sur l'immobilisation des microorganismes ou des boues dans des matrices polymères à base de chitosane pour traiter les eaux usées, toujours sur le même principe de l'encapsulation.



Figure I - 7 : Utilisation du chitosane dans les traitements des eaux.

## 1.2 HYDROXYETHYLECELLULOSE

### 1.2.1 Description

L'hydroxyéthyl cellulose (HEC) est une macromolécule renouvelable (figure I-9), obtenue à partir de la cellulose (figure I-8), après avoir subi un enchaînement de réaction d'éthérisation, en faisant réagir l'oxyde d'éthylène avec un alcalin-cellulose qui est un produit de l'action de la soude caustique sur la cellulose [37]. C'est un polymère non ionique et sa charge électrolyte est nulle, et c'est pour cela que ses solutions ne sont pas attirées par les cations.

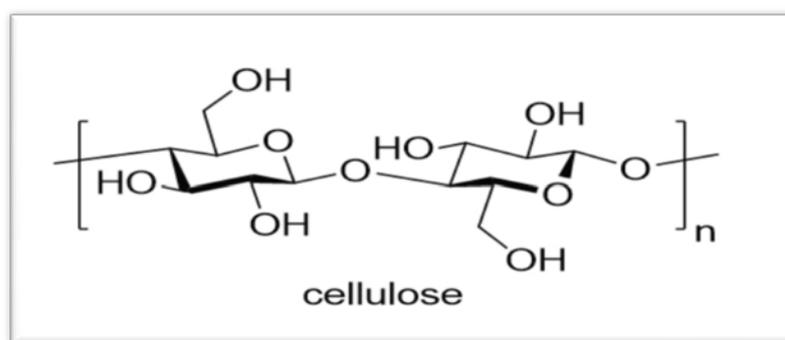


Figure I-8 : Structure de la cellulose.

Cette substance est une poudre blanche légère inodore et surtout non toxique, qui a la capacité de se dissoudre dans l'eau (chaude ou froide) et formé une solution claire et visqueuse, notamment elle est soluble dans une solution contenant plus de 60% d'éthanol et stable dans des pH de 3 à 10 [38].

Le HEC est une cellulose modifiée afin de permettre la solubilité dans l'eau, cette solubilité offre diverses propriétés fonctionnelles avec une excellente performance comme agent d'épaississement, de liaison, de dispersion, de stabilisant, et de suspension [39].

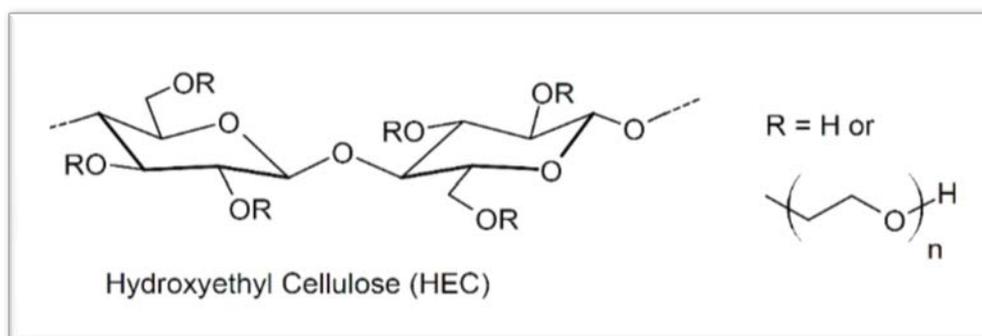


Figure I-9: Structure de l'hydroxyéthyl cellulose.

## **1.2.2 Caractéristiques**

### **1.2.2.1 Solubilité dans l'eau**

Une fois dans l'eau le HEC se dissout en fraction de seconde quelle que soit sa température. Comme le reste des celluloses, il a l'aptitude de retenir l'eau et gonfler considérablement, en formant des solutions homogènes [40]. Cette propriété est très importante dans le cas où la viscosité d'une préparation doit augmenter, d'autant plus qu'il peut former des films lisses et lucides.

### **1.2.2.2 Solubilité dans les solvants organiques**

Le HEC est un polysaccharide sans charge ionique, ce qui fait de lui insoluble dans les solvants organiques, sauf dans quelques-uns où il est partiellement soluble, ainsi il présente un certain degré de solubilité lors des solvants homogènes avec l'eau et qui sont constitués par des groupements polaires [41].

### **1.2.2.3 Viscosité**

L'écoulement des solutions du HEC est non newtonien, à cause de l'instabilité de la viscosité avec le taux de cisaillement, cette propriété a un usage très prometteur afin de contrôler la viscosité des solutions, des dispersions et des émulsions[42]. Cette caractéristique dépend de la température d'une façon relative, ainsi la viscosité des solutions peut être facilement modifiée en changeant la concentration du polymère sans affecter la densité [43].

### **1.2.2.4 Compatibilité**

L'accord et la compatibilité avec une variété de matériaux, c'est l'une de plusieurs qualités qu'offre le HEC, grâce à l'absence de la charge ionique, ce qui fait de lui une matière associable avec d'autres matériaux comme les matériaux hydrosolubles et les polymères anioniques et cationiques [44], afin d'obtenir des solutions claires à  $\eta$  supérieur.

## **1.2.3 Champ d'application**

Le HEC est un matériau d'une grande importance pour l'industrie, et qui a des influences significatives sur la recherche et le développement dans plusieurs domaines(**figure I-10**), étant donné qu'il a des propriétés exceptionnelles et de haute performance, ce qui fait de lui un bon participant à l'élaboration de divers produits commerciaux tels que les détergents, les revêtements en latex, épaississant pour adhésifs,

enduit de ciment, formateur de film pour les finitions de tissu, liant à l'eau pour les plastiques, verre fibreux[45].....



Figure I – 10 : Quelques applications du HEC.

## ***1.3GLUTARALDEHYDE***

### ***1.3.1 Description***

Le glutaraldéhyde est un composé organique qui appartient à la famille des aldéhydes, puisqu'il comporte deux groupements d'aldéhydes sur sa chaîne principale qui est linéaire et se compose de cinq carbones. Ce dialdéhyde est un liquide huileux incolore à paille pâle, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, ainsi que dans les solvants organiques, en outre il est toxique, irritant et inflammable. La plupart du temps il est disponible en solution aqueuse, ce qui fait que les groupements aldéhydes sont hydratés dans ces solutions [46]. Il peut être présent sous diverses formes différentes en fonction des conditions de la solution telle que le pH, la concentration, la température....

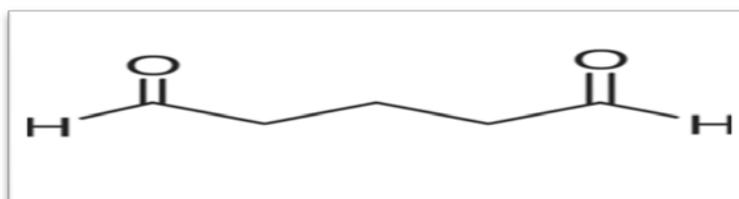


Figure I - 11 : Structure du glutaraldéhyde.

Il a connu une grande réussite en raison de sa disponibilité commerciale et de son faible coût, en plus de sa grande réactivité. Il réagit rapidement avec les groupements aminés à un pH presque neutre, en outre c'est un l'aldéhyde très actif, de sorte à ce qu'il génère des réticulations thermiquement et chimiquement stables[47].

L'utilisation de GLU à faible concentration est souhaitable pour éviter la toxicité, cela permet de moduler les propriétés physico-chimiques, afin d'obtenir des matériaux stables avec une large gamme d'application.

### 1.3.2 Comportement chimique du glutaraldéhyde en solution aqueuse

Différentes études ont dévoilé que le glutaraldéhyde disponible dans le commerce représente des mélanges à divers composants, mais il faut connaître lequel de ces composants est le plus efficace pour les réactions avec les polysaccharides. En effet, en solution aqueuse, le glutaraldéhyde peut exister sous sa forme la plus simple, un dialdéhyde monomère, mais aussi sous forme de dimère, trimère et polymère. Par conséquent, l'efficacité de l'immobilisation du glutaraldéhyde et les controverses entourant son comportement chimique pourraient être rationalisées avec la multiplicité des structures, qui dépend des conditions de la solution [48](figure I-12).

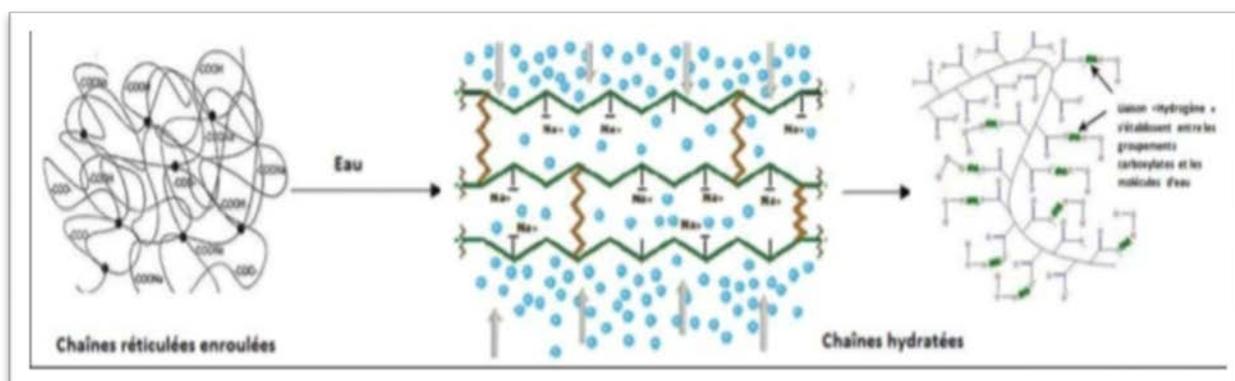


Figure I-12 : Hydratation et gonflement des chaînes polymères réticulées[9].

### 1.3.3 Agent de réticulation

Le glutaraldéhyde dispose des caractéristiques uniques qui font de lui l'un des réactifs de réticulation des polymères le plus efficace(figure I-13).Il peut réagir par plusieurs réactions telles que la condensation d'aldol ou l'addition du type Michael.En raison de ces divergences et des propriétés exceptionnelles de chaque macromolécule, les procédures de réticulation utilisant le glutaraldéhyde sont largement développées par l'observation

empirique[49], le choix du rapport polymère-glutaraldéhyde, ainsi que par leur concentration finale.

L'emploi de la réticulation chimique est multidisciplinaire, allant de la biochimie des protéines de base à la biotechnologie appliquée, à l'ingénierie et à la médecine [48].

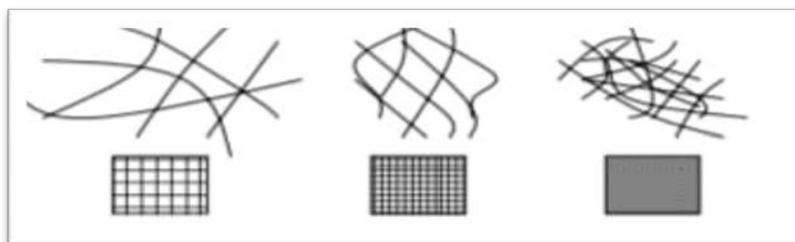


Figure I- 13: Schématisation d'une densification du réseau en ajoutant le glutaraldéhyde[25] .

#### 1.3.4 *Domaine d'utilisation*

Le glutaraldéhyde sans aucun doute touche la plus large application dans plusieurs domaines(**figure I-14**), grâce à ses propriétés remarquables [50], par conséquent il est utilisé comme :

- Un agent de réticulation.
- Un agent désinfectant pour les équipements médicaux.
- Un conservateur dans les traitements industriels de l'eau.
- Un intermédiaire chimique de la fabrication des adhésifs et de matériel électrique.
- Un agent de conservation de plusieurs produits chimiques tels que les adoucisseurs et les cosmétiques.
- Un agent de tannage du cuir.
- Un agent thérapeutique pour les traitements contre la transpiration excessive, les infections fongiques.....



Figure I – 14 : Quelques applications du GLU

# Chapitre II: Partie Expérimentale

Cette partie se focalise sur le choix des composants et à la démarche de la préparation des membranes, dans le but de connaître si le composite à base du chitosane/hydroxyéthylcellulose et l'agent réticulant à tendance à gonfler. On parviendra à approuver ces résultats à la faveur des différentes méthodes de caractérisation.

## II. Partie chimique

### II.1 Réactifs et Solvants

#### II.1.1 Les réactifs

Les réactifs qui ont été utilisés dans cette étude ont été achetés chez SIGMA-ALDRICH et sont :

- Le Chitosane qui est caractérisé par une masse moléculaire variante entre 310000 à 375000Da, et un degré de désacétylation supérieur à 75%, ainsi d'une viscosité de 800-2000 centipoise (cP).
- L'hydroxyéthylcellulose qui est utilisé sa masse moléculaire moyenne égale 90,000 g/mol, et une viscosité de 75-150 centipoises (cP), ainsi d'une densité de 0.6 g/ml à 25°C.
- Le glutaraldéhyde, le tableau suivant donne certaines informations sur le glutaraldéhyde utilisé :

Autre appellation	Pentane-1,5-dial, Solution du dialdéhyde glutarique
Formule linéaire	$\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$
Masse moléculaire	100.12g/mol
Concentration	25wt. % dans $\text{H}_2\text{O}$
Pression de vapeur	16.4mmHg (20°)
Densité	1.062g/ml à 25°C

Tableau II- 1: Quelques propriétés du glutaraldéhyde.

### **II.1.2 Les solvants**

Les solvants qui ont été employés dans cette étude sont :

- L'acide acétique glacial défini par une pureté de 99 à 100%.
- L'acétone qui est déterminée par une pureté supérieure ou équivalente à 99%, et d'une pression de vapeur de 184mmHg à 20°C.
- Le méthanol qui est caractérisé par une pureté supérieure ou équivalente à 99,6%, avec une pression de vapeur de 410mmHg.
- Les trois solvants ont été achetés auprès de SIGMA-ALDRICH, et employés sans purifications, ainsi que l'eau distillée utilisée est obtenue au laboratoire LRM.

### **II.1.3 Protocole expérimental**

#### **II.1.3.1 Préparation des mélanges**

Deux préparations presque identiques ont été établies :

La 1ère HEC+ CT+GLU dans l'acide acétique à 2%.

La 2ème HEC+CT dans l'acide acétique à 2%.

- Afin d'effectuer une comparaison entre les 02 composites, deux préparations ont été lancées simultanément, dans la première il y'avait un élément supplémentaire qui est l'agent réticulant, et dans la deuxième sans agent réticulant, afin de vérifier et comparer La différences entre les résultats obtenus.
- L'étude s'est étalée sur une durée d'un mois, en effet elle a été exécutée en plusieurs étapes :

Etape 1 : deux solutions de CT et de HEC ont été élaborées en dissolvant 75mg de chitosane et 75 mg de HEC dans 5ml de solution d'acide acétique à 2% individuellement, les deux solutions du HEC ont été agitées pendant 24h, tandis que les deux solutions du chitosane ont été agitées pendant 50h à température ambiante. Chacune de ces deux solutions a été préparée deux fois.

Etape 2 : chaque solution du chitosane est mélangée avec une solution du HEC, afin d'obtenir deux mélanges, 1% du glutaraldéhyde a été ajouté à l'un de ces deux mélanges, avec une agitation vigoureuse pendant 24h à température ambiante.

Etape 3 : les deux gels formés ont été coulés dans une boîte de Pétri en polystyrène séparément, et laissées déshydrater pendant une journée à l'air libre puis sécher sous vide à l'aide d'un dessiccateur pendant 4 jours, puis bien sécher pendant quelques jours à l'air libre.

Etape 4 : les deux films sont infiniment coupés et broyés à l'aide d'un mortier, jusqu'à l'obtention d'une poudre (figure II-15).

Etape 5 : les deux poudres subissent un lavage, dans le but d'éliminer toute impureté et résidu restants, tel que les traces d'acide acétique et du glutaraldéhyde. Après elles sont mises dans un bécher contenant 5ml d'acétone séparément, sous agitation pendant 10mn à température ambiante, hermétiquement fermé à l'aide du para film.

Etape 6 : évaporation sous-vide d'acétone restant puis séchage dans un dessiccateur pendant 24h.

A ce moment-là les deux composites sont prêts à être scannés l'aide des analyses UV-visible, IR et passées au test de solubilité et de gonflement, dont les résultats sont présentés dans ce qui suit.

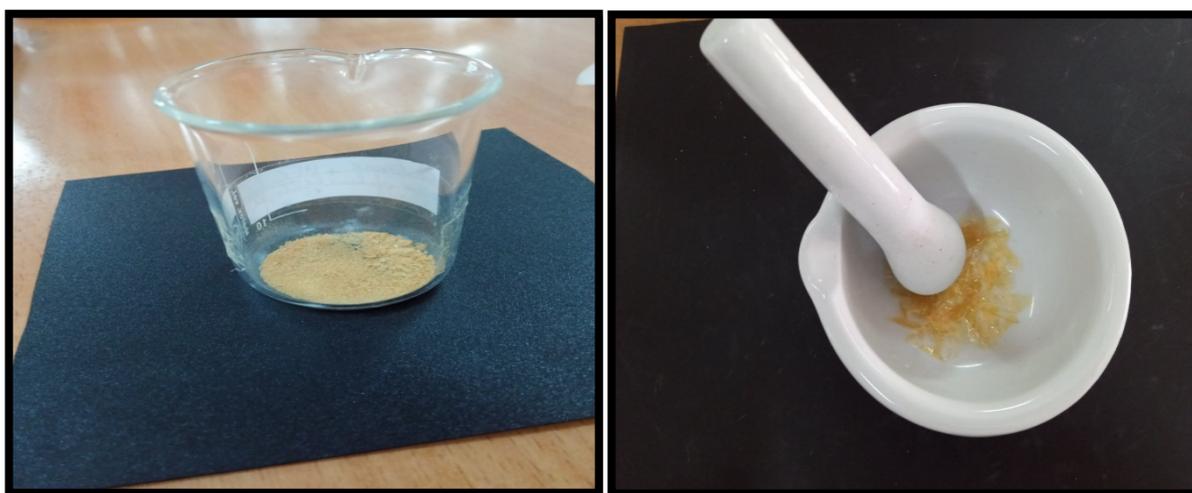


Figure II- 15:Film CT/HEC/GLU infiniment coupé et broyé

## II.2 *Caractérisation*

### II.2.1 *Appareillages et techniques de caractérisation*

Les appareils et les méthodes de caractérisation exploités dans ce travail sont :

- Un spectrophotomètre UV-Visible (Specord 200 Plus), où les substances ont été mis séparément dans la sphère intègre, porte échantillon spécial pour poudre , et

scannées dans un intervalle de  $190\text{--}1100\text{nm}$  avec une vitesse de  $1\text{ nm/S}$ , sur un trajet lumineux de  $1\text{cm}$ .

- Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) (Agilent Cary 640 de TA instruments).
- D'autres analyses ont été envisagées comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG), mais n'ont pas pu être réalisées à cause d'un problème technique.

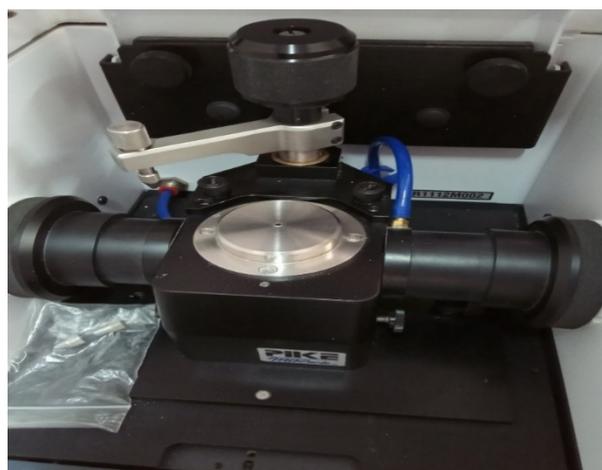


Figure II –16: Spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 de TA instruments)



Figure II- 17: Spectrophotomètre UV-Visible (Specord 200 Plus) + Porte échantillon

# Chapitre III : Résultats et discussion

Dans cette section, l'ensemble des résultats expérimentaux sont présentés et discutés. En effet, l'objectif de cette étude a pour but d'élaborer un composite à base des matériaux naturels CT+HEC plus un agent réticulant, qui est capable de gonfler. L'étude expérimentale menée, permet de préparer, de caractériser puis de mettre en évidence les tests de gonflements et de solubilités.



**Figure III- 18** : film CT/HEC à 2% d'acide acétique **Figure III-19** : film CT/HEC/GLU à 2% d'acide acétique

### III.1 Obtention des films

Les films préparés, représentés sur la **figure III-18** et **figure III-19**, ont été élaborés à partir de chitosane et hydroxyéthylcellulose et glutaraldéhyde, les masses utilisées et obtenus ainsi que les rendements sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	Film 1 (CT+HEC+GLU)	Film 2 (CT+HEC)
Masse utilisé	0.151 g	0.15 g
Masse obtenue avant séchage	0,132 g	0.128 g
Masse obtenue après séchage	0.120 g	0.117 g
Rendement avant séchage	87%	85%
Rendement après séchage	79%	78%

**Tableau III-2 : Les masses utilisées, obtenues et le rendement**

- Détermination de la masse du glutaraldéhyde :
- Calcul la masse des deux réactifs (CT+HEC) :
- $m_{CT+HEC} = 75+75=150\text{mg}$
- $m_{GLU} = \frac{150 \times 1}{100} = 1.5\text{mg}$
- Calcul du Rendement :
- Rendement =  $\frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} \times 100$

### III.2 Analyse par spectrométrie FTIR

L'analyse FTIR des composites a été effectuée sur la base de la comparaison entre les spectres du CT, HEC et du GLU.

#### III.2.1 Spectre du chitosane

Le spectre FTIR du CT montre les bandes d'absorption caractéristiques, résumés dans le **tableau III-3**, il présente un profil similaire à celui décrit dans la littérature[51].

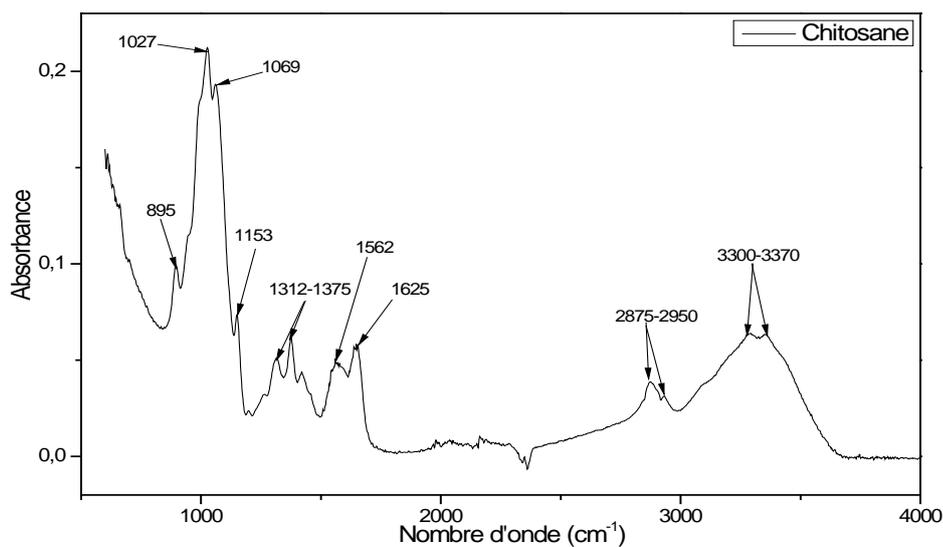


Figure III-20 : Spectre IR du CT

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels	Intensité	Attribution
895	C-H trigonal (Csp <sup>2</sup> -H)	Faible	Déformation
1027	C-O des alcools primaires	Forte	Elongation
1069	C-O des éthers	Moyenne	Elongation
1153	C-N	Moyenne	Elongation
1312-1375	CH <sub>3</sub>	Moyenne	Déformation
1562	N-H des amines primaires	Moyenne	Déformation cisaillement
1625	C=O des amides	Moyenne	Déformation
2875	CH <sub>2</sub>	Moyenne	Elongation CH <sub>2</sub> symétrique
2950	C-H (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H)	Moyenne	Déformation
3300-3370	OH et NH	Moyenne large	Elongation

Tableau III- 3 : Interprétation des bandes caractéristiques essentielles du spectre IR du CT

### III.2.2 Spectre du hydroxyéthyl cellulose

Le spectre FTIR du HEC montre les bandes d'absorption caractéristiques, résumés dans le **tableau III-4**, il présente un profil similaire à celui décrit dans la littérature[52].

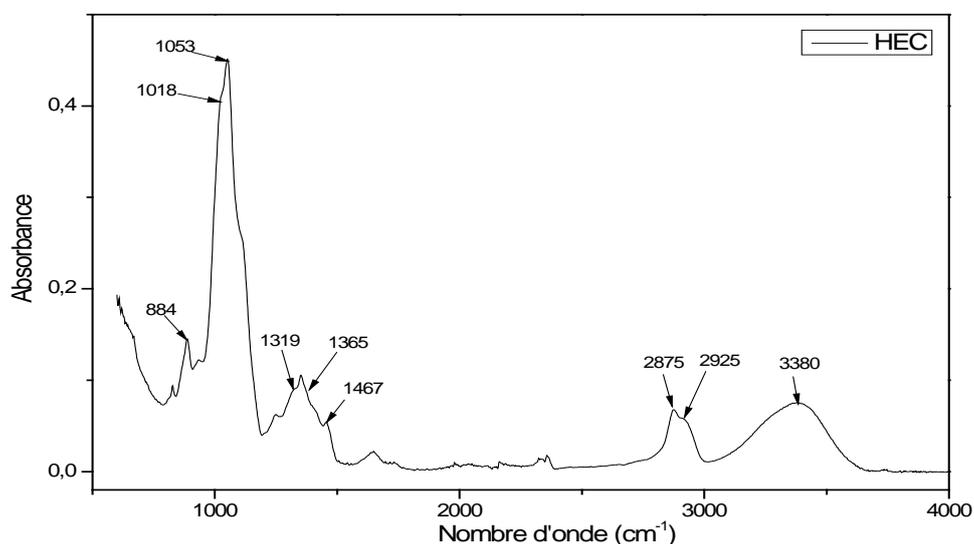


Figure III- 21: Spectre IR du HEC

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels	Intensité	Attribution
884	C-H trigonal (Csp <sup>2</sup> -H)	Faible	Déformation
1053	Ether cyclique CH <sub>2</sub> -O-H	Forte	Elongation
1018	C-O des alcools primaires	Moyenne	Elongation
1365	O-H	Moyenne	Déformation alcool primaire
2875	CH <sub>2</sub>	Moyenne	Elongation CH <sub>2</sub> symétrique
2925	C-H (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H)	Moyenne	Déformation
3380	O-H	Moyenne large	Elongation

Tableau III- 4: Interprétation des bandes caractéristiques essentielles du spectre IR du HEC.

### III.2.3 Spectre du glutaraldéhyde

Le spectre FTIR du GLU montre les bandes d'absorption caractéristiques, résumés dans le **tableau III-5**, il présente un profil similaire à celui décrit dans la littérature[53].

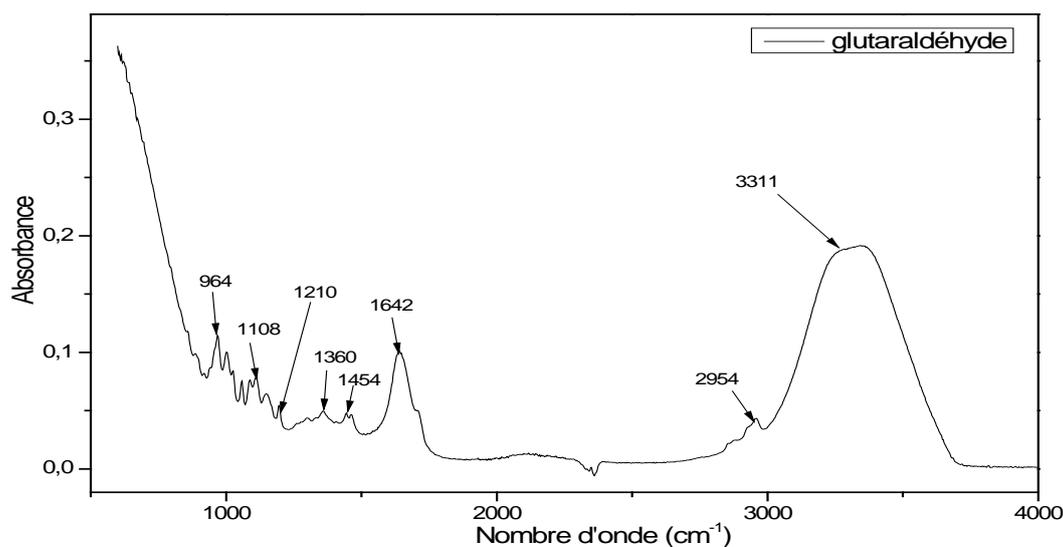


Figure III- 22: Spectre IR du GLU

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels	Intensité	Attribution
1200-1300	C-O	Moyenne	Elongation
1642	C=O	Forte	Elongation
2954	C-H (C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> - H)	Faible	Elongation
3311	O-H	Intense et Très large	Elongation

Tableau III- 5: Interprétation des bandes principales d'absorption du spectre du GLU

### III.3 Caractérisation des composites

#### III.3.1 Spectre Infrarouge du composite CT/HEC

Dans le spectre FTIR du film CT/HEC à 2% d'acide acétique **Figure III-23** ci-dessous, on constate que la plupart des bandes caractéristiques des deux polymères CT et HEC sont présentes, ce qui confirme la présence simultanée des deux composants dans le film. En effet les films formés après le mélange sont homogènes.

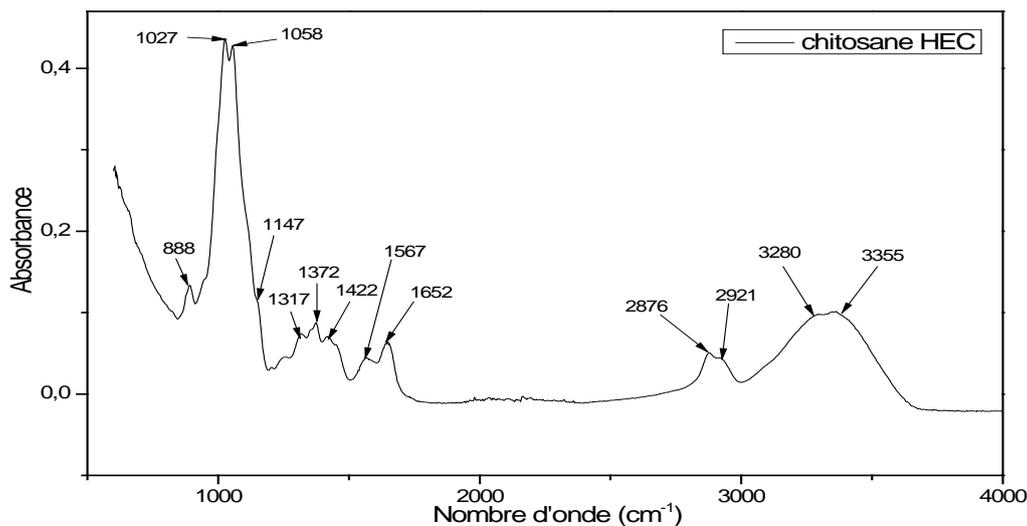


Figure III- 23: Spectre IR du composite CT/HEC dans une solution à 2% d'acide acétique

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels	Intensité	Attribution
888	C-H trigonal (Csp <sup>2</sup> -H)	Faible	Déformation
1027	C-O alcool primaire	Forte	Elongation
1058	Ether cyclique CH <sub>2</sub> -O-H	Forte	Elongation
1147	C-N	Moyenne	Elongation
1317-1372	CH <sub>3</sub>	Moyenne	Déformation symétrique
1567	N-H des amines primaires	Moyenne	Déformation cisaillement
1652	C=O des amides	Moyenne	Déformation
2876	CH <sub>2</sub>	Moyenne	Elongation CH <sub>2</sub> symétrique
2921	C-H (Csp <sup>3</sup> -H)	Moyenne	Déformation
3280-3355	OH et NH	Moyenne large	Elongation

Tableau III- 6 : Interprétation du spectre IR du film CT/HEC à 2% d'acide acétique

### III.3.2 Spectre Infrarouge du composite CT/HEC/GLU

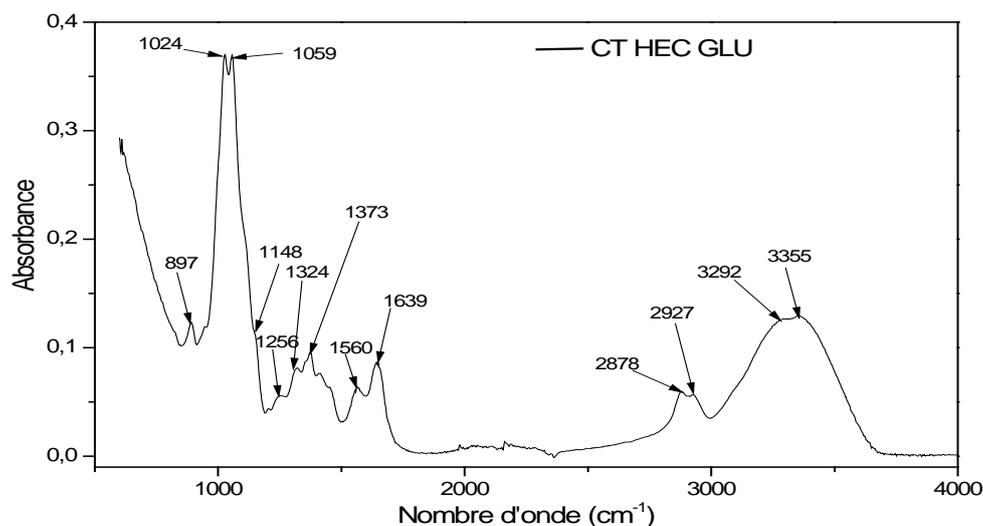


Figure III-24: Spectre IR du composite CT/HEC/GLU dans une solution 2% d'acide acétique

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels	Intensité	Attribution
897	C-H trigonal (Csp <sup>2</sup> -H)	Faible	Déformation
1024	C-O alcool primaire	Forte	Elongation
1059	Ether cyclique CH <sub>2</sub> -O-H	Forte	Elongation
1148	C-N	Moyenne	Elongation
1324-1373	CH <sub>3</sub>	Moyenne	Déformation
1560	N-H des amines primaires	Moyenne	Déformation cisaillement
1639	C=O des amides	Moyenne	Déformation
2878	CH <sub>2</sub>	Moyenne	Elongation CH <sub>2</sub> symétrique
2927	C-H (Csp <sup>3</sup> -H)	Moyenne	Déformation
3292-3355	OH et NH	Intense et large	Elongation

Tableau III- 7 : Interprétation du spectre IR du film CT/HEC/Glu à 2% d'acide acétique

Selon le bilan acqui

897	C-H trigonal (Csp <sup>2</sup> -H)	Faible	Déformation
1024	C-O alcool primaire	Forte	Elongation
1059	Ether cyclique CH <sub>2</sub> -O-H	Forte	Elongation
1148	C-N	Moyenne	Elongation
1324-1373	CH <sub>3</sub>	Moyenne	Déformation
1560	N-H des amines primaires	Moyenne	Déformation cisaillement
1639	C=O des amides	Moyenne	Déformation
2878	CH <sub>2</sub>	Moyenne	Elongation CH <sub>2</sub> symétrique
2927	C-H (Csp <sup>3</sup> -H)	Moyenne	Déformation
3292-3355	OH et NH	Intense et large	Elongation

Figure III-24, montre la présence de la majorité des bandes d'absorption, sans

distinction de la présence de réticulant. En effet sa concentration est tellement faible qu'il n'apparaît pas dans le spectre FTIR.

### III.3.3 Spectre Infrarouge comparative

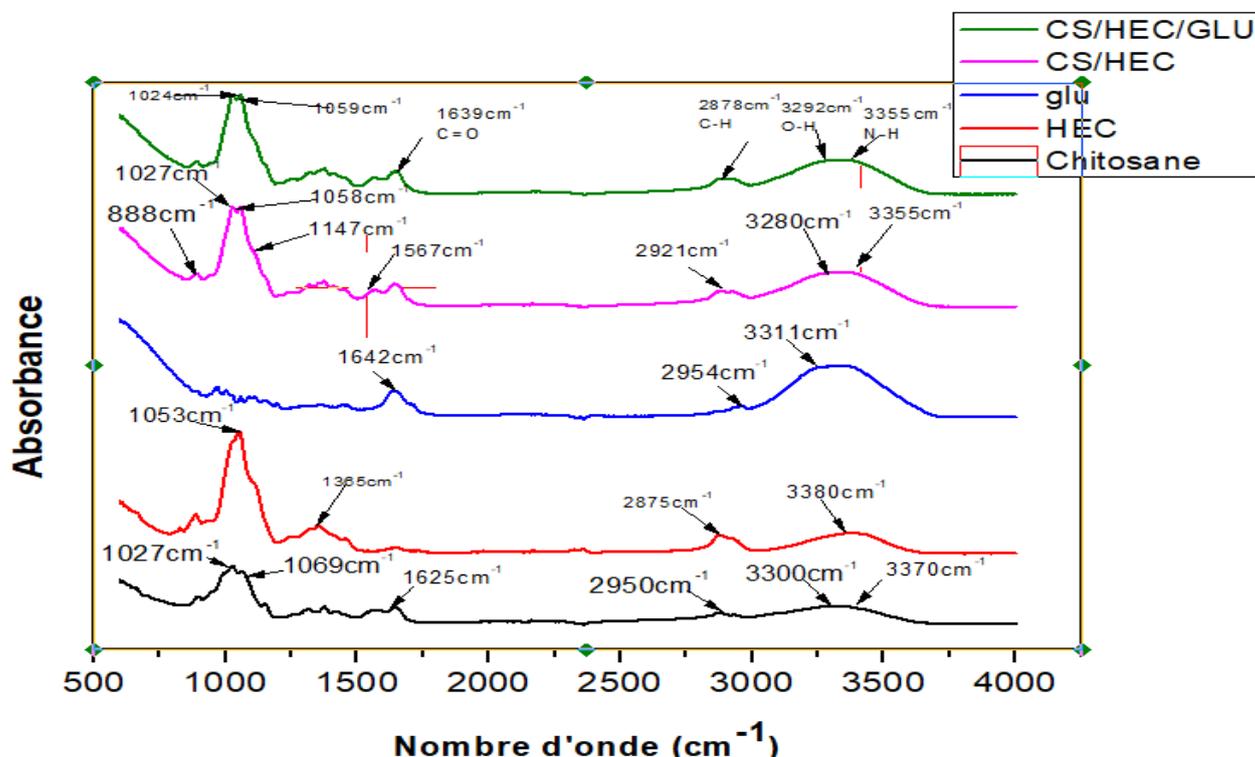


Figure III-25 : Spectre IR comparative entre tous les spectres

On observe sur le spectre que certaines bandes se sont déplacées, cela veut dire qu'il y a la présence d'interaction entre les deux polymères par exemples la bande caractéristique du CT le carbonyle apparaît à  $1625\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR du CT seul, tandis dans le spectre du composé CT/HEC apparaît à  $1625\text{cm}^{-1}$ , et dans le composé CT/HEC/GLU apparaît à  $1639\text{cm}^{-1}$ .

Et pour la bande caractéristique de HEC l'éther cyclique apparaît à  $1053\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR du HEC seul, tandis que dans le spectre du composé CT/HEC apparaît à  $1058\text{cm}^{-1}$  et dans le spectre du composé CT/HEC/GLU apparaît dans  $1059\text{cm}^{-1}$ , c'est à dire qu'un nouveau composé c'est formé car les deux polymères sont en interactions.

### III.3.4 Spectre UV- visible des deux composites

À l'aide du spectre UV-Visible, on a vérifié et confirmé l'absence de toute bande d'absorption sur l'intervalle UV-Visible, dans les deux films, CT/HEC et CT/HEC/GLU, ce qui affirme l'inexistence de toute molécule chromophore.

### III.4 Test de solubilité

Nous avons mené une étude qualitative de solubilité pour vérifier la solubilité des deux films, cette dernière a été vérifiée en utilisant un solvant organique « méthanol » et un solvant inorganique classique « l'eau », à différentes conditions telles que la température et la concentration, les résultats obtenus (**tableau III-8**) ont montré l'insolubilité des deux films « CT/HEC » et le « CT/HEC/GLU » quelles que soient les conditions de travail. Les poudres des deux films s'agglutinent en agrégats de sorte que le solvant ne peut pas pénétrer.

Cette floculation est visible à l'œil nu grâce à la formation d'un dépôt sous l'action du champ de pesanteur, cela prouve que les réseaux des deux films formés sont plus complexes qu'avant.

Solubilité	Film sans agent de réticulation	Film avec agent de réticulation
Méthanol à froid concentré	Insoluble	Insoluble
Méthanol à chaud concentré	Insoluble	Insoluble
Méthanol à froid dilué	Insoluble	Insoluble
Méthanol à chaud dilué	Insoluble	Insoluble
Eau distillée à froid	Insoluble	Insoluble
Eau distillée à chaud	Insoluble	Insoluble

**Tableau III- 8 : Le comportement de solubilité des deux films dans les solvants**

### III.5 Test de gonflement

En général, la résistance du film à un solvant est souvent évaluée par rapport au taux de gonflement maximal qu'il atteindra, dans cette expérience le solvant de gonflement est l'eau, d'où les résultats obtenus (**tableau III-9**) révèlent la dissemblance de gonflement entre les deux films, or le composite qui contient l'agent réticulant a gonflé davantage et beaucoup mieux que le composite sans agent réticulant, ce qui confirme la formation d'un réseau plus complexe et hydrophile caractérisé par la stabilité des liaisons mises en jeu.

Gonflement dans l'eau	Masse avant gonflement	Masse après gonflement
Film sans agent réticulant	0.0105g	$8.38 \times 10^{-3}$ g
Film avec agent réticulant	0.0100g	0.0174g

**Tableau III- 9 : Le gonflement des deux films dans l'eau**

▪ **L'équation du taux de gonflement :**

$$W (\%) = \frac{m_s - m_g}{m_g} \times 100 \quad m_s : \text{masse sèche avant le gonflement}$$

W : Taux de gonflement  $m_g$  : masse du gonflement

▪ **Calcul de du taux de gonflement du film sans agent réticulant :**

$$W_1(\%) = \frac{0.0105 - 8.38 \times 10^{-3}}{8.38 \times 10^{-3}} \times 100 = 25.29\%$$

▪ **Calcul de du taux de gonflement du film avec l'agent réticulant :**

$$W_2(\%) = \frac{0.0174 - 0.0100}{0.0174} \times 100 = 42.52\%$$

# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

Nous avons mené au cours de cette étude, l'élaboration ainsi que la caractérisation partielle de composites formulés à base de chitosane, hydroxyéthylcellulose et glutaraldéhyde.

Le chitosane est un biopolymère dont les films sont cassant, l'addition d'hydroxyéthylcellulose permet d'introduire une plastification avec modification des propriétés de solubilité et de réactivité vis-à-vis les solvants, principalement l'amélioration des propriétés hydrophile du composite.

Dans un premier temps, nous avons préparé le composite par mélange de quantité équivalentes de chitosane et hydroxyéthylcellulose. D'autre part, pour comparer ce composite avec son équivalent réticulé, nous avons aussi effectué la réticulation à l'aide de glutaraldéhyde.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés en utilisant des techniques spectroscopiques UV-Vis et FTIR, nous n'avons pas été en mesure d'entreprendre les analyses thermiques pendant notre stage au laboratoire.

L'analyse FTIR a révélé qu'il y a présence simultanée de chitosane et de l'hydroxyéthylcellulose dans le composite avec apparition d'interaction entre ces deux macromolécules identifiées par des déplacements des bands caractéristiques de ces deux composés.

Les études de comportement thermique qui n'ont pu être réalisées auraient révélé les différences structurales entre le composite formé par mélange physique et celui obtenu par réticulation chimique qui apparaissent dans ce test de gonflement.

Pour évaluer le gonflement des films composites élaborés, on a fait des tests de solubilité et de gonflement.

Les résultats expérimentaux ont confirmé que les membranes mixtes du CT/HEC et CT/HEC/GLU sont :

- Parfaitement miscibles et homogènes.
- Ne contiennent aucune substance colorée.
- Insolubles dans l'eau et le méthanol à température et concentration variables.

Par contre le matériau composite contenant le réticulant gonfle plus et mieux que le matériau composite sans réticulant, ce qui confirme la formation d'un réseau plus complexe et hydrophile caractérisé par la stabilité des liaisons impliquées.

Les résultats sont plutôt bons et prometteurs. On peut dire que l'aboutissement de notre étude, peut être qualifiés d'importants, encourageants et inspirants.

Comme perspectives de cette recherche, nous recommandons de mettre l'accent sur ces résultats afin de :

- Compléter la caractérisation des membranes composites, on se servant de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), microscope électronique à balayage (MEB), diffraction de rayon X (DRX).
- Qualifier et quantifier l'influence des différents solvants sur le composite.
- Connaitre les paramètres qui contrôlent et influencent le gonflement de ce composite.
- Vérifier la variation des propriétés mécaniques.

## Références Bibliographiques

1. Hammoudi, N., et al., *Preparation of active antimicrobial and antifungal alginate-montmorillonite/lemon essential oil nanocomposite films*. *Materials Technology*, 2020. **35**(7): p. 383-394.
2. Bousalem, N., K. Benmansour, and H. Ziani Cherif, *Synthesis and characterization of antibacterial silver-alginate-chitosan bionanocomposite films using UV irradiation method*. *Materials technology*, 2017. **32**(6): p. 367-377.
3. Leshaf, A., H.Z. Cherif, and K. Benmansour, *Adsorption of Acidol Red 2BE-NW Dye from aqueous solutions on carboxymethyl cellulose/organo-bentonite composite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019. **27**(5): p. 1054-1064.
4. Papineau, A.M., et al., *Antimicrobial effect of water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure*. *Food Biotechnology*, 1991. **5**(1): p. 45-57.
5. DJELAD, A., *Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes: Application dans l'adsorption du cuivre*. 2011, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
6. Methacanon, P., et al., *Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution*. *Carbohydrate Polymers*, 2003. **52**(2): p. 119-123.
7. Huguet, M.-L., *Étude de billes d'alginate de calcium recouvertes de polymère polycationique*. 1994, Institut National Polytechnique de Lorraine.
8. Assaad, E., *Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition*. 2006.
9. Boumalha, H., *Elaboration de matériaux composites polymères superabsorbants/additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène*. 2019.
10. Erosa, M.D., et al., *Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies*. *Hydrometallurgy*, 2001. **61**(3): p. 157-167.
11. Belamie, E., *Préparation et caractérisation de chitosanes de différentes masses molaires: étude des phases condensées*. 1998, Lyon 1.

12. Crini, G., et al., *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*. 2009: Presses Univ. Franche-Comté.
13. رمضان, et al., *Extraction et Optimisation de degré désacétylation du chitosane*. 2019.
14. Landoll, L., *Nonionic polymer surfactants*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1982. **20**(2): p. 443-455.
15. Henni-Silhadi, W., et al., *Solubilization of Insoluble Drugs into Hydrophobized Polysaccharide Aggregates*. PharmSciFair, Nice, June, 2005: p. 12-17.
16. Hwang, F. and T. Hogen-Esch, *Fluorocarbon-modified water-soluble cellulose derivatives*. Macromolecules, 1993. **26**(12): p. 3156-3160.
17. Carreno-Gomez, B. and R. Duncan, *Evaluation of the biological properties of soluble chitosan and chitosan microspheres*. International Journal of Pharmaceutics, 1997. **148**(2): p. 231-240.
18. Heras, A., et al., *N-methylene phosphonic chitosan: a novel soluble derivative*. Carbohydrate Polymers, 2001. **44**(1): p. 1-8.
19. Rinaudo, M., G. Pavlov, and J. Desbrieres, *Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan*. Polymer, 1999. **40**(25): p. 7029-7032.
20. Zemmouri, H., *Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux*. 2008, Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
21. Onsøyen, E. and O. Skaugrud, *Metal recovery using chitosan*. Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire: 1986), 1990. **49**(4): p. 395-404.
22. Kurita, K., *Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans*. Marine biotechnology, 2006. **8**(3): p. 203-226.
23. Mourya, V. and N.N. Inamdar, *Chitosan-modifications and applications: opportunities galore*. Reactive and Functional polymers, 2008. **68**(6): p. 1013-1051.
24. Wang, W., C. Xue, and X. Mao, *Chitosan: Structural modification, biological activity and application*. International Journal of Biological Macromolecules, 2020.

25. Nohilé, C., *Étude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle*. 2010, École de technologie supérieure.
26. El Knidri, H., et al., *Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan*. International journal of biological macromolecules, 2018. **120**: p. 1181-1189.
27. Kim, T.-H., et al., *Chemical modification of chitosan as a gene carrier in vitro and in vivo*. Progress in polymer science, 2007. **32**(7): p. 726-753.
28. Juang, R.-S. and L.-D. Shiau, *Ion exchange equilibria of metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with Amberlite IRA-68*. Industrial & engineering chemistry research, 1998. **37**(2): p. 555-560.
29. Crescenzi, V., et al., *New hydrogels based on carbohydrate and on carbohydrate-synthetic polymer networks*. Polymer gels and networks, 1997. **5**(3): p. 225-239.
30. Sorlier, P., et al., *Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan*. Biomacromolecules, 2001. **2**(3): p. 765-772.
31. Aljawish, A., *Fonctionnalisation enzymatique de chitosane par des composés phénoliques: évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères*. 2013, Université de Lorraine.
32. Rabea, E.I., et al., *Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action*. Biomacromolecules, 2003. **4**(6): p. 1457-1465.
33. Kumar, R., et al. *Stochastic models for the web graph*. in *Proceedings 41st Annual Symposium on Foundations of Computer Science*. 2000. IEEE.
34. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
35. Desbrières, P., *Les actionnaires salariés*. Revue française de gestion, 2002(5): p. 255-281.
36. Morin-Crini, N., et al., *Fundamentals and applications of chitosan*, in *Sustainable Agriculture Reviews 35*. 2019, Springer. p. 49-123.

37. Abdel-Halim, E., *Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: Preparation of hydroxyethyl cellulose*. Arabian Journal of Chemistry, 2014. **7**(3): p. 362-371.
38. Joubert, F., et al., *Preparation of an antibacterial poly (ionic liquid) graft copolymer of hydroxyethyl cellulose*. Biomacromolecules, 2015. **16**(12): p. 3970-3979.
39. Engelhardt, J., *Sources, industrial derivatives and commercial application of cellulose*. Carbohydr Eur, 1995. **12**: p. 5-14.
40. Demina, T.S., et al., *Solid-State Synthesis of Water-Soluble Chitosan-g-Hydroxyethyl Cellulose Copolymers*. Polymers, 2020. **12**(3): p. 611.
41. Majewicz, T.G., P.E. Erazo-Majewicz, and T.J. Podlas, *Cellulose ethers*. Encyclopedia of polymer science and technology, 2002.
42. Meadows, J., P. Williams, and J. Kennedy, *Comparison of the extensional and shear viscosity characteristics of aqueous hydroxyethyl cellulose solutions*. Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2683-2692.
43. Bacchin, P., et al., *Drying colloidal systems: Laboratory models for a wide range of applications*. The European Physical Journal E, 2018. **41**(8): p. 1-34.
44. Hooshmand, S., et al., *Enhanced alignment and mechanical properties through the use of hydroxyethyl cellulose in solvent-free native cellulose spun filaments*. Composites Science and Technology, 2017. **150**: p. 79-86.
45. Jilal, I., et al., *New quaternized cellulose based on hydroxyethyl cellulose (HEC) grafted EDTA: synthesis, characterization and application for Pb (II) and Cu (II) removal*. Carbohydrate polymers, 2018. **180**: p. 156-167.
46. Dolcé, P., et al., *Outbreak of glutaraldehyde-induced proctocolitis*. American journal of infection control, 1995. **23**(1): p. 34-39.
47. Shortliffe, L.M.D., et al., *Treatment of urinary incontinence by the periurethral implantation of glutaraldehyde cross-linked collagen*. The Journal of urology, 1989. **141**(3): p. 538-541.

48. López-Gallego, F., et al., *Enzyme stabilization by glutaraldehyde crosslinking of adsorbed proteins on aminated supports*. Journal of Biotechnology, 2005. **119**(1): p. 70-75.
49. Wine, Y., et al., *Elucidation of the mechanism and end products of glutaraldehyde crosslinking reaction by X-ray structure analysis*. Biotechnology and bioengineering, 2007. **98**(3): p. 711-718.
50. Migneault, I., et al., *Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking*. Biotechniques, 2004. **37**(5): p. 790-802.
51. Benmansour, K., S. Kara Slimane, and A. Benosman, *Adsorptive removal of Acidol Red 2BE-NW from aqueous solutions using chitosan/montmorillonite beads*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(44): p. 21071-21082.
52. PLISKO, E., P. EA, and P. GA, *ETUDE DE LA REACTION DE RETICULATION EN PHASE SOLIDE DES ETHERS A BASE D'HYDROXYETHYLCELLULOSE*.1982.
53. Monsan, P., G. Puzo, and H. Mazarguil, *Etude du mécanisme d'établissement des liaisons glutaraldéhyde-protéines*.Biochimie, 1976. **57**(11-12): p. 1281-1292.

## *Résumé*

Des membranes mixtes chitosane/hydroxyéthylcellulose ont été préparés et étudiés, ainsi que pontées à l'aide d'un agent réticulant, par suite cette structure de réticulation chimique de la membrane mélangée a été analysée par spectroscopie IR et UV-VISIBLE.

Ce travail vise à élaborer un biocomposite sous forme de gel, en valorisant le chitosane et le hydroxyéthyl cellulose comme des ressources renouvelables, en ajoutant le glutaraldéhyde comme agent liant, de manière à former une matrice hydrophile qui admet d'apporter une propriété de gonflement. Par conséquent ces membranes mélangées sont appropriées pour capter des substances indésirables, et retenir les substances volatiles afin de prolonger le temps d'évaporation.

**Mots clés :** chitosane, hydroxyéthyl cellulose, glutaraldéhyde, composite, réticulation

## *Abstract*

Mixed chitosan / hydroxyethyl cellulose membranes were prepared and studied, as well as bridged using a crosslinking agent, as a result, this chemical crosslinking structure of the mixed membrane was analyzed by IR and UV-VISIBLE spectroscopy.

This work aims to develop a biocomposite in the form of a gel, valuing chitosan and hydroxyethyl cellulose as renewable resources, adding glutaraldehyde as a binding agent, so as to form a hydrophilic matrix that admits to provide a swelling property. Therefore, these mixed membranes are suitable for capturing undesirable substances, and retaining volatile substances in order to prolong the evaporation time.

**Keywords:** chitosan, hydroxyethyl cellulose, glutaraldehyde, composite, crosslinking.

## *ملخص*

تم إعداد الأغشية الشيتوزان / هيدروكسي إيثيلسيلوز المختلطة ودراس نهما ، وكذلك جسرها باستخدام عامل الربط المتبادل ، ونتيجة لذلك تم تحليل هذا الهيكل الكيميائي للربط بين الغشاء المختلط من قبل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية الطيفية.

يهدف هذا العمل إلى تطوير التركيب الحيوي في شكل هلام ، وتقييم الشيتوزان والسليولوز الهيدروكسي إيثيل كموارد متجددة ، مضيفا الجلوتارالدهيد كعامل ملزم ، وذلك لتشكيل مصفوفة هيدروفيلية تعترف بتوفير خاصية تورم . لذلك ، فإن هذه الأغشية المختلطة مناسبة لالتقاط المواد غير المرغوب فيها ، والاحتفاظ بالمواد المتطايرة من أجل إطالة وقت التبخر.

**الكلمات الرئيسية:** الشيتوزان، هيدروكسي إيثيل السليولوز، الجلوتارالدهيد، مركب، الربط المتبادل.