

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Polymère

Intitulé du mémoire

*Synthèse des films organiques à base d'hydroxypropyl cellulose dopée
à l'oxyde de zinc par procédé de coulée au solvant*

Présenté par :

Bouchachia Sabrine

Djabelkhir Soumia

Encadré par :

Fettaka Mohamed

Année universitaire 2020/2021

ملخص

في هذا العمل ، اقترحنا طريقة مجدية لإعداد أغشية مركبة متعددة الوظائف عن طريق إدخال حشو نانومتر في مصفوفة بوليمر.

تركز هذه الأطروحة على ثلاثة أجزاء رئيسية ، الأول مخصص لدراسة المركبات النانوية على أساس HPC و ZnO ، والثاني يهدف إلى إظهار أهمية تشتت / توزيع ZnO في المصفوفة بسبب تكتل جزيئات ZnO النانوية ، سيمنع هذا التشتت الجيد في مصفوفة البوليمر ، ويهدف الجزء الثالث إلى إظهار تأثير CTAB على أداء الفيلم.

تم تحضير أغشية النانو المركب بدمج جزيئات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NP) في مصفوفة بوليمر من هيدروكسي بروبيل السليلوز (HPC) ، بتركيزات مختلفة من ZnO NP ، ويهدف الجزء الثالث إلى إظهار تأثير CTAB على أداء الفيلم.

سيتم الانتهاء من الدراسة من خلال التحليلات التالية: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، وانحراف الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ومجهر الضوء الساقط المقلوب.

الكلمات الأساسية: مركب نانوي ، جسيمات نانوية ، مصفوفة ، HPC ، ZnO ، CTAB ، DRX ، UV-Visible ، IR ، TSC ، AC ، التشتت / التوزيع

Résumé

Dans ce travail, nous avons proposé une approche réalisable pour préparer des films composites multifonctionnels en introduisant une charge nanométrique dans une matrice polymère.

cette thèse est centrée sur trois grandes parties, la première est consacrée à l'étude des nanocomposites à base de HPC et de ZnO, la seconde est destinée à montrer l'importance de la dispersion/distribution de ZnO dans la matrice en raison de l'agglomération de nanoparticules de ZnO, cela empêchera leur bonne dispersion dans la matrice polymère, la troisième partie vise à montrer l'effet du CTAB sur la performance du film.

Les films nanocomposites ont été préparés en incorporant des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NP) dans une matrice polymère d'hydroxypropyl cellulose (HPC), avec des différentes concentrations des NP de ZnO, la troisième partie vise à montrer l'effet du CTAB sur la performance du film. L'étude sera complétée par les analyses suivantes : spectroscopie IR, diffraction des rayons X et spectroscopie UV-vis, et par microscope à lumière incidente inversée.

Mots clés : Nanocomposite, nanoparticule, matrice, HPC, ZnO, CTAB, DRX, UV-Visible, IR, TSC, AC, dispersion/distribution

Abstract

In this work, we proposed a feasible approach to prepare multifunctional composite films by introducing nanometric filler into a polymer matrix.

this thesis is centered on three main parts, the first is devoted to the study of nanocomposites based on HPC and ZnO, the second is intended to show the importance of the dispersion / distribution of ZnO in the matrix due to the Agglomeration of ZnO nanoparticles, this will prevent their good dispersion in the polymer matrix, the third part aims to show the effect of CTAB on the performance of the film.

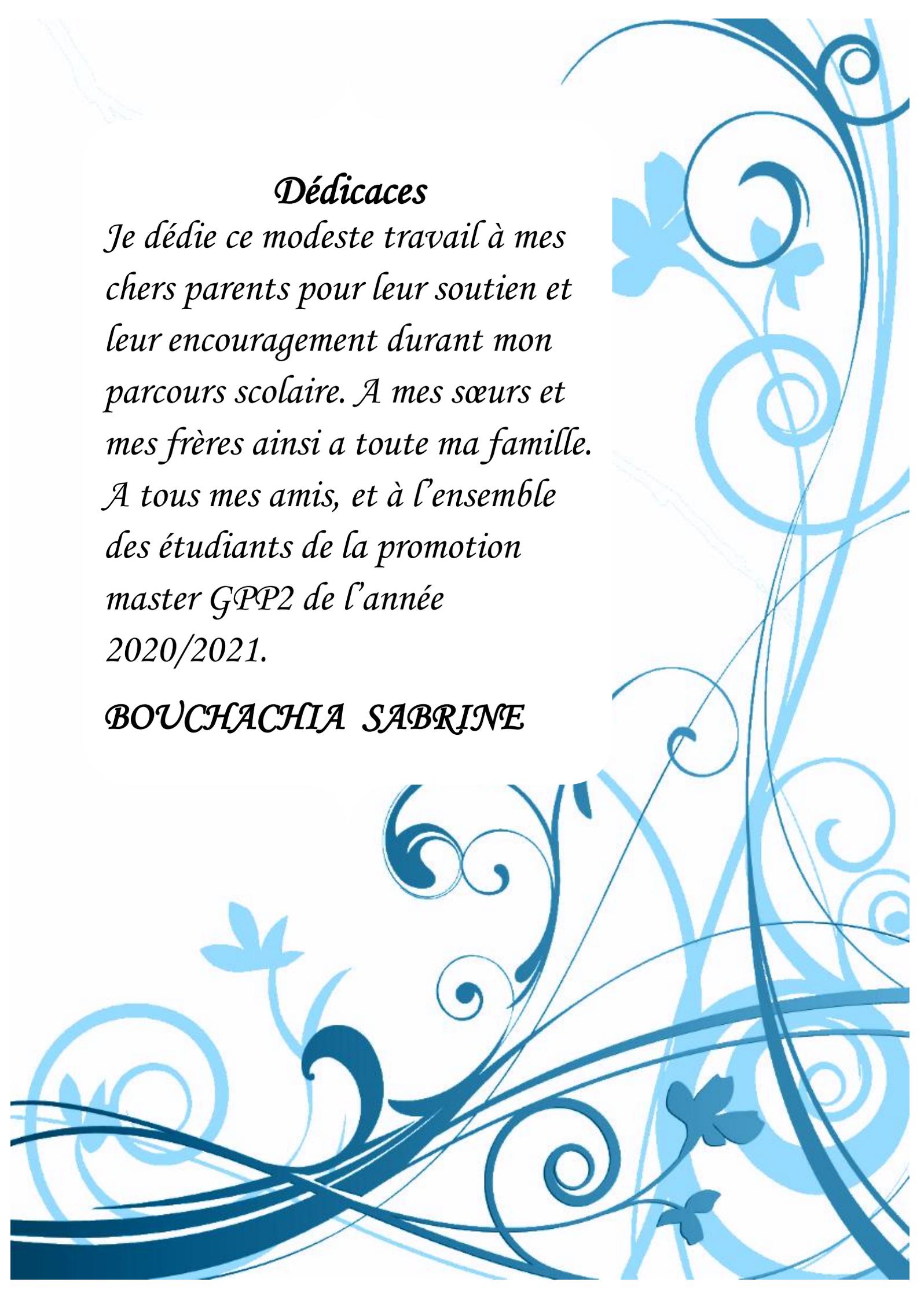
Nanocomposite films were prepared by incorporating zinc oxide nanoparticles (ZnO NP) in a polymer matrix of hydroxypropyl cellulose (HPC), with different concentrations of ZnO NP, the third part aims to show the effect of CTAB on the performance of the film. The study will be completed by the following analyzes: IR spectroscopy, X-ray diffraction and UV-visible and inverted incident light microscope.

Basic words: Nanocomposits, nanoparticles, matrix, HPC, ZnO, CTAB, DRX, UV-Visible, IR, TSC, AC, dispersion/distribution

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents pour leur soutien et leur encouragement durant mon parcours scolaire. À mes sœurs et mes frères ainsi à toute ma famille. À tous mes amis, et à l'ensemble des étudiants de la promotion master GPP2 de l'année 2020/2021.

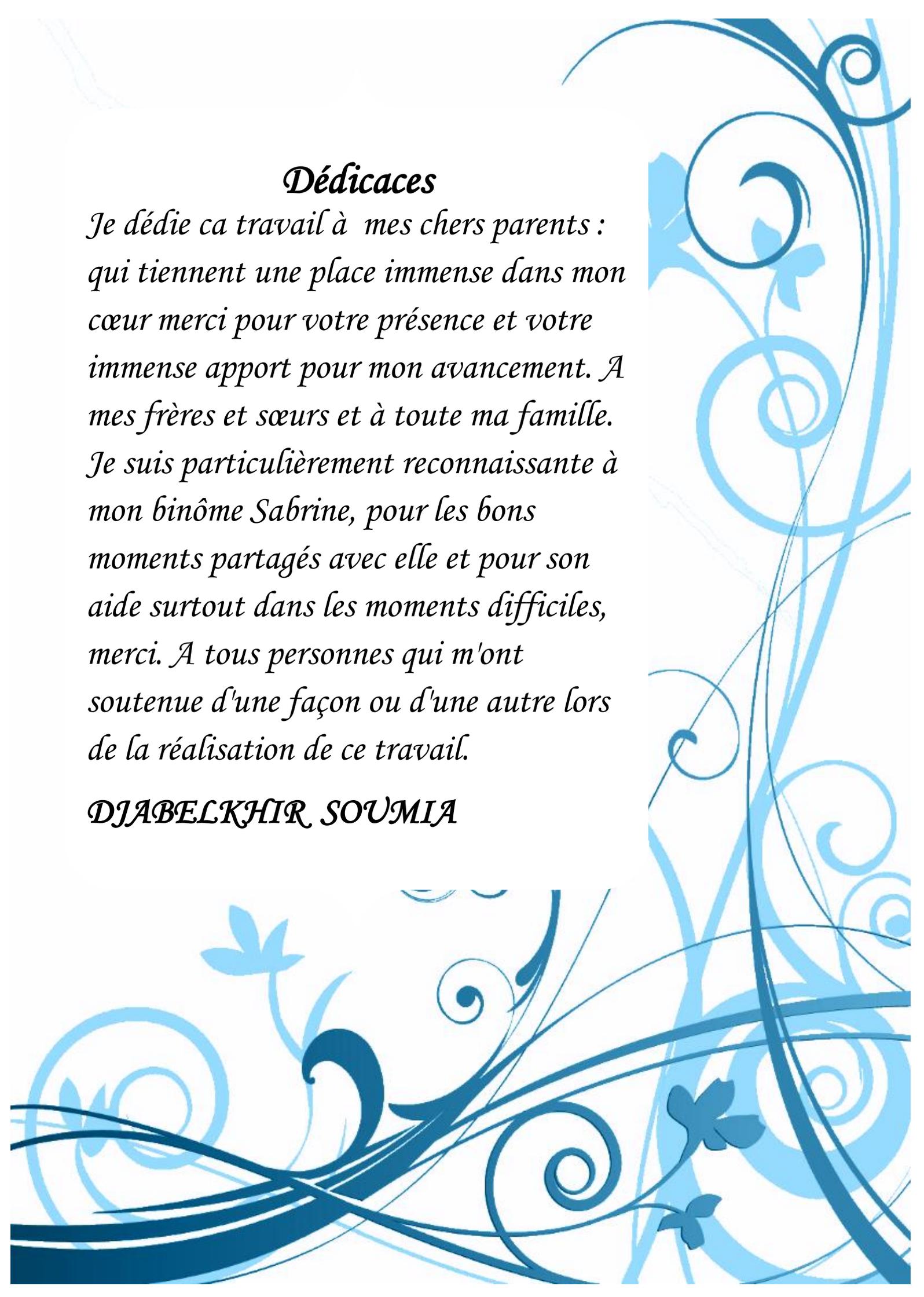
BOUCHACHIA SABRINE



Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes chers parents :
qui tiennent une place immense dans mon
cœur merci pour votre présence et votre
immense apport pour mon avancement. À
mes frères et sœurs et à toute ma famille.
Je suis particulièrement reconnaissante à
mon binôme Sabrina, pour les bons
moments partagés avec elle et pour son
aide surtout dans les moments difficiles,
merci. À tous personnes qui m'ont
soutenue d'une façon ou d'une autre lors
de la réalisation de ce travail.*

DJABELKHIR SOUMIA



Remercîment

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toute notre reconnaissance. On voudrait tout d'abord adresser toute notre gratitude à notre encadreur de ce mémoire **M. Fettağa mohamed**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion. On désire aussi a remercier **M. Chaanane** qui nous a fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires. On voudrait exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues pour leur support moral et intellectuel tout au long de notre démarche. Un grand merci à **M. mouloud** pour les conseils concernant les techniques de caractérisation, il a grandement facilité notre travail. Un grand remerciement à la police scientifique « château-neuf » d'elbiar pour nous avoir offert l'opportunité de faire les caractérisations et pour leur incroyable hospitalité, enfin nous tenons à témoigner toute notre gratitude à **Mm. Nesrine et Mm. Zahira** pour leur confiance et leur support inestimable.*

Table des matières

Résumé	
Dédicace	
Remercîment	
Table des matières	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
I. Introduction général.....	1
<i>Partie théorique</i>	
<i>Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères</i>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Polymères.....	3
I.2.1. Classification des polymères.....	3
I.2.1.1. Les polymères thermoplastiques.....	3
I.2.1.2. Les polymères thermodurcissables.....	4
I.2.1.3. Les élastomères.....	4
I.3. Biopolymères et la biodégradation.....	5
I.3.1 Polysaccharides.....	6
I.3.2 La cellulose.....	7
I.3.2.1 Les dérivés de la cellulose.....	9
I.3.2.1.1 Hydroxypropyl cellulose (HPC).....	9
I.3.2.1.1.1 Propriétés physico-chimique de HPC.....	10
I.3.2.1.1.2 Solubilité et viscosité de l'hydroxypropyl cellulose.....	11

I.3.2.1.1.3 Les applications du HPC.....	12
I.3.2.1.1.4. Application de film HPC.....	12
I.4. Les films polymères.....	12
I.4.1 Intérêts des films organiques.....	13
I.5. Nanocomposite HPMC/ZnO.....	14

Chapitre II : Nanocomposite à matrice polymère

II.1. Les matériaux composites.....	16
II.1.1. La matrice.....	16
II.1.1.1. Les composites à matrice polymère ou organique (CMO).....	17
II.2. Nanocomposites.....	18
II.2.1. Classification des nanocomposites suivant la matrice.....	18
II.2.1. Les renforts nanométriques.....	19
II.3. Les nano-objets.....	19
II.3.1. Nanoparticules.....	20
II.3.1. Les nanoparticules de ZnO.....	21
II.3.1.1. Propriétés structurales.....	21
II.3.1.2. Propriétés électrique.....	22
II.3.1.3. Propriétés optiques.....	23
II.3.1.4. Propriétés chimiques et catalytiques.....	23
II.3.1.5. Les applications de ZnO.....	24
II.3.2. l'intérêt d'incorporer les nano-objets dans les polymères.....	25
II.4. état de dispersion / distribution.....	26
II.4.1. Etat de dispersion.....	26
II.5. Interface et/ou interphase renfort/matrice.....	28

Chapitre III : Matière première, matériels et méthodes

III. Matériels et méthodes de caractérisation.....	30
III.1. Matériaux de base.....	30
III.1.1. Choix de la matrice utilisée.....	30
III.1.2. L'agent de renforcement.....	30
III.1.3. Solvant.....	30
III.2. Méthode de coulée des solvants.....	32
III.3. Préparation des films.....	33
III.3.1. Préparation de la solution tampon pH5.....	33
III.3.1.1. Acide citrique.....	33
a- Formule structurelle.....	34
b- Propriétés physico-chimique.....	34
III.3.1.2. Tri-sodium citrate.....	34
a- Formule structurelle.....	35
b- Propriétés physico-chimique.....	35
III.3.1.3. Le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).....	36
a- Formule structurelle.....	36
b- Propriétés physico-chimique.....	36
III.4. Techniques de caractérisation.....	37
III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
III.4.1.2. Régions du spectre infrarouge.....	37
III.4.1.3. principe de la spectroscopie infrarouge.....	37
III.4.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.4.2.1. Définition et principe.....	39
III.4.3. La spectrophotométrie UV- Visible.....	40

III.4.3.1. Principe de la spectrophotométrie UV-visible.....	41
III.4.4. Microscope METAVAL à lumière incidente inversée.....	42

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1 L'apparence visuelle des films.....	43
IV.2. Caractérisation par microscope METAVAL à lumière incidente inversé.....	44
IV.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR)...	45
IV.4. Traitement des UV-Visible.....	48
IV.5. Analyse des spectres de diffraction des rayons X.....	49
Conclusion.....	52
Perspectives.....	53

Liste des abréviations

AC : Acide citrique

Bi₂O₃ : Oxyde de bismuth (III)

CMC : carboxyméthyl celluloses

CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium

CuO : Oxyde de cuivre

DRX : diffraction des rayons X

Fe₂O₃ : Oxyde de fer

HPC : Hydroxypropyl cellulose

HPLC : chromatographie liquide haute performance

HPMC : Hydroxypropylméthyl cellulose

IPP : polypropylène isotactique

IR : Infrarouge

LDPE : Polyéthylène à basse densité

MC : méthyle cellulose

MMCs : Composites à matrice métallique

NPs : Nanoparticules

PA : Polyamide

PHA : polyhydroxyalkanoates

PLA : Poly (acide lactique)

PS : Polystyrène

PVC : Polychlorure de vinyle

TCO : Transparent conductive oxyde

TSC : trisodium-citrate

USA : les états unis

UV-Visible : Ultraviolet visible

ZnO : Oxyde de zinc

Zn(OH₂) : Zinc hydroxyde

Liste des figures

<u>Figure</u>		<u>page</u>
Figure I.1	Différentes classifications des polymères.....	4
Figure I.2	Représentation moléculaire des organismes végétaux : organisation des molécules de la cellulose.....	8
Figure I.3	Représentation de la structure de la cellulose.....	8
Figure I.4	Structure moléculaire de l'hydroxypropyl cellulose ou R peut-être H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	10
Figure I.5	Schématisation du phénomène de thermoséparation d'une solution aqueuse de HPC.....	11
Figure I.6	Différentes applications des films minces.....	13
Figure II.1	Représentation schématique d'un matériau composite.....	16
Figure II.2	classification des composites selon la matrice.....	17
Figure II.3	Type de nanocharges : 1) les nanoparticules (les 3 dimensions sont inférieures à 100 nm), 2) les nanotubes ou nanofibres (2 dimensions sont inférieures à 100 nm) et les nanofeuillets (1 dimension est inférieure à 100 nm).....	19
Figure II.4	Les nano-objets.....	20
Figure II.5	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	20
Figure II.6	Structure cristallographique du ZnO (Würtzite).....	22
Figure II.7	Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion.....	26
Figure II.8	Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage massique pour des composites dispersés (courbe noire) et agglomérés (courbe rouge) à 30°C.....	27
Figure II.9	Schématisation de la différence entre interphase et interface.....	28

Figure III.1	Méthode de coulée des solvants.....	32
Figure III.2	Formule structurale de l'acide citrique.....	34
Figure III.3	Formule structurale de tri-sodium citrate.....	35
Figure III.4	Structure chimique de CTAB.....	36
Figure III.5	Régions du spectre infrarouge.....	37
Figure III.6	Instrumentation de spectroscopie infrarouge "PERKIN ELMER".....	38
Figure III.7	La loi de bragg.....	39
Figure III.8	Diffraction des rayons X (BRUKER "D2 PHASER").....	40
Figure III.9	SHIMADZU – UV 1800.....	40
Figure III.10	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	41
Figure III.11	Microscope METAVAL à lumière incidente inversée.....	42
Figure IV.1	Film 1.25 HPC/ZnO/pH5.....	43
Figure IV.2	Film 1.25 HPC/ZnO/CTAB.....	43
Figure IV.3	Photos des surfaces de films pH5/0.1ZnO (pH=4; 5 et 6).....	44
Figure IV.4	Spectre infrarouge FTIR (ATR) du film HPC chargé en électrolytes.....	45
Figure IV.5	Spectre infrarouge FTIR (ATR) du film pH5/CTAB/ZnO.....	47
Figure IV.6	Spectres UV-Visible des différents films	48
Figure IV.7 :	Diffractogramme du film de HPC (pH5).....	50
Figure IV.8 :	Diffractogramme du film de HPC (pH5) en présence de CTAB (à gauche) et de ZnO (à droite).....	50
Figure IV.9 :	Diffractogramme du film de HPC (pH5) dopé en ZnO en présence du stabilisant CTAB.....	51

Liste des tableaux

<u>Tableau</u>		<u>Page</u>
Tableau I.1	La différence entre les polymères et les biopolymères.....	6
Tableau I.2	Propriétés de l' HPC.....	10
Tableau I.3	Différents Films préparés de différentes matrices et NPs.....	15
Tableau II.1	les applications de ZnO.....	24
Tableau III.1	Propriétés physico-chimique de ZnO.....	30
Tableau III.2	Sélection des données physiques du méthanol.....	31
Tableau III.3	Propriétés physico-chimiques de l'acide citrique.....	34
Tableau III.4	Propriétés physico-chimiques de tri-sodium citrate.....	35
Tableau III.5	Propriétés physico-chimiques de CTAB.....	36
Tableau IV.1	Bondes d'absorption en FTIR des liaisons caractéristiques du film HPC.....	46
Tableau IV.2	Bondes d'absorption en FTIR des entités organiques et inorganiques incrustés dans le film HPC.....	48

Liste des symboles

% : Pourcentage

°C : Degré Celsius

g/cm³ : Gramme par centimètre cube

µm : Micromètre

nm : Nanomètre

Å : Paramètre mech

EV : Electron-volt

cm³ : Centimètre cube

Ω.cm : Ohm centimètre

Kg : Kilo gramme

m²/g : mètres carrés par gramme

g/mol: Gramme par mole

Kpa: kilo pascal

K: Kelvin

g : gramme

ml : Millilitre

ρ : la masse volumique

r : le rayon de la particule

d : distance inter réticulaire

θ : Angle d'incidence

n : ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X

K : un facteur géométrique

λ : La longueur d'onde

θ : L'angle de Bragg

β : La largeur intégrale

D : diamètre moyen des cristallites

KDA : kilo dalton

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les ressources naturelles non renouvelables telles que le pétrole et le gaz naturel diminuent rapidement. Pendant ce temps, divers polymères synthétiques multifonctionnelles sont principalement produits à partir du gaz naturel appauvri et du pétrole. De plus, les polymères synthétiques sont toujours difficiles à dégrader, provoquant ainsi une forte pollution blanche. Par conséquent, les matériaux polymères ayant une bonne biocompatibilité et des propriétés dégradables ont attiré une attention accrue.

L'hydroxypropyl cellulose (HPC), appartenant aux éthers de cellulose non ioniques, est un matériau polymère semi-synthétiques qui est chimiquement modifié à partir de la cellulose naturelle et présente une non-toxicité, une excellente biocompatibilité et une biodégradabilité. Le HPC a été largement considéré comme respectueux de l'environnement et polymère multifonctionnel qui a été utilisé dans les domaines de l'emballage alimentaire, des cosmétiques et du biomédical [1].

Récemment, des nanocomposites à base de polymères, avec des nanoparticules inorganiques dispersées dans une matrice polymère sont intéressants en raison de leurs propriétés améliorées, de leurs étapes de traitement simples et de leur coût relativement faible [2].

Plusieurs chercheurs ont étudié l'incorporation de nanoparticules telles que les nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques, nano fibres et nanotubes en polymères pour fournir des barrières supplémentaires ou des propriétés fonctionnelles pour les aliments à des fins d'emballage [3].

L'ajout de particules inorganiques de taille nanométrique dans la matrice polymère résulte en un nouveau matériau composite qui présente des propriétés améliorées. Le ZnO en tant que matériau respectueux de l'environnement et a relativement peu de toxicité le rend souhaitable pour les bio-applications [4], les chercheurs ont montré que les NP ZnO sont biodégradables et présentent des propriétés de biocompatibilité [5].

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier et deuxième chapitre sont consacrés à une recherche bibliographique décrivant l'intérêt apporté aux dérivés cellulosiques et en particulier les films à base de biopolymères mais incorporés de nanoparticules pour des fins diversifiées.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre "matériels et méthodes" on exposera les différentes composées qui rentrent dans la préparation des films étudiés et à la description des matériaux et des techniques expérimentales utilisées dans la préparation ainsi que la caractérisation des matériaux considérés.

Le quatrième chapitre, "résultats et discussion" est consacré à la discussion des résultats et à l'interprétation. Nous terminons notre thèse par une conclusion rassemblant les perspectives en vue.

I.1. Introduction

Les bioplastiques à base de biopolymères biosourcés représentent une alternative aux plastiques synthétiques d'origine fossile par l'élaboration de composites. Ainsi dans ce premier chapitre, consacré à la synthèse bibliographique, nous passerons en revue les notions de base relatives à ce sujet. Nous aborderons des généralités sur les polymères, les polysaccharides et plus précisément la cellulose, les films et leurs composites respectifs notamment ceux classés en tant que nanomatériaux.

I.2. Polymères :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères [6].

Ils sont généralement classés comme matériaux thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères. Par ailleurs, des structures macromoléculaires d'origine naturelle, issus du bois ou de la soie par exemple, telle que l'amidon ou la cellulose sont classés comme entités polymériques.

I.2.1. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés en trois types

I.2.1.1. Les polymères thermoplastiques

Ils sont constitués de chaînes indépendantes. La cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition [7].

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux prêt pour injection dans un moule, ou un passage à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre.

Après refroidissement, le polymère à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc), soit partiellement cristallin. La cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires [8].

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

I.2.1.2. Les polymères thermodurcissables

Ils sont constitués par des chaînes fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace. Ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [7].

I.2.1.3. Les élastomères

Les élastomères constituent une famille particulière de «hauts polymères» et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [8].

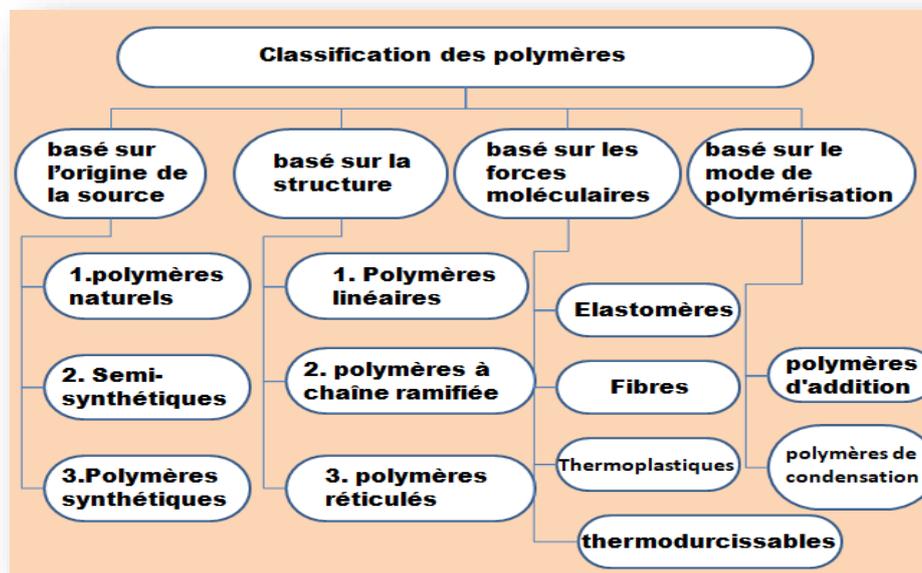


Figure I.1 : Différentes classifications des polymères.

I.3. Biopolymères et la biodégradation

Ces dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables s'est avérée être un nouvel enjeu économique. Les biopolymères, dont le plus connu est la cellulose, sont des polymères issus d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables.

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes [9].

Notons que le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. Les ressources considérées comme renouvelables pouvant se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine. Les énergies fossiles sont considérées comme des ressources naturelles mais non renouvelables car elles ne peuvent se régénérer sur une période suffisamment courte pour l'homme (supérieure à cent ans) après leur consommation [10].

La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau. Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé [11].

La biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse.

En général, les polymères provenant des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories: les polymères naturels comme l'amidon, les protéines et la cellulose; les polymères synthétiques à base de monomères dérivés des ressources renouvelables comme le poly (acide lactique) (PLA); et enfin les polymères obtenus par fermentation microbienne comme le polyhydroxyalkanoates (PHA) [12].

Le **tableau I.1** regroupe les différences qui puissent exister entre les polymères synthétiques et les biopolymères. Dans cette étude, nous nous focaliserons sur des polymères biosourcés et biodégradables de la famille des polysaccharides.

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

Tableau I.1: La différence entre les polymères et les biopolymères [13].

	Polymère	Biopolymère
Définition	Les polymères sont de grosses molécules qui ont la même unité structurale se répétant encore et encore.	Les biopolymères sont des matériaux polymères qui se forment dans les organismes vivants.
Dégradation	La plupart non-dégradable.	Dégradable.
Structure	Peut être simple ou complexe.	Structures principalement complexes.
Renouvelabilité	Certains sont renouvelables tandis que d'autres ne sont pas renouvelables.	La plupart sont renouvelables.

I.3.1 Polysaccharides

Les polysaccharides sont les macromolécules les plus abondantes sur terre et dans les océans. Ces macromolécules sont les éléments structuraux majeurs de la paroi des végétaux ex : (cellulose, carraghénanes, alginates) et peuvent être impliquées des mécanismes de reconnaissance de l'énergie ex : (amidon, laminarine). Les polysaccharides sont des substrats solides qui se présentent sous la forme de fibres, de granules ou de gels dont les priorités physico-chimiques et structurales sont intimement liées à leurs structures chimiques et par conséquent, à leurs biosynthèses.

Les polysaccharides fortement utilisées dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, pour leurs propriétés technologiques, physiologiques et pharmaceutiques, sont des acteurs importants dans l'économie mondiale.

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

Les polysaccharides sont classés en trois sous-groupes : les amylacés, les non amylacés et les polyols de type polysaccharides.

Les structures des différentes fractions purifiées sont déterminées par des méthodes de caractérisation chimique. Elles consistent tout d'abord en la détermination de la composition monosaccharidique des échantillons après dégradation de ces polysaccharides par hydrolyse acide ou enzymatique. L'hydrolysate est ensuite caractérisé par chromatographie en phase gazeuse après dérivation (silylation ou acétylation) ou par HPLC (chromatographie liquide haute performance) [14].

I.3.2 La cellulose

Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen. Ce polysaccharide est le constituant majeur des organismes photo synthétiques et assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux dont il constitue entre 30 et 99 % du poids sec.

On le rencontre également dans un grand nombre d'autres organismes vivants comme certaines algues (*Valonia*), quelques champignons (*Allomyces*, oomycètes (*Saprolegnia*)), des bactéries, certains protozoaires (*Dyctostelium discoideum*). Des procaryotes comme l'acétobacter ou le rhizobium, la synthétise également. Enfin, la cellulose est présente dans le monde animal, notamment dans la tunique d'animaux marins comme les tuniciers ou les salpes [15].

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

La cellulose est le principal constituant du bois, elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules comme représentée dans la **Figure I.2** ci-dessous.

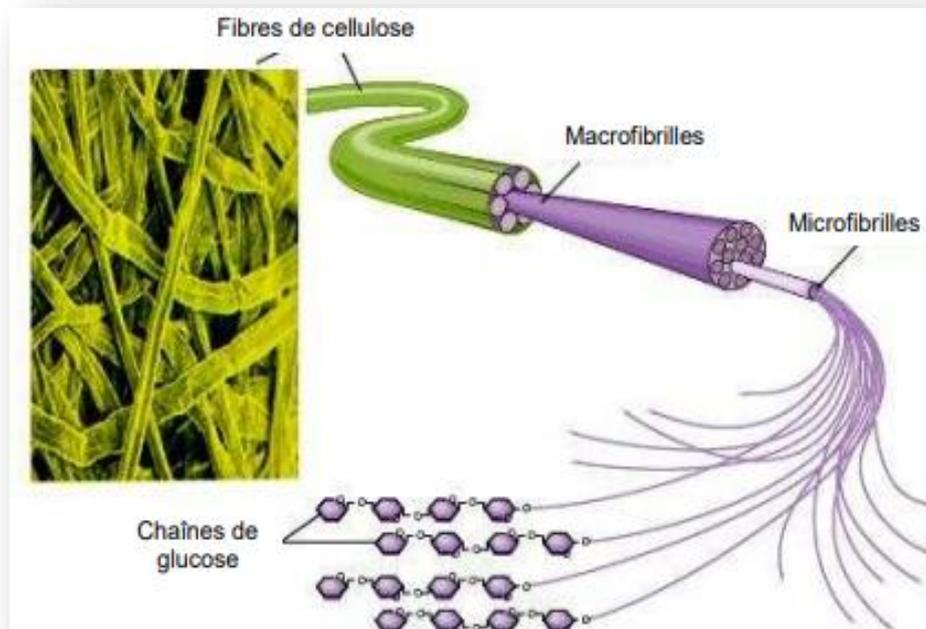


Figure I.2 : Représentation moléculaire des organismes végétaux : organisation des molécules de la cellulose [16].

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire composé d'un enchaînement d'unités D-glucopyranose ayant des OH libres sur les positions 2, 3 et 6 et liées entre elles par des liaisons glycosidiques P-(1--- 4) [17]. L'unité de répétition est le cellobiose, constituée de deux motifs de glucose disposés à 180° l'un par rapport à l'autre, conférant à la molécule son caractère linéaire (**Figure I.3**).

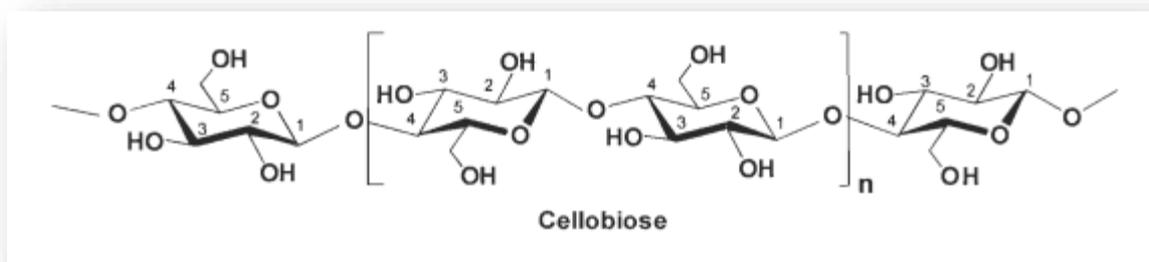


Figure I.3 : Représentation de la structure de la cellulose [18].

I.3.2.1 Les dérivés de la cellulose

Les principales familles de dérivés de la cellulose sont les éthers de cellulose et les esters de cellulose [19]. Les esters de celluloses sont obtenus par estérification de la cellulose; on peut noter comme exemple l'acétate de cellulose.

Les éthers de cellulose quand à eux sont obtenus par éthérification. En fonction du groupement éther, on distingue les éthers de celluloses insolubles dans l'eau comme l'éthylcellulose et les éthers de cellulose solubles dans l'eau, comme :

- Les carboxyméthylcelluloses (CMC),
- La méthylcellulose (MC),
- L'hydroxypropylcellulose (HPC),
- L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC),

Les dérivés de cellulose sont généralement produits en différentes qualités qui se distinguent par leur degré de substitution et de polymérisation.

I.3.2.1.1 Hydroxypropyl cellulose (HPC)

Le HPC est un polymère hydrosoluble semi-flexible non ionique. Ses caractéristiques étaient rapporté principalement par les chercheurs d'Hercule vers 1970 [20-21]; il est largement utilisé comme un excipient en dosage solide oral, dans lequel il agit comme un désintégrant [22], et comme un liant en granulation [23].

Il est essentiellement un polysaccharide non toxique et non irritant [24], le HPC est reconnu pour ses propriétés bioadhésives et il a été démontré qu'il favorise absorption des médicaments [25]. Comme la plupart des éthers de cellulose, le HPC précipite dans l'eau lors du chauffage.

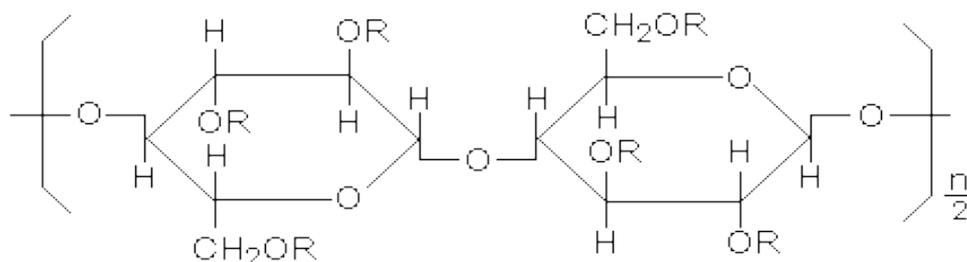


Figure I.4 : Structure moléculaire de l'hydroxypropyl cellulose ou R peut-être H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

I.3.2.1.1 .1 Propriétés physico-chimique de HPC

Les propriétés physico-chimiques du HPC sont résumées dans le **tableau I.2**

Tableau I.2 : Propriétés de l' HPC

Propriétés	Valeur
Masse moléculaire	50 -1 250 kDa [26].
Synonymes	Cellulose, 2-Hydroxypropyl éther; Klucel; E463 [27].
Apparence	Poudre blanche, sans odeur et sans goût Soluble dans un solvant organique polaire (méthanol,
Solubilité	éthanol, alcool isopropylique et l'acétone) à n'importe quelle température [28]. HPC est soluble dans l'eau à température ambiante mais il est insoluble dans l'eau au-dessus de 45 °C [29].
Point de ramollissement	100-150 °C [28].
Température de cristallisation	0 °C [28].
pH	5-8.5 [27].
Densité	0.5 g/cm ³ [27].
Stockage	doit être stocké dans un récipient bien fermé dans un endroit frais et sec car il absorbe l'humidité de l'atmosphère [27].

I.3.2.1.1.2 Solubilité et viscosité de l'hydroxypropylcellulose

Pour l'hydroxypropyl cellulose pur, la solubilité dans l'eau est limitée à la plage de basse température de 0~38°C. Lorsque la solution aqueuse de HPC est encore chauffée, une précipitation se produit. D'autre part, la viscosité de la solution aqueuse de HPC diminue à mesure que la température du solvant augmente.

Pour les polymères en solution, cet effet est connu et considéré comme normal. Des températures supérieures à 40-45°C provoqueront la précipitation du HPC à partir de la solution aqueuse, et la précipitation est complètement réversible (inversion par refroidissement).

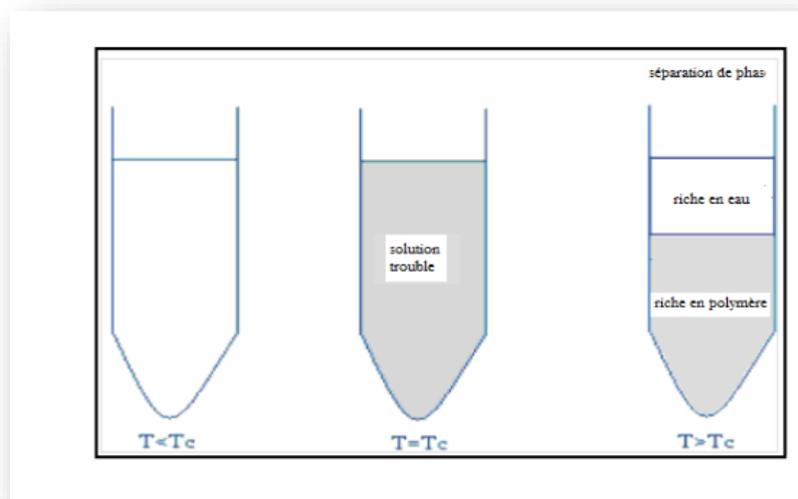


Figure I.5 : Schématisation du phénomène de thermoséparation d'une solution aqueuse de HPC.

La présence d'autres substances dans la solution de HPC affectera fortement la température de floculation (la température à laquelle le HPC précipite). La solubilité du HPC dans un mélange alcool-eau dépend de la composition du mélange par rapport à sa teneur en alcool, et la viscosité du HPC dans une solution aqueuse d'alcool varie avec la composition du solvant. En raison de la présence d'alcool dans le système, la solubilité du HPC est supérieure à celle de l'eau pure. Cela conduit à une augmentation de la température de floculation et de la viscosité (capacité d'épaississement).

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

Dans certains cas, le HPC peut être porté à ébullition sans précipiter. Avec des concentrations d'alcool élevées (par exemple au moins 45% en volume d'éthanol, méthanol et propylène glycol), le HPC dissous peut être chauffé jusqu'au point d'ébullition sans floculation [28].

I.3.2.1.1.3. Les applications du HPC

Les propriétés générales du HPC a un certain nombre d'applications traditionnelles, y compris les domaines biologiques, médicaux et pharmaceutiques [30] tels que les formulations pharmaceutiques orales et topiques [31] dans les produits oraux est principalement utilisé comme filmogène ou en comprimés comme liant et pelliculage et il est utilisé en transdermique patchs et préparations ophtalmiques [29].

Le HPC est également utilisé dans les cosmétiques tels que (produits coiffants, crèmes en émulsion, lotions et shampooings) [28] et dans les produits alimentaires comme émulsifiant et stabilisant [26].

I.3.2.1.1.4. Application de film HPC

Le HPC est connu comme matériau de base pour un film pharmaceutique en raison de sa formabilité du film avec une excellente plasticité. Utilisé aussi comme matière de base pour les applications de forme posologique à désintégration orale [31].

I.4. Les films polymères

Le film mince n'est pas une formulation récente, et il a été introduit pour la première fois à la fin des années 1970 pour surmonter les difficultés de déglutition présentées par les comprimés et les gélules [32].

Généralement, les films minces peuvent être référencés comme une couche mince et flexible de polymère, ou des matériaux avec des épaisseurs allant de nanomètres à micromètres sont appelés films minces [33-34].

Les matériaux en couches minces sont les éléments clés des progrès technologiques continus réalisés dans les domaines de dispositifs optoélectroniques, photoniques et magnétiques. Les études sur les films minces ont directement ou indirectement avancés de nombreux nouveaux domaines de recherche en physique et en chimie du solide qui reposent sur les phénomènes uniquement caractéristiques de l'épaisseur, de la géométrie et de la structure du film [35].

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

La technologie des films minces est un domaine mature englobant un large éventail d'applications telles que l'électronique, les communications optiques et les biosystèmes, la liste des applications potentielles est pratiquement infinie avec un impact dans presque tous les secteurs industriels [36].

I.4.1 Intérêts des films organiques

Les films polymères très fins ($\sim 1 \mu\text{m}$ et moins) sont souvent constitués de plusieurs couches. Ils sont fréquemment utilisés pour l'isolation électrique ou la protection contre la corrosion de composants électroniques tels que les cartes de circuits imprimés ou les pièces de téléphones intelligents, ainsi que comme les films réfractifs sur les lentilles optiques.

Ils peuvent également être employés comme capteurs d'humidité ou en lithographie, commevêtements antibactériens des stents, ou même pour le séquençage du génome.

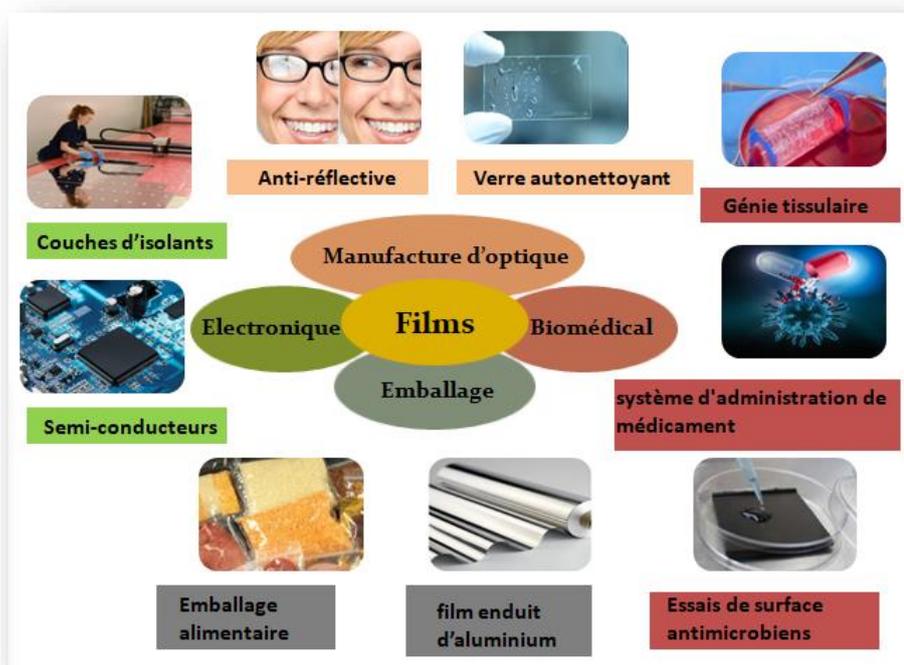


Figure I.6 : Différentes applications des films minces.

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

En application pharmaceutique, un film se dissout rapidement que les autres formes posologiques conventionnelles [37]. Ils sont moins friables et faciles à transporter sous forme par rapport aux comprimés à désintégration rapide par voie orale commercialisés, qui nécessitent un emballage spécial. De même, une seule dose de bandelette peut être transportée individuellement sans nécessiter le conteneur secondaire [38-39].

I.5. Nanocomposites HPMC/ZnO

L'Hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC) est l'un des éthers de cellulose qui est le plus couramment utilisé, dans l'industrie alimentaire comme un émulsifiant, colloïde protecteur, stabilisant, suspension agent, épaississant ou pelliculage [40].

Le ZnO est un matériau de l'environnement et peu toxique qui est souhaité pour les bio-applications et donc il est l'une des nanoparticules inorganiques multifonctionnelles [41]. Nanocomposites de polymère avec des nanoparticules inorganiques, gagnant plus d'importance en raison de leurs propriétés accordables, leurs méthodes de préparation simples et leur cout relativement faible [42].

Peu d'études ont rapporté l'ajout de nanoparticules d'oxyde inorganique dans le HPMC. Les avantages de l'utilisation de ces nanoparticules d'oxyde inorganique comme agents antimicrobiens sont moins de toxicité et de résistance à la chaleur. De plus, ils apportent des éléments minéraux essentiels aux cellules humaines et même en faible quantité, ils présentent une forte activité parmi les nanoparticules d'oxydes métalliques [43].

Le bionanocomposite préparé par addition de nanoparticules de ZnO dans des films polymères HPMC possède une activité antibactérienne supplémentaire [44].

Le **tableau I-3** regroupe les principaux travaux rapportés dans le domaine de dopage des films polymères par des oxydes métalliques

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymères

Tableau I.3 : Différents Films préparés de différentes matrices et NPs.

Matrice	Nanoparticule	Application	Référence
<ul style="list-style-type: none">• isotactic polypropylene (iPP)	<ul style="list-style-type: none">• ZnO	<ul style="list-style-type: none">• Emballage alimentaire	<ul style="list-style-type: none">• [45]
<ul style="list-style-type: none">• Polyéthylène à basse densité (LDPE)	<ul style="list-style-type: none">• ZnO	<ul style="list-style-type: none">• Emballage alimentaire	<ul style="list-style-type: none">• [46-47]
<ul style="list-style-type: none">• Polyamide (PA)	<ul style="list-style-type: none">• ZnO	<ul style="list-style-type: none">• Emballage alimentaire	<ul style="list-style-type: none">• [47-48]
<ul style="list-style-type: none">• Polyacide lactique (PLA)	<ul style="list-style-type: none">• ZnO• Fe₂O₃• CuO• Bi₂O₃• TiO₂	<ul style="list-style-type: none">• Emballage alimentaire	<ul style="list-style-type: none">• [49-50]

II.1 Les matériaux composites

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considéré ne possède séparément [51].

La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire **Figure II.1**. Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...) [52].

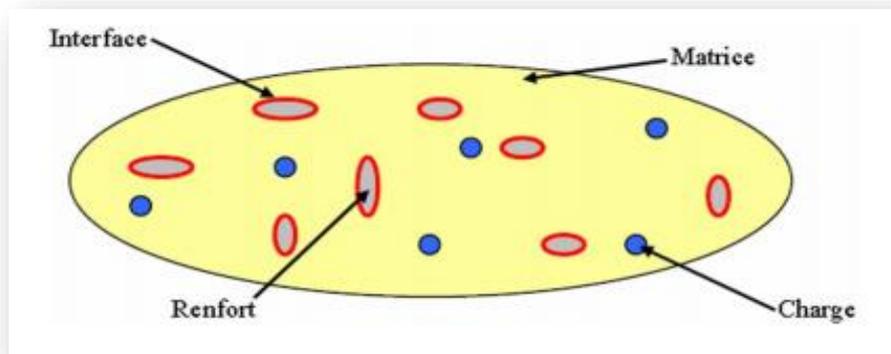


Figure II.1 : Représentation schématique d'un matériau composite [51].

II.1.1 La matrice

Dans un matériau composite, le terme matrice désigne la matière solide qui entoure les renforts pour former une masse compacte. Le premier rôle de la matrice est de maintenir les renforts dans une forme compacte et de donner la forme voulue au produit final. Le solide formant la matrice peut être d'origine métallique, céramique ou polymère. A partir de la nature de la matrice les matériaux composites sont classés en trois catégories :

- Les composites à matrice polymère ou organique (CMO)
- Les composites à matrice métallique
- Les composites à matrice céramique [52].

Chapitre II : Nanocomposite à matrice polymère

II.1.1.1. Les composites à matrice polymère ou organique (CMO)

Il existe deux catégories principales de matrices polymères : les thermoplastiques et les résines thermodurcies (réseaux tridimensionnels). Les résines thermodurcies ne sont polymérisées qu'après leur mise en forme définitive et leurs principaux avantages sont leur viscosité très basse avant la mise en forme ainsi que leur très haute résistance thermique.

Les thermoplastiques ont en général une résistance à l'impact nettement plus élevée. Cependant, certaines résines thermodurcies spéciales comme les époxydes modifiés par un élastomère ont, après mise en forme, des caractéristiques de résistance au choc proches de celles des polysulfones thermoplastiques. La résilience de matrices thermoplastiques atteint des valeurs proches de celles des alliages d'aluminium. L'utilisation de thermoplastiques dans les matériaux composites est relativement récente en raison de leur viscosité très élevée à l'état fondu et de leur résistance à la température plus faible que celle des résines thermodurcies. Jusqu'ici, les thermoplastiques étaient généralement employés avec des agents de renfort constitués de fibres courtes et mis en forme par injection, mais des techniques spéciales permettent actuellement de mettre en forme des thermoplastiques renforcés par des fibres longues en employant des techniques de formage de plaques proches de celles utilisées en métallurgie [53].

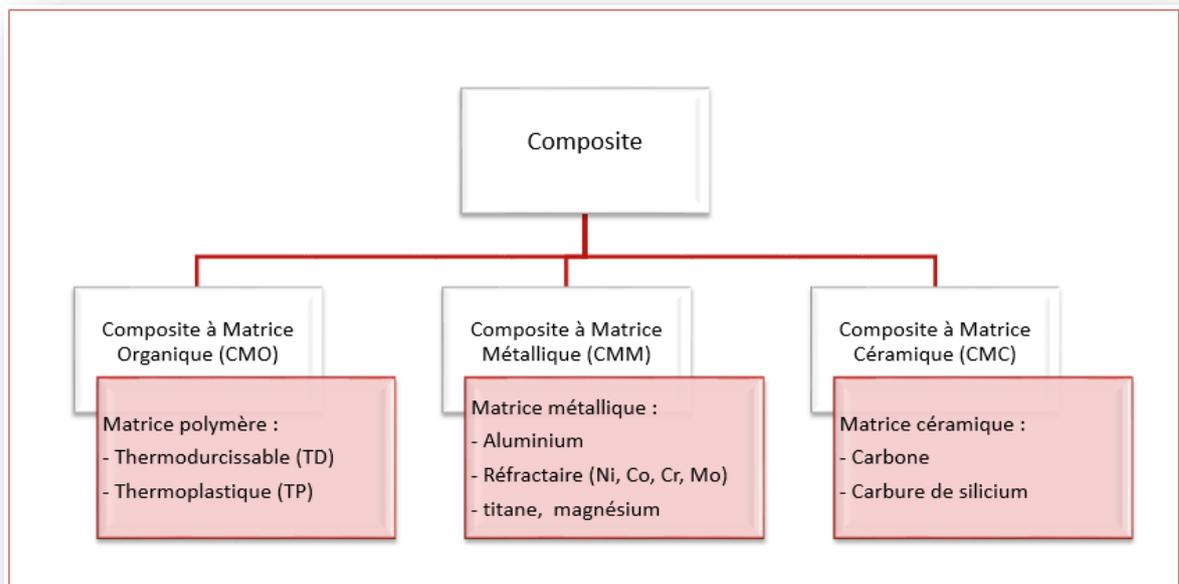


Figure II.2 : classification des composites selon la matrice.

II.2 Nanocomposites

Les nanocomposites sont une catégorie de nouveaux matériaux, des composites pour lesquels au moins l'un des constituants affiche des dimensions de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, la matrice est généralement massive et le renfort nanométrique. Un tel matériau peut se présenter sous la forme de particules, de trichites, de fibres, de tubes, etc.

C'est notamment grâce à un rapport surface/volume élevé de leur renfort que les nanocomposites intéressent chercheurs et industriels. De fait, une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ainsi, un renfort de nanotubes de carbone en améliore les conductivités électrique et thermique.

La formulation des nanocomposites, en comparaison des microcomposites, implique une plus faible quantité de particules à introduire dans la matrice tout en obtenant de meilleures propriétés finales (mécaniques...). D'une manière générale, les microcomposites sont chargés à hauteur de 40 à 60% en volume pour atteindre les propriétés mécaniques souhaitées. A la différence les nanocomposites nécessitent uniquement de 0,5 à 5% en volume de nanoparticules pour atteindre les mêmes objectifs. Cela s'explique par les surfaces spécifiques supérieures des nanoparticules comparées à celle des microparticules (pour une même masse de matière) [54].

II.2.1 Classification des nanocomposites suivant la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano. Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour métal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [55].

II.2.1 Les renforts nanométriques

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie : les plaques, les nanotubes et les nanofibres et enfin les nanoparticules **Figure II.3**.

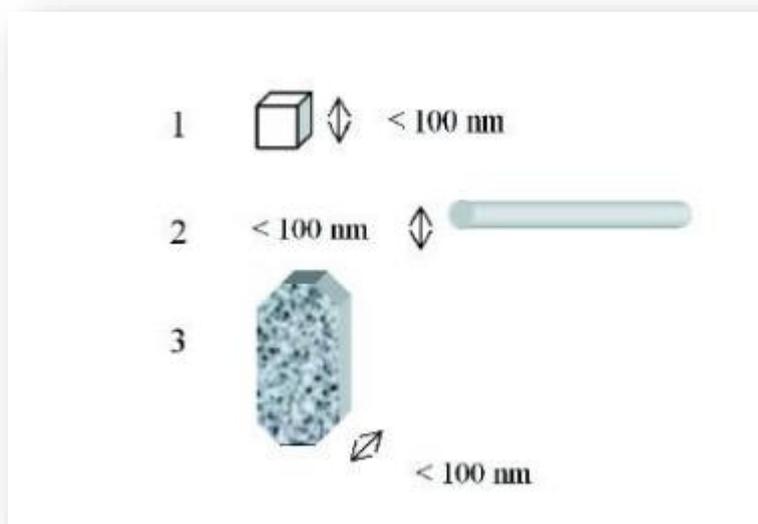


Figure II.3 : Type de nanocharges : 1- les nanoparticules (les 3 dimensions sont inférieures à 100 nm), 2- les nanotubes ou nanofibres (2 dimensions sont inférieures à 100 nm) et 3- les nanofeuillets (1 dimension est inférieure à 100 nm) [56].

II.3 Les nano-objets

Ils possèdent une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique.

Parmi les nano-objets se distinguent :

- Les nanoparticules : ce sont des nano-objets en trois dimensions qui sont toutes à l'échelle nanométrique, en font partie notamment les nanoparticules de ZnO.
- Les nano-fibres, nanotubes, nanofilaments ou nano-bâtonnets : ce sont des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième est significativement supérieure à cette échelle (les nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, etc).
- Les nano-feuillets, nano-films, nano-plats ou nano-plaquettes. Ils ont une dimension externe à l'échelle nanométrique, les deux autres dimensions étant supérieures au nanomètre (nanofeuillets d'argile, etc) [57].

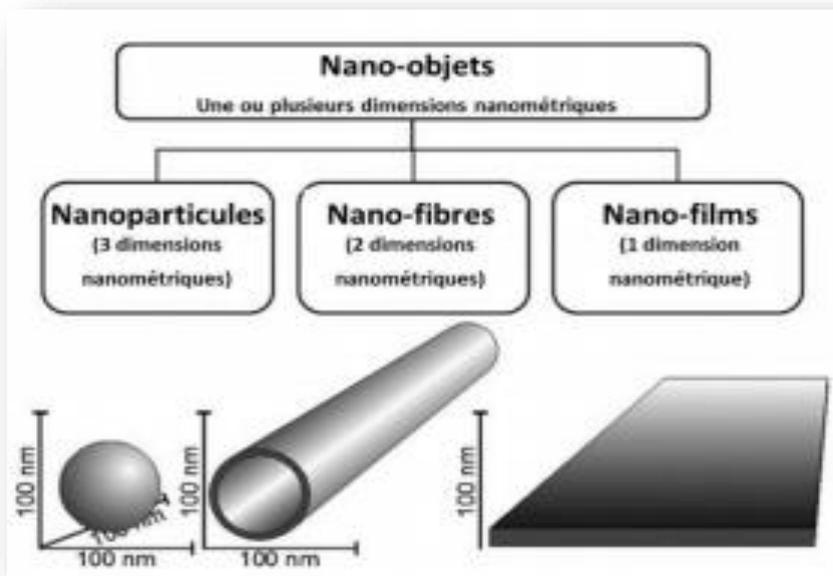


Figure II.4 : Les nano-objets.

II.3.1 Nanoparticules

Les nanoparticules sont des objets relativement fréquents. Il existe en effet différentes sources de production des nanoparticules : les sources naturelles (incendies, éruptions volcaniques ...), les sources accidentelles (feux de bois, gaz d'échappement de véhicule, freinage,...) et les sources industrielles (nanoparticules manufacturées intentionnellement par l'homme [58]).

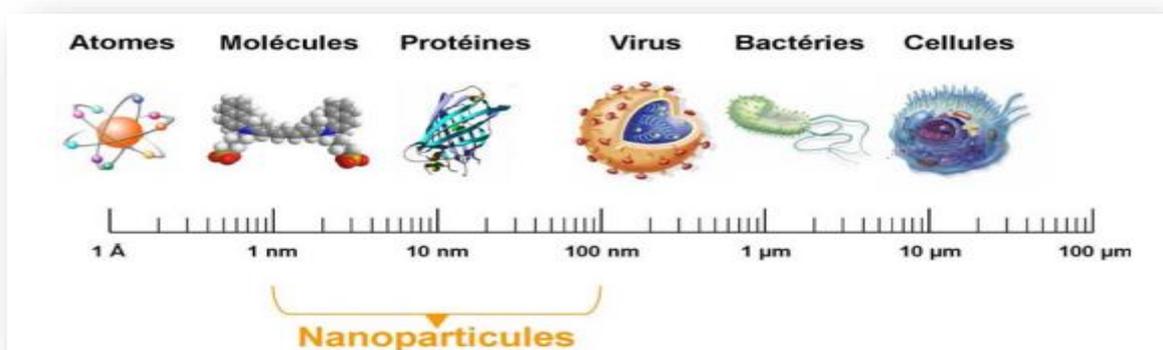


Figure II.5 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [59].

II.3.1 Les nanoparticules de ZnO

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [60].

II.3.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [6-62], représentée dans la **Figure II.6**, Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [63].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [64], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å.

Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [64].

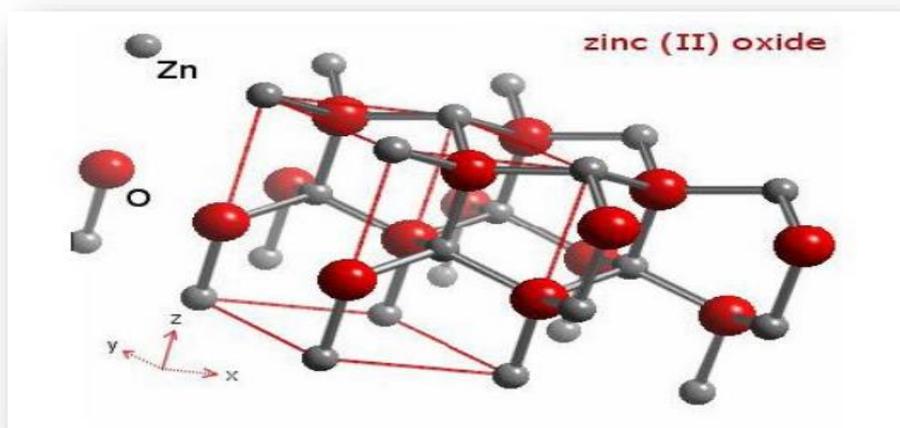


Figure II.6 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [63].

II.3.1.2 Propriétés électrique

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AIIIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [65]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [66-67]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) ; [64]
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-). Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [68].

Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [69].

II.3.1.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [70], Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [71-72].

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [66-67].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm).

Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [73-74] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau

II.3.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [75].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [76-77]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde

Chapitre II : Nanocomposite à matrice polymère

d'hydrogène [78-79]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [80].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH)₂. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn(OH)₂ par activation ultrasonique en milieu aqueux [81].

II.3.1.5 Les applications de ZnO

Tableau II.1 : les applications de ZnO.

a- Les applications de ZnO massif:	b- Les applications des nanoparticules de ZnO
<p>-Fabrication des:</p> <ul style="list-style-type: none">- Peintures-Diodes lasers UV-Cellules photovoltaïques [82].-Des traceurs biologiques-L'alimentation du bétail-L'industrie pharmaceutique-L'industrie du caoutchouc et les plastiques-Dispositifs à onde acoustique de surface-Capteurs à gaz conducteurs [83]-Diodes électroluminescentes [84]- Cellules solaires basés sur le Si-H [84]-Sondes de gaz [84]-Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [84]	<p>-Fabrication des:</p> <ul style="list-style-type: none">- Céramique-Produits alimentaires (additif)-Fabrication du béton. (additif)-Protection contre les rayons ultraviolets-La protection de dispositifs électroniques [85]-Crèmes solaires.-Caoutchouc et des cigarettes.-Réacteurs photo catalytiques [86]- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

II.3.2 l'intérêt d'incorporer les nano-objets dans les polymères

L'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau ; résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques...

Du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le coût global de revient d'un nanocomposite diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire [85]. L'utilisation de nanocharges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances.

En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes [86] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique. Lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort, ...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite [85].

II.4 état de dispersion / distribution

La dispersion et la distribution des nanoparticules sont des données importantes dans l'étude des nanomatériaux. La dispersion désigne un niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution exprime leur homogénéité (ou répartition spatiale) dans l'échantillon [55]. (Figure II.7)

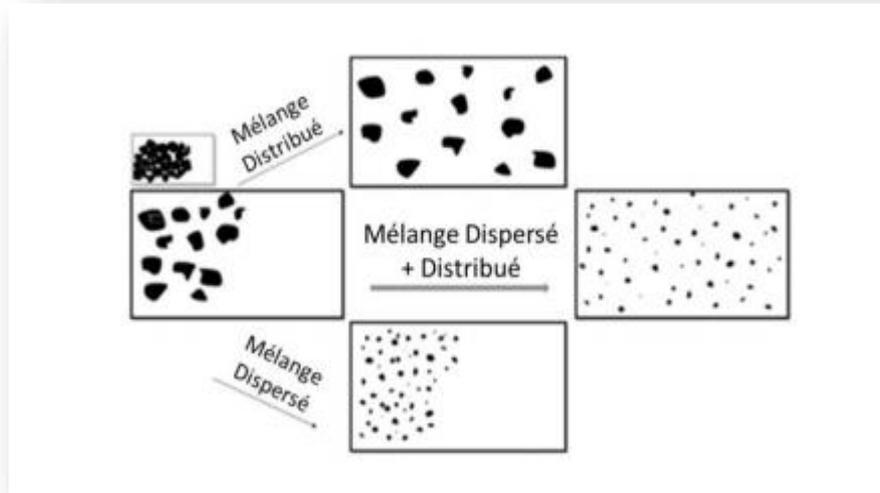


Figure II.7 : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion [54].

II.4.1 Etat de dispersion

Les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent fortement de l'état de dispersion des renforts dans la matrice. C'est pourquoi la maîtrise de la dispersion et sa caractérisation est très importante pour la compréhension des propriétés finales du matériau [86].

Cependant, la difficulté d'obtention d'un état parfaitement dispersé des renforts au sein du polymère freine l'utilisation des nanoparticules dans certains domaines. Les phénomènes d'agglomération sont d'autant plus marqués que la particule est petite. Si l'on prend pour exemple une particule sphérique, la relation (1) montre que plus le rayon de

Particule est faible plus la surface spécifique $Sspe$ est élevée. Cette valeur de $Sspe$ correspond au rapport de la surface totale de la particule (rugosité et porosité compris) sur la masse de celle-ci et s'exprime en m^2/g [55].

$$Sspe = 3 \rho r \quad (1)$$

Avec ρ la masse volumique et r le rayon de la particule.

D'après l'étude de Donnait [87], plus la surface spécifique n'est élevée, plus l'énergie nécessaire pour disperser les particules sera élevée. Yasser Zare [88], a finalement démontré numériquement, que l'agglomération ou l'agrégation de particules entraîne une diminution du

Chapitre II : Nanocomposite à matrice polymère

volume effectif de surface disponible de particules dans le matériau ce qui entraîne une diminution des propriétés mécaniques finales. Des études, cette fois expérimentales, confirment ces conclusions. Plus l'agglomération des renforts est importante, moins le matériau possèdera d'interfaces matrice/particule qui permettent le renfort de celui-ci [89], De la même manière, une étude sur le renfort de matrice époxy par des nanotubes de carbone (CNT) a démontré que les propriétés de conductivité thermique dépendaient de la dispersion des charges renforçantes dans la matrice [90], La **Figure II.8** montre bien que la conductivité thermique est nettement améliorée dans le cas de particules dispersées par ultrasons. De plus, en augmentant le taux de renforts, on se rend compte qu'avec des particules agglomérées, les propriétés sont même détériorées. En effet, plus le pourcentage de CNT augmente dans la matrice plus les phénomènes d'agglomération sont importants [91].

De ce fait, dans le cas d'un pourcentage massique élevé, la surface de renfort disponible est moindre ; les propriétés macroscopiques sont alors dégradées par rapport aux plus faibles ratios de CNT.

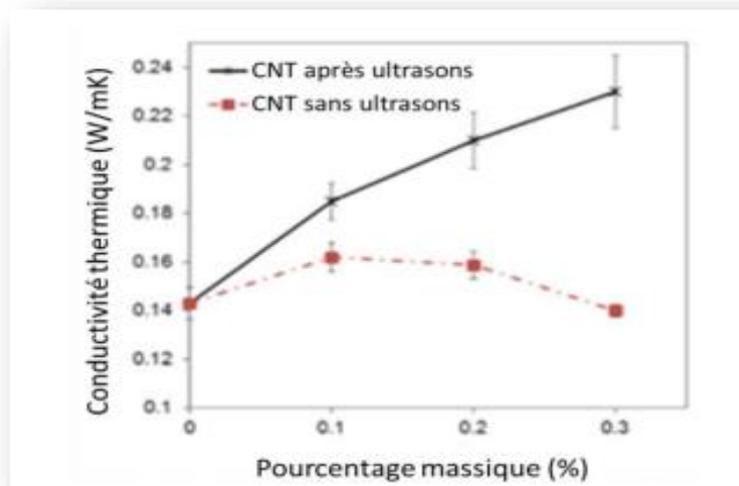


Figure II.8 : Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage massique pour des composites dispersés (courbe noire) et agglomérés (courbe rouge) à 30°C [90]

II.5 Interface et/ou interphase renfort/matrice

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants. En plus de la dispersion/distribution, les forces d'interaction entre la matrice et son renfort sont des facteurs impactant les propriétés finales du matériau [92].

Il faut bien distinguer les termes interphase et interface. L'interface est la limite bidimensionnelle entre deux surfaces, tandis que, l'interphase est la région tridimensionnelle entre deux phases **Figure II.9** Plusieurs études ont montré qu'il existait une zone entre le renfort et la matrice pouvant avoir un impact de longue portée sur les chaînes de polymères proche du renfort [88-93-94]. Cette région est appelée interphase, zone ou région interfaciale. L'intensité d'interaction entre le renfort et sa matrice, dépendra de la structure et de la chimie de surface du renfort.

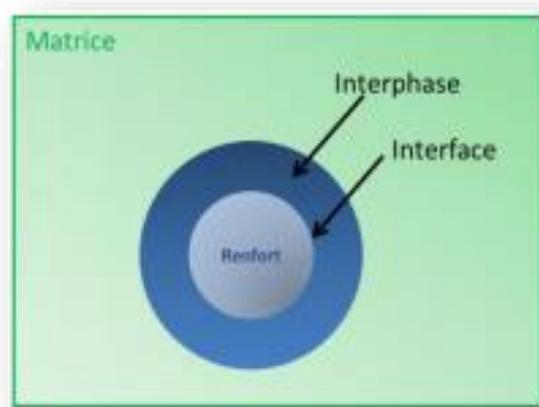


Figure II.9 : Schématisation de la différence entre interphase et interface.

Dans le cas où l'affinité entre la charge renforçante et la matrice est faible, l'agglomération des renforts est d'autant plus favorisée que la masse molaire de la matrice est élevée. En revanche, si l'affinité renfort/matrice est bonne, la masse molaire n'a plus d'influence sur cette agglomération [95]. Enfin, la zone perturbée autour de la charge (interphase) peut avoir une densité plus faible ou plus importante (variation de la structure moléculaire) que la matrice en fonction de l'affinité renfort/matrice, [96-97]. Pour une fraction volumique de renfort donnée, plus la taille des particules est faible, plus elles sont nombreuses et proches.

Chapitre II : Nanocomposite à matrice polymère

De ce fait, pour des nanoparticules, en plus des interactions renfort/matrice, il est important de prendre en compte les interactions particule/particule (interactions faibles de Van der Waals). E. Chabert [98] a démontré que les interactions entre les particules dans la matrice favorisent la création d'un réseau. De ce fait, moins il y a d'interaction entre les particules, plus le renforcement est faible. En revanche, dans le cas d'une matrice élastomère avec des renforts bien dispersés, même en l'absence d'interaction spécifique renfort/matrice, les chaînes de polymères autour de la particule relaxent 2,3 fois plus lentement que la matrice elle-même

[99], prouvant l'existence d'une interphase. La compatibilité entre renfort et matrice est influencée par les énergies de surface des matériaux liées à leur nature chimique. C'est pourquoi le traitement de surface des particules, en plus d'améliorer la dispersion dans certains cas, permet d'augmenter cette affinité renfort/matrice et ainsi les propriétés finales du composite [100]. La fonctionnalisation des particules entraîne un changement des propriétés de l'interphase. Finalement, dans le cas des nanotubes de carbone par exemple, Xie et al. ont démontré qu'entre la maîtrise du procédé (mélange physique optimisé et polymérisation in situ) ou la fonctionnalisation, cette dernière apparaît être la meilleure façon d'améliorer la dispersion des renforts, et ainsi, les propriétés mécaniques, thermiques, électriques... [101].

Cependant, la fonctionnalisation des renforts reste relativement coûteuse et demande un savoir-faire important. Pour les nanocomposites, plus la taille des particules est faible et plus l'interaction avec la matrice est forte, plus la fraction volumique d'interphase augmente. D'après l'étude de Mortezaei et al [102], ce phénomène augmente la température de transition vitreuse du composite. De ce fait, la taille de l'interphase entre renfort et matrice peut être évaluée au regard de l'évolution de cette transition vitreuse [103].

Ainsi, l'interphase peut être vue comme une fraction de polymère immobilisée. Il est possible de quantifier le taux immobilisé de matrice par calorimétrie (exemple sur du PMMA/Silice) [104].

III. Matériels et méthodes de caractérisation

Le matériel et les produits utilisés pour la réalisation de la partie expérimentale, sont présentés ci-dessous.

III.1. Matériaux de base

III.1.1. Choix de la matrice utilisée

Le polymère utilisé dans la préparation des films composites est :

- L'hydroxypropyl cellulose **HPC KLUCEL**

Le HPC utilisé dans notre étude est un éther de cellulose modifié de type EXF commercialisé par HERCULE (USA), l'acronyme EXF représente la combinaison du type de viscosité et de la taille des particules, où E représente une très faible viscosité et X représente la granulométrie fine des particules, ce qui les rend plus faciles à dissoudre et peut donner de meilleures solutions.

III.1.2. L'agent de renforcement

Notre film à base de HPC sera incorporé avec des particules de ZnO dont les Propriétés physico-chimique ont rassemblées dan le tableau ci-dessous:

Tableau III.1: Propriétés physico-chimique de ZnO [105].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	81.38 g/mol
Odeur	Inodore
Densité	5.606 g.cm ⁻³
Point de fusion	1675°C

III.1.3. Solvant

Le solvant est le fluide dans lequel le polymère se disperse ou se solubilise pour former des solutions filmogènes à concentration contrôlée. Ces concentrations représentent un compromis entre la solvabilité optimale et l'extension des molécules de polymère d'une part, et une bonne viscosité d'autre part. Le solvant utilisé influence la cohésion du film. Nous avons choisi un mélange composé d'eau et de méthanol comme solvant.

Chapitre III : Matière première, matériels et méthodes

Méthanol, CH₃OH, également appelé alcool méthylique, est l'une des matières premières chimiques les plus importantes. Environ 85 % du méthanol produit est utilisé dans l'industrie chimique comme matière première ou solvant de synthèse [106].

Dans des conditions ambiantes, le méthanol est un liquide avec une polarité relativement élevée et une pression de vapeur moyenne. Il est incolore et peut être utilisé comme un solvant organique pouvant dissoudre des substances de polarité élevée et moyenne [107-108].

Il est miscible avec de l'eau, des alcools, divers solvants organiques, et dans les huiles et les graisses. C'est un produit chimique bien connu [106]. Une sélection des données physiques clés est illustrée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Sélection des données physiques du méthanol

Propriétés	Valeurs	Conditions	Références
Masse molaire	32.042 g/mol		
Densité	786.68	298.15 K	[109]
DH0 f	-205	273.15 K, 101.3 kpa	[110]
Cp	42.59	273.15 K, 1 bar	[110]
Pouvoir calorifique	22.693	298.15 K	[109]
Conductivité thermique	190.16	298.15 K, liquide	[111-112]
Viscosité	0.5513	298 K, liquide	[111-112]

Le méthanol est parmi les meilleurs solvants pour tous les types de KLUCEL HPC, car ce dernier a une excellente solubilité avec les fluides corporels et fournit des solutions claires à température ambiante, aide à sécher les films pendant un temps raisonnablement court, c'est pourquoi notre choix a été basé sur ce solvant.

III.2. Méthode de coulée des solvants

La plus ancienne technologie de fabrication de films plastiques, le procédé de coulée continue au solvant, a été développée il y a plus de cent ans, sous l'impulsion des besoins de l'industrie photographique émergente. Après 1950, les nouvelles techniques d'extrusion de film de polymères thermoplastiques sont devenues la méthode dominante de production de films plastiques et l'importance de la technologie de coulée de solvant a diminué. De nos jours, la technologie du moulage au solvant devient de plus en plus attrayante pour la production de films avec des exigences de qualité extrêmement élevées [113].

Cette méthode est appelée "coulée au solvant" parce que le polymère est complètement soluble dans le solvant, ce qui assure une distribution uniforme, remplissant ainsi l'une des propriétés idéales de l'échafaudage. Le choix du solvant est le facteur clé car il peut influencer la structure de la surface du polymère, ce qui inclut l'hétérogénéité de la surface, la réorientation du segment du cristal de surface, le comportement de gonflement et les taux de déformation qui peuvent influencer l'application de l'échafaudage dans le génie tissulaire [114].

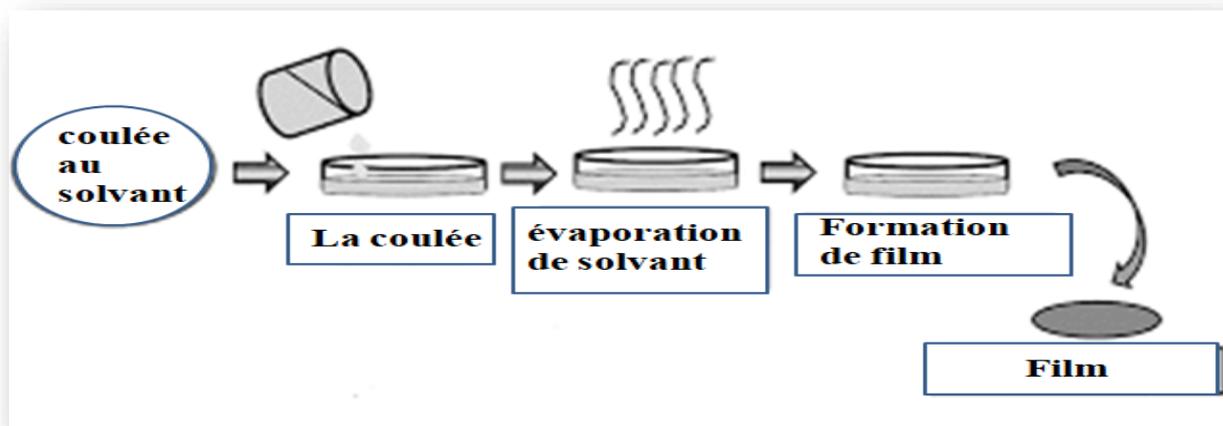


Figure III.1 : Méthode de coulée des solvants.

Les avantages de cette technologie comprennent une répartition uniforme de l'épaisseur, une pureté optique maximale et une brume extrêmement faible. L'orientation optique est pratiquement isotrope et les films ont une excellente planéité et stabilité dimensionnelle [113].

Chapitre III : Matière première, matériels et méthodes

Cette méthode est largement utilisée en raison des faibles coûts, du temps de préparation plus court et surtout de la variation facile des conditions de réaction [114].

Néanmoins, la coulée au solvant présente certains inconvénients, notamment : Ce procédé souffre d'une certaine limitation. Par exemple, une mince pellicule polymérique préparée par coulée au solvant était fragile lors du stockage, comme le montre la diminution du pourcentage d'allongements due à l'évaporation ou à la perte du solvant résiduel dans la pellicule au fil du temps. Une autre question sous examen associée à cette méthode est l'obligation d'utiliser des solvants organiques. La présence d'un système de solvants organiques est un problème grave parce qu'elle présente un danger pour la santé et l'environnement. Par conséquent, de nombreux pays ont adopté des règlements stricts concernant l'utilisation d'un solvant organique [27].

III.3. Préparation des films

III.3.1. Préparation de la solution tampon pH5

Afin de préparer la solution tampon, nous avons besoin de 2 composants principaux :

III.3.1.1. Acide citrique

L'acide citrique est une fine poudre cristalline blanche [26] c'est un acide organique faible soluble dans l'eau. Nous pouvons le trouver naturellement dans divers fruits et légumes, en particulier dans les agrumes. L'acide citrique est l'acide organique le plus important produit en tonnage par fermentation [115].

L'acide citrique est largement utilisé pour aciduler la saveur des aliments et des boissons. Il trouve également des applications en fonction de détergents additifs, de produits pharmaceutiques, cosmétiques et articles de toilette [116].

a- Formule structurale

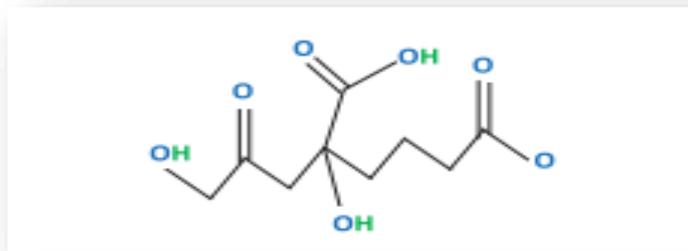


Figure III.2: Formule structurale de l'acide citrique [117]

b- Propriétés physico-chimique

Certaines propriétés physicochimiques de l'acide citrique sont énumérées au tableau III.3

Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques de l'acide citrique.

Synonymes	<ul style="list-style-type: none">• Acide citrique 77-92-9• 2-hydroxypropane-1,2,3-Acide tricarboxylique• Acide citrique anhydrous [118].
Poids moléculaire	192.12 g/mol [118].
Odeur	Inodore [119].
Point d'ébullition	Se decomposes [120].
Point de fusion	153 °C [120].
Solubilité	Très soluble dans l'eau [121]; facilement soluble dans l'éthanol [122]; soluble dans l'éther.
Densité	1.54 à 68 °F [122].

III.3.1.2. Tri-sodium citrate

Le citrate trisodique est une poudre blanche granuleuse. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'éthanol. On peut utiliser du citrate trisodique comme stabilisateur d'émulsion, tampon. Il est largement utilisé dans les formulations pharmaceutiques (par exemple pour soulager l'irritation douloureuse causée par la cystite, et aussi, pour traiter la déshydratation et

Chapitre III : Matière première, matériels et méthodes

l'acidose due à la diarrhée, il est également utilisé dans les produits alimentaires, pour ajuster le pH des solutions) [123-26].

a- Formule structurale

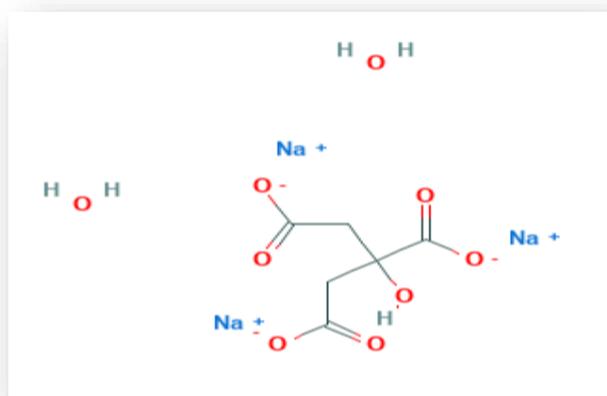


Figure III.3 : Formule structurale de tri-sodium citrate [124].

b- Propriétés physico-chimique de tri-sodium citrate

Certaines propriétés physicochimiques de tri-sodium citrate sont énumérées au tableau III.4

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de tri-sodium citrate.

Synonymes	<ul style="list-style-type: none">• Trisodium citrate dihydrate• Sodium citrate tribasic dihydrate• 1, 2, 3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-, trisodium salt, dehydrate [124].
Formule moléculaire	<ul style="list-style-type: none">• $C_6H_9Na_3O_9$ Ou $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ [125].
Poids moléculaire	<ul style="list-style-type: none">• 294.10 g/mol [124].
Solubilité	<ul style="list-style-type: none">• Soluble dans l'eau [124].
Description physique	<ul style="list-style-type: none">• Blanc solide sous diverses formes [124].
Point de fusion	<ul style="list-style-type: none">• 150 ° C [26].

III.3.1.3. Le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Le bromure de cetyltriméthylammonium est le sel de bromure organique qui est le sel de bromure de cetyltriméthylammonium; l'un des composants du cérimide antiseptique topique. Il joue un rôle de surfactant et de détergent. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire et d'un sel de bromure organique. Il contient un ion cetyltriméthylammonium [126].

a- Formule structurelle

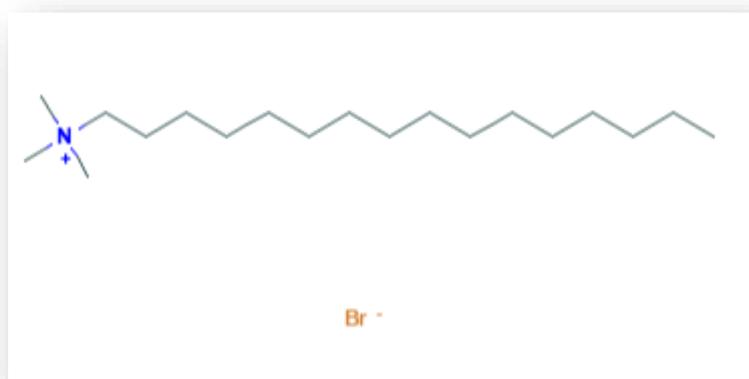


Figure III.4 : structure chimique de CTAB [126].

b- Propriétés physico-chimique

Certaines propriétés physicochimiques de CTAB sont énumérées au tableau III.5.

Tableau III.5 : Propriétés physico-chimiques de CTAB [126]

Synonymes	<ul style="list-style-type: none">• Cetrimonium bromide• Hexadecyltrimethylammonium bromide• Cetyltrimethylammonium bromide• CTAB
Formule moléculaire	<ul style="list-style-type: none">• <u>C₁₉H₄₂BrN</u>
Poids moléculaire	<ul style="list-style-type: none">• 364.4 g/mol
Point de fusion	<ul style="list-style-type: none">• 240.0 °C

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [127]. Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié [128].

III.4.1.2 Régions du spectre infrarouge

La plupart des bandes qui indiquent quel groupe fonctionnel est présent se trouvent dans la région de 4000 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} . Leurs bandes peuvent être identifiées et utilisées pour déterminer le groupe fonctionnel d'un composé inconnu [129].



Figure III.5 : Régions du spectre infrarouge [129].

Des bandes uniques à chaque molécule, semblables à une empreinte digitale, se trouvent dans la région des empreintes digitales, de 1300 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Ces bandes ne sont utilisées que pour comparer les spectres d'un composé à un autre. Les échantillons utilisés en spectroscopie IR peuvent être à l'état solide, liquide ou gazeux [129].

III.4.1.3 principe de la spectroscopie infrarouge

Le principe de spectrométrie IR est basé sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques

[130]. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée: élongation ou déformation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome [131].

Les films testés ont été préparés dans les conditions ci-dessus. L'analyse a été réalisée sur un appareil de type Perkin Elmer, assisté d'un micro-ordinateur (Laboratoire de la sûreté nationale - Châteauneuf)



Figure III.6 : Instrumentation de spectroscopie infrarouge "PERKIN ELMER".

III.4.2. La diffraction des rayons X (DRX) :

III.4.2.1. Définition et principe

La diffraction des rayons X(DRX) est une technique permet l'identification des phases cristallines présenter dans les échantillons. Le principe de cette méthode consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayon X, et mesuré l'intensité en fonction de l'angle 2θ . Les résultats sont affichés sous forme des diffractogrammes. Le phénomène de diffraction est donc formé par les interférences des ondes diffusées, cette diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée (**figure III.12**).

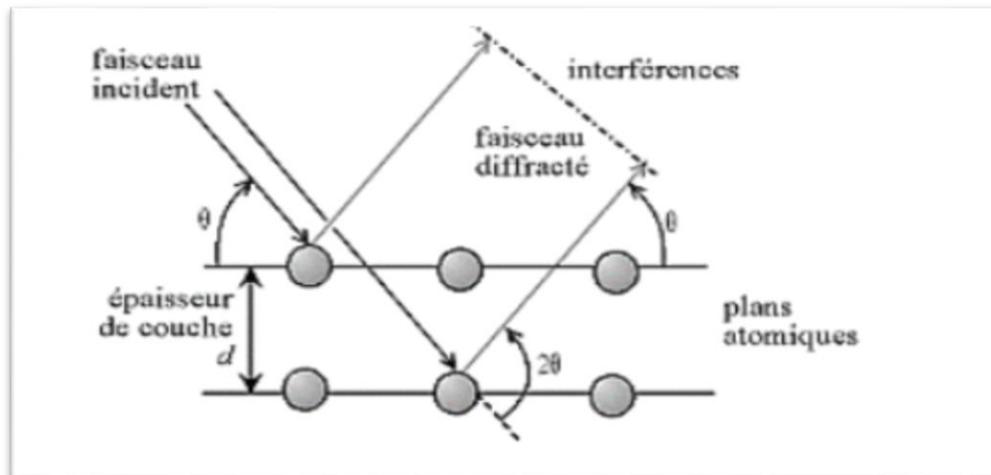


Figure III.7 : La loi de bragg [132].

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{Equation (III.1)}$$

d (hkl) : distance inter-réticulaire c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (degré).

n : ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X [133].

Cette technique offre plusieurs informations physiques sur les cristaux, notamment d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide, les orientations dans le plan et aussi leur taille qui est estimée par l'équation de "Debye-Scherrer"[134].

$$D = (k \times \lambda) / \beta \times \cos \theta \dots \dots \dots \text{Equation (III.2)}$$

Où :

K : un facteur géométrique pris à 0.9.

λ : La longueur d'onde utilisée à 1.54060Å.

θ : L'angle de Bragg exprimée (en degré).

β : La largeur intégrale (FWMH), est la largeur à mi-hauteur du pic exprimée (en rad).

D : diamètre moyen des cristallites (Å).

Les diffractogrammes à rayons X (DRX) du ZnO dispersé dans des échantillons de polymères ont été enregistrés à l'aide de BRUKER "D2 PHASER"[135].

Chapitre III : Matière première, matériels et méthodes

Habituellement, le diagramme de diffraction BRUJER est enregistré sur un diffractomètre à rayons X fonctionnant à une tension connue. (10 mA) et courant (30 kV) en utilisant des rayons X Cu K α ($\lambda = 1,5406$ nm) sur une plage de 2θ comprise entre 10 et 100 degrés.



Figure III.8 : diffraction des rayons X (BRUKER "D2 PHASER").

III.4.3. La spectrophotométrie UV- Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [136]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption[137], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{max}) [138].



Figure III.9 : SHIMADZU – UV 1800.

III.4.3.1. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (**figure III.15**). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [139].

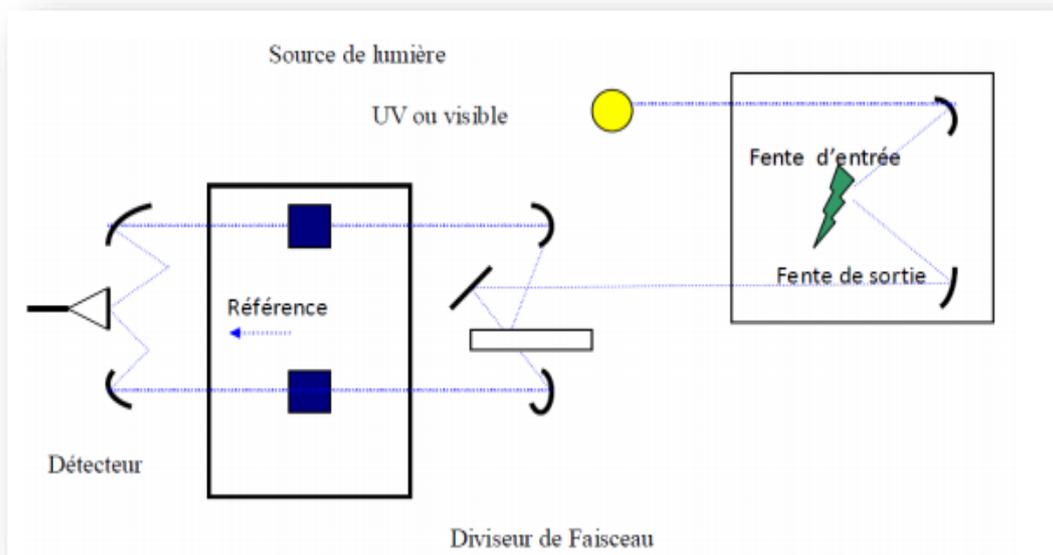


Figure III.10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [139].

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [140].

III.4.4. Microscope METAVAL à lumière incidente inversée

Le microscope à lumière incidente inversée METAVAL combine haute performance et commodité d'utilisation avec une conception inversée, le microscope est idéal pour l'étude d'échantillons non montés sans exigence de nivellement. Le METAVAL est conçu pour les examens en fond clair et en fond noir avec des grossissements de 100x, 200x et 500x pour déterminer la structure granulaire d'un métal ou d'un matériau en général. Ce microscope est beaucoup utilisé pour l'observation des objets épais ou situés sur le fond de boîtes de pétri.



Figure III.11 : Microscope METAVAL à lumière incidente inversée.

IV. Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats et à l'interprétation.

IV-1 L'apparence visuelle des films

Les films à base d'HPC se présentent comme transparents et ne possèdent ni couleur, ni odeur. Ils sont souples et visuellement lisses sans pour autant présenter des défauts majeurs. L'absence de bulles laisse penser à l'efficacité du protocole de préparation ainsi que l'indispensabilité des étapes d'ultrasonication. Les films jouissent en plus d'une certaine flexibilité sans l'utilisation d'un quelconque plastifiant.

Par ailleurs, aucune différence significative n'a été observée sur l'opacité des films d'HPC qu'ils soient dopés ou non en oxyde de zinc. Néanmoins, l'effet du pH a énormément d'effets sur l'aspect des films. Ainsi, ceux aux pH 4 et 6 présentent une certaine opacité.

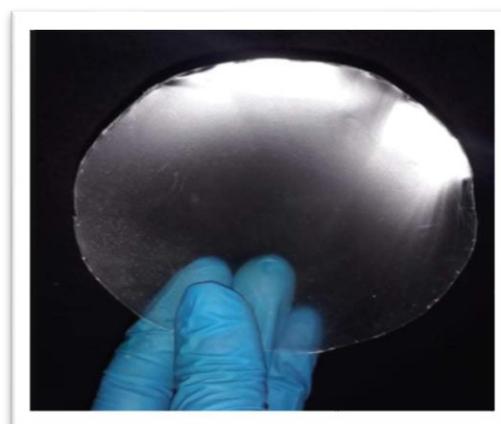
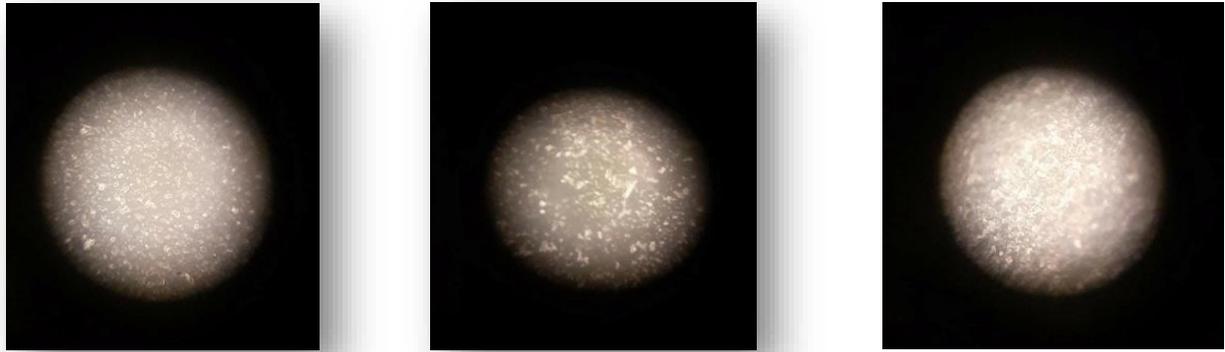


Figure IV.1: Film 1.25 HPC/ZnO/pH5.

Figure IV.2: Film 1.25 HPC/pH5/ZnO/CTAB.

La transparence des films d'HPC à pH 4 montre que l'HPC a été complètement solubilisé dans le solvant composé de 75% de méthanol et 25% d'eau. La transparence des films contenant le dispersant (CTAB) indique une compatibilité complète entre l'HPC et le CTAB aux concentrations considérées. Ces remarques écartent la possibilité d'une séparation qui pourrait exclure toute forme de dispersion de nanoparticules d'oxyde métallique.

IV.2. Caractérisation par microscope METAVAL à lumière incidente inversé



Figures IV.3 : Photos des surfaces de films (pH=4; 5 et 6)/0.1ZnO.

Les observations microscopiques de la surface des films permettent de mieux comprendre la structure des films après séchage. Sur la **figure IV.3** sont présentées les micrographies de la surface des films dopés en ZnO préparés à différents pH = 4; 5 et 6.

Les photos des films montrent des globules de tailles très proches. Ces globules sont repartis de manière homogène sur la surface et au sein du réseau d'HPC (**Figure IV.3**). La répartition des globules indique une distribution qui pourrait exclure toute forme d'agrégation indésirable.

En comparant ces photos, on remarque que le film à pH 5 est le matériau qui présente le moins de particules; l'intensité des particules lumineuses étant moins importante.

Ces images microscopiques des films montrent des petits globules, agrégés ou non, repartis autant à la surface que dans la matrice des films d'HPC. La présence d'électrolytes dans le collodion peut expliquer que ces points lumineux ne sont que le résultat d'une cristallisation d'une espèce ou d'une autre au sein de la matrice cellulosique.

IV.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR)

Pour les films en HPC la bande à 3746 cm^{-1} est attribuée aux liaisons O-H. Les bandes à 2971 et 2875 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-H alors que celles situées à 1450 , 1050 et 945 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux bandes de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des groupements méthyles et méthoxy, $\nu(\text{C-O-C})$ des groupements éthers, et $\nu(\text{C-H})$ propres au cycle pyranose. Le **tableau IV.1** regroupe les principales bandes d'absorption des fonctions organiques se rapportant aux structures de dérivés cellulosiques.

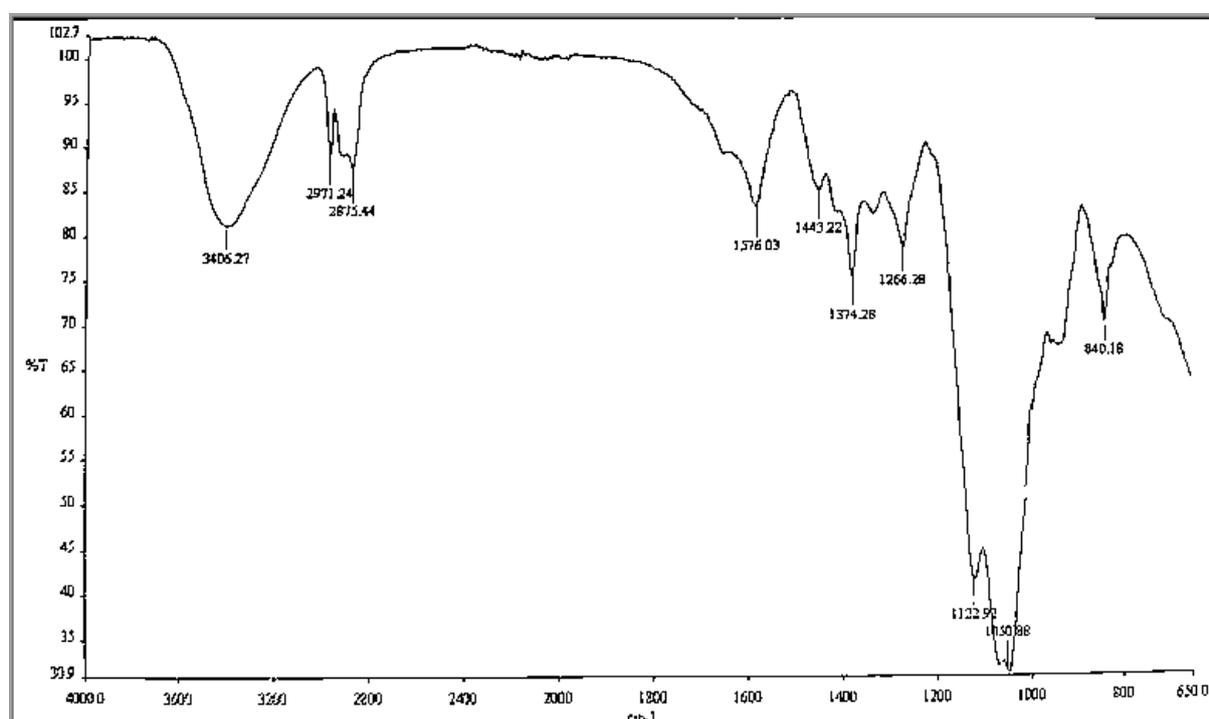


Figure IV.4 : Spectre infrarouge FTIR (ATR) du film HPC chargé en électrolytes.

La présence d'électrolytes tels que l'acide citrique et le tricitrate de sodium fait apparaître une nouvelle bande à 1576 cm^{-1} . Celle-ci est identifiée en tant qu'une bande d'élongation de l'ion carboxylate qui est associée à celle située à 1480 cm^{-1} [141].

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Bandes d'absorption en FTIR des liaisons caractéristiques du film HPC

Bande d'absorption (cm⁻¹)	Liaison chimique	Attribution
3409	O-H	Vibration d'élongation
2971 2875	C-H	Vibration d'élongation
1450	C-H	Vibration de déformation des groupements Méthyle et méthoxy
1050	C-O-C	Ether
945	C-H	Vibration d'oscillation des C-H du cycle pyranose

Chapitre IV : Résultats et discussions

Des interactions entre ZnO et les électrolytes, provenant du collodion, pourraient donner naissance à des bandes caractéristiques issues d'associations contribuant à la stabilisation des particules de ZnO. Ces bandes caractéristiques prouvant la présence de ZnO ou Zn(OH)₂ au sein des films sont répertoriées d'une façon très limitée dans la littérature.

L'examen du spectre correspondant au film HPC/CTAB/ZnO laisse entrevoir une bande très aigue à 3465 cm⁻¹ dont l'apparition est synchronisée avec l'intensification significative des deux bandes 1581 et 1420 cm⁻¹. Ces résultats sont rapportés par la littérature [142].

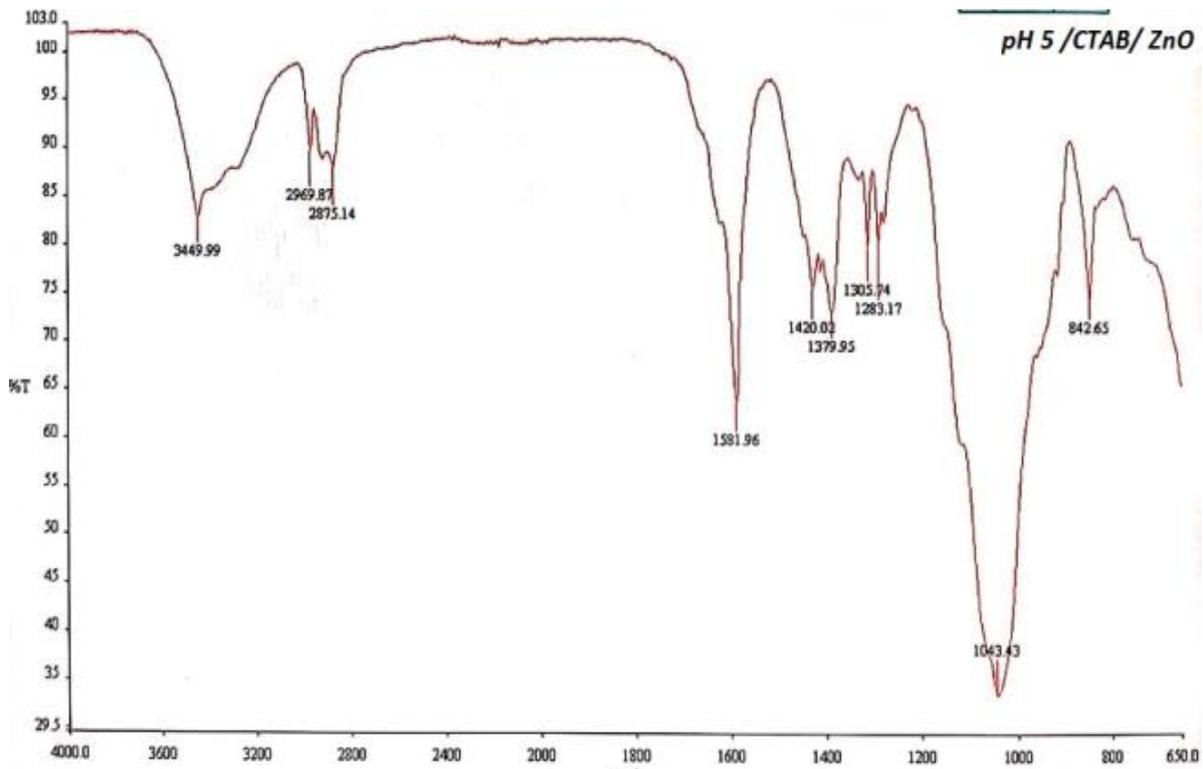


Figure IV.5 : Spectre infrarouge FTIR (ATR) du film pH5/CTAB/ZnO.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.2 : Bandes d'absorption en FTIR des entités organiques et inorganiques incrustés dans le film HPC

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Liaison chimique	Attribution
3645	O-Zn-O	Vibration d'étirement de la liaison Zn-O de Zn(OH) ₂
1580 842	C=O	Vibration d'élongation du groupement carboxylate

IV.4. Traitement des UV-Visible

Les propriétés optiques des films préparés à partir des collodions ont été déterminées en mesurant la transmittance de la lumière dans la plage de 200 à 600 nm. Les films à base de HPC ont été préparés sous diverse formes différentes, l'une sans nanoparticule (ZnO) et l'autre sans matière active "CTAB".

Nos films sont transparents et transparents avec la dispersants des nano composites. Les propriétés optiques du film sont déterminées en mesurant le facteur de transmission de la lumière entre 200 et 600 nm. Les résultats spectraux de la transmission lumineuse et de l'aspect visuel du film sont illustrés dans **la figure IV.6**.

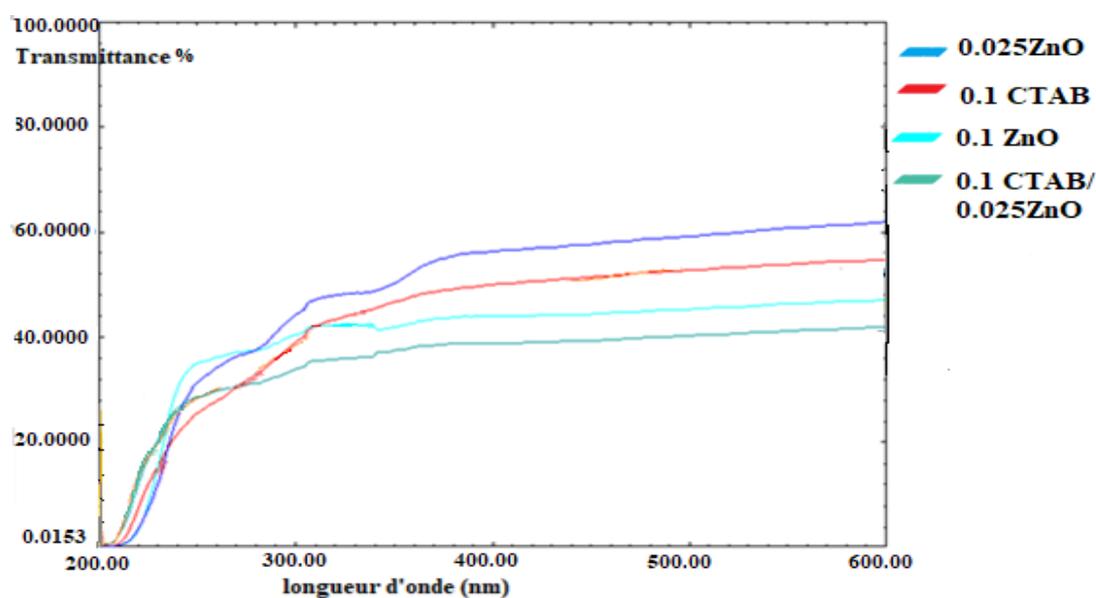


Figure IV.6 : Spectres UV-Visible des différents films.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les résultats spectraux sur la transmittance de la lumière des films ont été présentés sur la figure Le film de HPC ajouté de ZnO a diminué de transparence jusqu'à 60%, ce qui pourrait être dû au ZnO cristallisé dans le film comme indiqué dans les résultats de la microscopie à lumière inversé. La transparence des films a été encore diminuée par l'incorporation dispersant. Notons que la diminution de la transmission lumineuse des films composites incorporant des NP métalliques a été principalement attribuée à l'entrave au passage de la lumière par les NP métalliques. Entre le type de NP, une diminution de la transmittance était plus prononcée avec les films incorporés de CuO NPs. Cela a également été observé avec d'autres types de films nanocomposites à base de biopolymères [143-144]. Le film HPC incorporé de 0.025 ZnO sans matière active est transparent avec la transmission la plus élevée de 60 % à 600 nm.

La transparence de notre film a été légèrement réduite à 55 % en intégrant le CTAB sans la présence de nanoparticule. Puis la diminution de la transmission jusqu'à 42% avec l'augmentation de la concentration de nanoparticule 0.1 ZnO et l'incorporation de 0.1 CTAB /0.025 ZnO la transmittance diminue 40%.

Il est intéressant de noter que la diminution de la transmission de la lumière du film composite de dopage métallique NPS et de tensioactif est principalement due à l'interférence de la lumière traversant le NPS métallique.

IV.5. Analyse des spectres de diffraction des rayons X

Il est très important de connaître et de contrôler la cristallinité dans les films à base du HPC car Il a été montré que la cristallinité peut avoir un impact considérable sur les propriétés mécaniques, thermomécaniques et de diffusion des vapeurs à travers ces films.

Le diffractogramme de rayons X du film de HPC exempt de particules de ZnO est représenté sur la **Figure IV.7**.

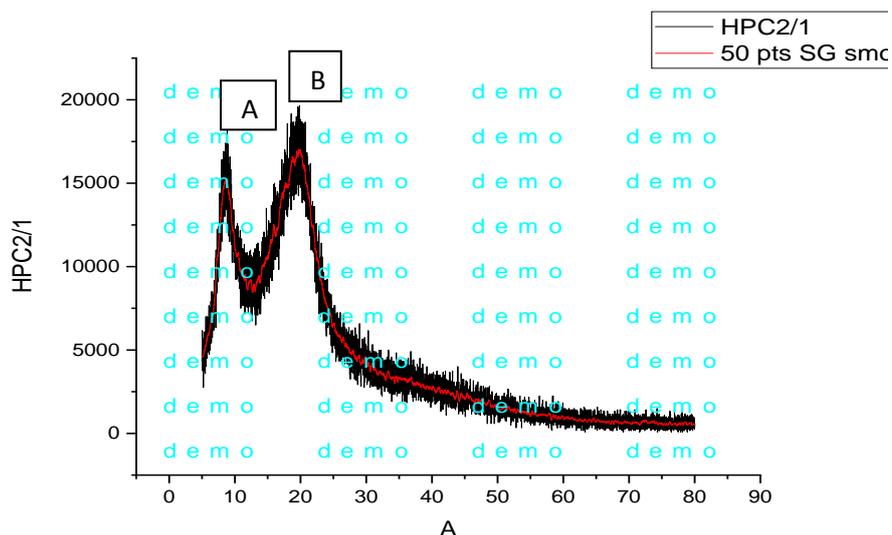


Figure IV.7 : Diffractogramme du film de HPC (pH5)

Il a montré deux larges pics à 2 valeurs d'environ 9° et 20° (**figure IV.7**); le large pic de diffraction à $2\theta=20^\circ$ (pic B) est attribué à la phase amorphe légèrement ordonnée de HPC tandis que le pic à $2\theta = 9^\circ$ (pic A) est attribué à l'espacement squelette-squelette des chaînes principales dans la phase cristalline du HPC [145-146].

Il a été remarqué que l'incorporation du CTAB fait diminuer l'intensité du pic B alors que celle du ZnO augmenterait en plus l'intensité du pic A relatif à l'espacement des chaînes de la matrice (**figure IV.8**)

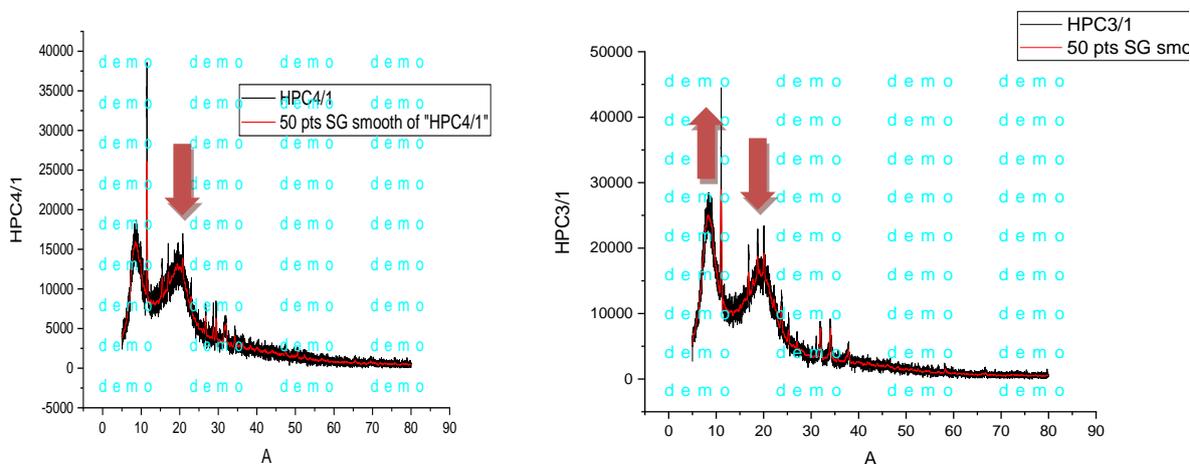


Figure IV.8 : Diffractogramme du film de HPC (pH5) en présence de CTAB (à gauche) et de ZnO (à droite).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Par ailleurs, l'introduction du ZnO en présence du stabilisant augmenterait l'intensité des deux pics A et B. Par conséquent, la cristallinité du système pH5/CTAB/ZnO est la plus élevée

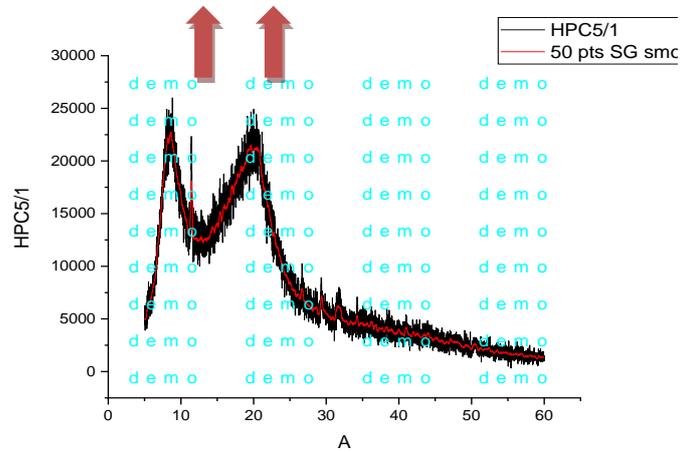


Figure IV.9 : Diffractogramme du film de HPC (pH 5) dopé en ZnO en présence du stabilisant CTAB

Conclusion

Conclusion

Ce travail a porté sur la préparation et la caractérisation des films à base d'hydroxypropylcellulose (HPC). Les objectifs initiaux étaient d'explorer le potentiel filmogène de l'HPC et de mieux comprendre les facteurs pouvant influencer l'introduction de particules d'oxyde de zinc dans ce type de matrices.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié des films homogènes à base d'HPC avec différentes concentrations en stabilisants comme l'acide citrique et le CTAB. Nous avons obtenu des films lisses, transparents ayant une bonne cohésion sans défauts visuels.

L'incorporation d'électrolytes de type carboxylates semble être favorable pour obtenir une répartition homogène du ZnO dans le réseau de film. Ceci s'explique par le fait que le ZnO forme des chélates avec les carboxylates tout en formant des liaisons hydrogènes avec le HPC. Ce comportement a été vérifié par spectroscopie FTIR.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les films ont montré que malgré l'importante contribution de la phase amorphe de chaînes organiques du dérivé cellulosique ils contiennent une petite fraction cristalline. Celle-ci, pourrait être le fruit d'une synergie résultant de la combinaison HPC/CTAB/ZnO

Ce travail présente des résultats inédits n'ayant pas fait l'objet d'autres études publiées dans la littérature, on pourrait donc les qualifier d'exploratoires. Ils permettent de poser des bases pour des futurs travaux, en vue de mieux connaître ces systèmes.

Conclusion

Perspectives

Les perspectives de ce travail sont multiples :

Utiliser d'autres méthodes de caractérisation pour optimiser l'étude comme : la microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB).

Utiliser une matrice ayant des propriétés filmogène plus que HPC.

Intéresser à d'autre filmbio exemple (PLA, Chitosane ...) pour expliquer l'effet de la matrice sur la distribution des nanoparticules.

Des études rhéologiques pour confirmer la dispersion.

- [1] Angelova, T.; Rangelova, N.; Yuryev, R.; Georgieva, N.; Müller, R. Antibacterial activity of SiO₂/hydroxypropyl cellulose hybrid materials containing silver nanoparticles. *Mater. Sci. Eng., C* **2012**, *32*, 1241– 1246, DOI: 10.1016/j.msec.2012.03.015
- [2] Goddard WA, Brenner DW, Lyshevski SE, Lafrate GJ. *Handbook of Nanoscience Engineering and Technology*, CRC Press, London, UK, 2003.
- [3] Liu Y-L, Chen WH, Chang Y. *Carbohydr Polym* 2009; 76: 232-238.
- [4] Kumar RTR, McGlynn E, McLoughlin C, Chakrabarti S, Smith RC, Carely JD, Mosnier JP, Henry MO. *Nanotech* 2007; 18: 215704
- [5] Zhou J, Xu N, Wang ZL. *Adv Mater* 2006; 18: 2432-2435
- [6] I. Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [7] Dupeux M. ; *AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX*, livre, Paris, 2013.
- [8] Cécile-Anne NAUDIN. , *Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères*, ARTICLE / RÉF : A3035 V1, 10 févr. 1995.
- [9] Jarroux, Nathalie. *Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [10] Briel B. and Vilain L. ; *Vers l’agriculture durable*. Educagri Editions, 1999.
- [11] “NF EN 13432 -Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d’essai et critères d’évaluation de l’acceptation finale des emballages.” Afnor, 2000.
- [12] Avérous L. ; *Etude de systèmes polymères multiphasés: approche des relations matériaux-procédéspropriétés [Rapport] : Habilitation à diriger des recherches*. - [s.l.] Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002.
- [13] <https://fr.sawakinome.com/articles/polymer-chemistry/difference-between-polymer-and-biopolymer.html>
- [14] EFSTATHIOU, Théo, and N. I. O. Christian. "Analyse des polysaccharides." (2008).
- [15] Brown, R.M., Jr. (1996), «The biosynthesis of cellulose», 1. *Macromol. Sci., Pure and Applied chemistry*, A33: 1345-1373.

- [16] Crépy, Lucie. Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles. Diss. Artois, 2010.
- [17] De Nooy, A.E.; Besemer, A.C.; van Bekkum, H. Highly selective nitrosyl radicamediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydr. Res.* 1995, 69, 89- 98.
- [18] Benkaddour, Abdelhaq. Production de nanocellulose et modification chimique de sa surface par des agents hydrophobes. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2014.
- [19] BOUDENDOUNA Abd el Hakim, Méthodologie de la formulation d'une forme orale solide à libération prolongée, (2010), Grosse, L., Cellulose derivatives, in S.T.P. PHARMA 6 (hors serie) 1990. p. 83-86.
- [20] Aqualon; Technical Literature: Klucel, Hydroxypropyl cellulose, a nonionic water-soluble polymer: physical and chemical properties, 1987
- [21] Salamon, J. C.; *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 5, CRC Press, Boca Raton, 1996, 3167
- [22] Machida, Y.; Nagai, T. *Chem. Pharm. Buil.* 1974, 22, 2346
- [23] Skinner, G. W.; Harcum, W. W.; Bamum, P. E.; Guo, J. H. *Drug Deliv. md Pharm.* 1999
- [24] Final report on the safety assessment of hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, methylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose and cellulose gum *J. Am. Cou. Toxicol.* 1986, 5, 1
- [25] Suzuki, Y.; Makino, Y. *J. Controlled Rel.* 1999, 62, 101
- [26] P. S. Sian, Owen :C, Raymond Rowe,;J, *Handbook of pharmaceutical Excipients*, no. 1. 2006
- [27] S. Karki, H. Kim, S. J. Na, D. Shin, K. Jo, and J. Lee, "Thin films as an emerging platform for drug delivery," *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 559-574, 2016, doi: 10.1016/j.ajps.2016.05.004.

- [28] T. Wustenberg, "Hydroxypropylcellulose," in *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and application.*, 2015, pp. 319-342.
- [29] ashland. "hydroxypropylcellulose," chempoint, 2017. .
- [30] Y. Yang, Y. Zhou, F. Boey, and Y. Long, "Temperature-responsive hydroxypropylcellulose based thermochromic material and its smart window application," *R. Soc. Chem.*, p. 13, 2016, doi: 10.1039/C6RA12454B.
- [31] Y. Takeuchi, K. Umemura, K. Tahara, and H. Takeuchi, "Formulation design of Hydroxypropyl Cellulose Films for Use as Orally Disintegrating Dosage Forms," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 2018, doi : 10.1016/j.jddst.2018.05.002.
- [32] M. Irfan, S. Rabel, Q. Bukhtar, *et al.* Orally disintegrating films: a modern expansion in drug delivery system *Saudi Pharm J*, 2015 (2015), pp. 1-10
- [33] K. Mylvaganam, Y. Chen, W. Li. Zhang, "Hard thin film: application and challenges," in *anti-abrasive nanocoating*, 2015, pp. 543-567.
- [34] S. Katli, H. Kim, S. Na, D. Shin, K. Jo, and J. Lee, "Thin films as an emerging platform for DEUG delivery," *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 559-574, 2016 doi: 10.1016/j.ajps.2016.05.004
- [35] Rao, M. C., and M. S. Shekhawat. "A brief survey on basic properties of thin films for device application." *International Journal of Modern Physics: Conference Series*. Vol. 22. World Scientific Publishing Company, 2013.
- [36] M. Benelmekki and A. Herbe, " Nanostructured thin films background , preparation and relation to the technological révolution of the 21st century," in *nanostructured thin films*, 2019, pp. 1-34
- [37] S.C. Prabhu, S.D. Parsekar, A. Shetty, *et al.* Review article a review on fast dissolving sublingual films for systemic drug delivery *Int J Pharm Chem Sci*, 3 (2014), pp. 501-511

- [38] E. Russo, F. Selmin, S. Baldassari, *et al.* A focus on mucoadhesive polymers and their application in buccal dosage forms *J Drug Deliv Sci Technol*, 32 (2015), pp. 113-125
- [39] K. Wening, J. Breitzkreutz Oral drug delivery in personalized medicine: unmet needs and novel approaches *Int J Pharm*, 404 (2011), pp. 1-
- [40] M. R. De Moura, F. A. Aouada, R. J. AvenaBustillos, T. H. McHugh, J. M. Krochta and L. H. C. Mattoso, *Journal of Food Engineering* 92, 448–453 (2009).
- [41] R. T. R. Kumar, E. McGlynn, C. McLoughlin, S. Chakrabarti, R. C. Smith, J. D. Carely, J. P. Mosnier and M. O. Henry, *Nanotechnology* 18, 215704 (2007).
- [42] B. Y. Wyser et al., "Outlook and Challenges of Nanotechnologies for Food Packaging," no. June, pp. 615-648, doi: 10.1002/pts.
- [43] Deshmukh K, Basheer Ahamed M, Deshmukh RR, Khadheer Pasha SK, Bhagat PR, Chidambaram K (2017). Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering. *Biopolymer Composites IN Electronics*, Pp. 27-128. doi : 10.1016/b978-0-12-809261-3.00003-6.
- [44] Lakshmeesha Rao, B., Madhukumar, R., Sharath Chandra, K., Neelakandan, R., Wang, Y., & Sangappa, Y. (2018). Physicochemical and Antimicrobial properties of Gamma Irradiated HPMC-ZnO BNC Films. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21398-21405. doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.546
- [45] Silvestre, Clara, et al. "Development of antibacterial composite films based on isotactic polypropylene and coated ZnO particles for active food packaging." *Coatings* 6.1 (2016): 4.
- [46] Emamifar, A.; Kadivar, M.; Shahedi, M.; Solimani-Zad, S. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on reducing pasteurization temperature of orange juice. *J. Food Process. Preserv.* 2012, 36, 104–112.
- [47] Droval, G.; Aranberri, I.; Bilbao, A.; German, L.; Verelst, M.; Dexpert-Ghys, J. Antimicrobial activity of nanocomposites: Poly(amide) 6 and low density poly(ethylene) filled with zinc oxide. *E-Polymers* 2008, 128, 1–13.

- [48] Erem, A.D.; Ozcan, G.; Skrifvars, M. Antibacterial activity of PA6/ZnO nanocomposite fibers. *Text. Res. J.* 2011, 81, 1638–1646.
- [49] Murariu, M.; Paint, Y.; Murariu, O.; Raquez, J.M.; Bonnaud, L.; Dubois, P. Current progress in the production of PLA–ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132.
- [50] Liu, Lu, et al. "Enhanced thermal decomposition kinetics of poly (lactic acid) sacrificial polymer catalyzed by metal oxide nanoparticles." *RSC advances* 5.123 (2015): 101745-101750.
- [51] R.M. Jones. *Mechanics of composite materials*, Mc Graw-Hill Company, 1975.
- [52] Aucher, Jérémie. *Etude comparative du comportement composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable*. Diss. INSA de Rouen, 2009.
- [53] Bourban, P. E. (2004). *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés* (Vol. 15). PPUR presses polytechniques.
- [54] Siot, Alexandra. *Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés*. Diss. IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom, 2018.
- [55] Illaik, Abdallah. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*. Diss. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [56] *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, Vol. 82, 2013, p. 143 - 148
- [57] Daragnes, Laura. « Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers », 2018, 107.
- [58] Zeyons, Ophélie. *Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement*. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008.
- [59] DJEBLOUN Youcef, *Généralité sur les matériaux composites*, université de biskra.
- [60] Moustaghfir, Abdellah. *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*. Diss. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2004.
- [61] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York

(1960) 19.

- [62] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [63] J. Jousset-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Ce. Paris 1962.
- [64] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [65] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [66] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [67] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy s.*, 31 (1998)
- [68] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [69] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [70] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [71] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348** (1999)165.
- [72] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 1193.
- [73] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [74] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627
- [75] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [76] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [76] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 820.
- [78] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 (1995) 428.
- [79] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.

- [80] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Materials Characterization* 61, 1239–1244, 2010.
- [81] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Solar Energy Materials et Solar Cells* 92, 1639–1645, 2008.
- [82] H. Mahdhi¹, Z. Ben Ayadi¹, J. L. Gauffier², K. Djessas³ and S. Alaya¹, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque*, 16^{èmes} Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.
- [83] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, *Thin Solid Films* 517, 6305–6309, 2009.
- [84] Chaoui, Saliha. *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale*. Diss. 2018.
- [85] Fornes T.D. Paul D.R., *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*, *Polymer*, 44: 4993–5013, (2003)
- [86] A. Golbang, M. H. N. Famili, M.M.M. Shirvan, “A method for quantitative characterization of agglomeration degree in nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, vol. 145, pp. 181–186, 2017.
- [87] J-B. Donnet, R.C. Bansal, M-J. Wang, “Carbon Black”, Marcel Dekker, 2nd ed., New-York, 1993
- [88] Y. Zare, “Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties,” *Composites Part A*, vol. 84, pp. 158–164, 2016.
- [89] Y. Zare, K. Y. Rhee, D. Hui, “Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites,” *Composites Part B*, vol. 122, pp. 41–46, 2017.
- [90] A. Tessema, D. Zhao, J. Moll, S. Xu, R. Yang, C. Li, S. K. Kumar, and A. Kidane, “Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites,” *Polymer Testing*, vol. 57, pp. 101–106, 2017.

- [91] S. Balos, B. Pilic, D. Markovic, J. Pavlicevic, and O. Luzanin, "Poly(methyl-methacrylate) nanocomposites with low silica addition", *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 111, No. 4, pp. 327–334, 2014.
- [92] J. Feng, S. R. Venna, D. P. Hopkinson, "Interactions at the interface of polymer matrix-filler particle composites", *Polymer*, vol. 103, pp. 189–195, 2016.
- [93] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet, "Nanofillers in polymeric matrix: A study on silica reinforced PA6", *Polymer*, vol. 42, pp. 8759–8768, 2001.
- [94] Y. Zare, "A simple technique for determination of interphase properties in polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles", *Polymer*, vol. 72, pp. 93–97, 2015.
- [95] J. S. Smith, D. Bedrov, G. D. Smith, "A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite", *Composites Science and Technology*, vol. 63, No. 11, pp. 1599–1605, 2003.
- [96] S. Boutaleb, F. Zaïri, A. Mesbah, M. Naït-Abdelaziz, J. M. Gloaguen, T. Boukharouba, J. M. Lefebvre, "Micromechanics-based modelling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 46, No. 7–8, pp. 1716–1726, 2009.
- [97] A. Adnan, C. T. Sun, H. Mahfuz, "A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites", *Composites Science and Technology*, vol. 67, No. 3–4, pp. 348–356, 2007
- [98] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J. Y. Cavallé, R. Dendievel, C. Gauthier, J. L. Putaux, A. Zaoui, "Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 381, No. 1–2, pp. 320–330, 2004.
- [99] D. Fragiadakis, L. Bokobza, P. Pissis, "Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites", *Polymer*, vol. 52, No. 14, pp. 3175–3182, 2011.
- [100] F. V. Ferreira, W. Francisco, B. R. C. Menezes, F. S. Brito, A. S. Coutinho, L. S. Cividanes, A. R. Coutinho, and G. P. Thim, "Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites", *Applied Surface Science*, vol. 389, pp. 921–929, 2016.

- [101] X-L. Xie, Y. Mai, X-P. Zhou, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review”, *Materials Science and Engineering*, R 49, pp. 89–112, 2005.
- [102] M. Mortezaei, M. H. N. Famili, and M. Kokabi, “The role of interfacial interactions on the glass-transition and viscoelastic properties of silica/polystyrene nanocomposite”, *Composites Science and Technology*, vol. 71, No. 8, pp. 1039–1045, 2011.
- [103] W.K. Goertzen, M.R. Kessler, “Dynamic mechanical analysis of fumed silica/cyanate ester nanocomposites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, No. 5, pp. 761–768, 2008.
- [104] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, “The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data”, *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 3113–3127, 2007.
- [105] <https://www.corrosionpedia.com/definition/2454/zinc-oxide>
- [106] OTT, Jörg, GRONEMANN, Veronika, PONTZEN, Florian, *et al.* *Methanol. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000.
- [107] R.C. Weast, D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., CRC Press, Boca Raton 1989.
- [108] H. Stephen, T. Stephen (eds.): *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1964.
- [109] F. Asinger: *Methanol–Chemie- und Energierohstoff*, Springer Verlag, Heidelberg 1986.
- [110] H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, S.E. Stein, D.R. Burgess, E.S. Domalski, E.D. Hearing, “Condensed Phase Thermochemistry Data” in P.J. Linstrom, W.G. Mallard (eds.): *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, <http://webbook.nist.gov>. (accessed 7 November 2011)
- [111] T.E. Daubert, R.P. Danner: *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*, Design Institute for Physical Property Data and American Institute of Chemical Engineers, New York 1985.

- [112] J.A. Riddick, W.B. Bunger: “Organic Solvents” in *Techniques of Chemistry*, 3rd ed., vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1986.
- [113] SIEMANN, Ulrich. Solvent cast technology—a versatile tool for thin film production. In : *Scattering methods and the properties of polymer materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. p. 1-14.
- [114] Wahid, F., Khan, T., Hussain, Z., & Ullah, H. (2018). Nanocomposite scaffolds for tissue engineering; properties, preparation and applications. In *Applications of nanocomposite materials in drug delivery* (pp. 701-735). Woodhead Publishing.
- [115] P. Taylor, Chinese competition knives EU citric acid players, Food Navigator (2004) (<http://www.foodnavigator-usa.com/news/ng.asp?n=53236-chinese-competition-knives>).
- [116] L. Partos, ADM closes citric acid plant as Chinese competition bites, Food Navigator (2005) (<http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?id=62537-adm-citric-acid-acidulant>).
- [117] Pau Loke Show, Kehinde Opeyemi Oladele, Qi Yan Siew, Fitri Abdul Aziz Zakry, John Chi-Wei Lan & Tau Chuan Ling (2015) Overview of citric acid production from *Aspergillus niger*, *Frontiers in Life Science*, 8:3, 271-283, DOI: 10.1080/21553769.2015.1033653.
- [118] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound LCSS for CID 311, Citric acid. Retrieved June 4, 2021.
- [119] Lewis, R.J. Sr.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY 2007., p. 305.
- [120] Haynes, W.M. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 91st ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 2010-2011, p. 3-120.
- [121] Yalkowsky, S.H., He, Yan, Jain, P. Handbook of Aqueous Solubility Data Second Edition. CRC Press, Boca Raton, FL 2010, p. 275.
- [122] U.S. Coast Guard. 1999. Chemical Hazard Response Information System (CHRIS) - Hazardous Chemical Data. Commandant Instruction 16465.12C. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.
- [123] F. Uses, “Trisodium citrate,” 2002.

- [124] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 71474, trisodium citrate dihydrate. Retrieved June 4, 2021.
- [125] Computed by PubChem 2.1 (PubChem release 2019.06.18)
- [126] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 5974, Cetrimonium bromide; [cited 2021 June 4].
- [127] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire», Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).
- [128] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, Van Nostrand Reinhold companyed., (1945).
- [129] <https://byjus.com/chemistry/infrared-spectroscopy>.
- [130] Lapointe-Vignola, C. "Science et technologie du lait : presses inter polytechnique" Fondation de technologie laitière du Québec inc, (2002), 64-65p.
- [131] Buchwalter, P. "Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés", thèse de doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse, (2013) .
- [132] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UPj>. [Accès le 06 05 2015].
- [133] Bragg, W. L. "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal", **23(45)**, (1929), 153p.
- [134] Debye, P. and P. Scherrer "Interferenzen an regellosorientierten Teilchen im Röntgenlicht. I." Nachrichtenvon der Gesellschaft der Wissenschaftenzu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1916, 1-15p.
- [135] R. S. A. S. B. LAKSHMEESHA RAO, MAHADEVIAH, S. ASHA, "Effect of ZnO nanoparticles on structural, mechanical, optical and surface properties of HPMC polymer films," Appl. NANO Mater. Electron. ENERGY Environ., pp. 101-106, 2012.
- [136] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.

- [137] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [138] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [139] Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [140] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [141] Monica Adriana Trezza et coll , Materials Research, Vol. 10, No. 4, 331-334, 2007
- [142] *Najlaa D. Alharbi et coll, Results in Physics 15 (2019) 102637*
- [143] A.A. Oun et coll/ Food Hydrocolloids 67 (2017) 45 -53
- [144] Sunday Wilson Balogun et coll, SN Applied Sciences (2020)
- [145] **Nahla A.El-Wakil et coll** , Industrial Crops and Products (2016)93
- [146] Hydroxypropylcellulose/rice straw oxidized cellulose nanocrystals nanocomposites and their use in paper coating DOI:[10.1016/j.indcrop.2016.02.026](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.026)