

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB BLIDA I

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : génie des polymères

Intitulé du mémoire



***La formulation de films minces à base de
hydroxypropylméthyle cellulose (HPMC) dopés par
l'oxyde de zinc (ZnO)***

Présenté par :

KATIR Khadidja Ferial

LOUAIL Amira

Encadré par :

Dr. FETTAKA .M

Année universitaire 2025/2026

Remerciements

Le parcours universitaire est arrivé à sa fin, et une belle page de notre vie s'est tournée...

Une page remplie d'expériences, de réussites, et de moments qui resteront à jamais gravés dans nos mémoires.

Je remercie Allah, avant tout et après tout, car c'est à Lui que revient le mérite et la réussite.

Une mention toute particulière à notre promoteur, pour sa patience, ses conseils précieux, et sa confiance tout au long de ce travail.

Merci de nous avoir guidées. Avec bienveillance et exigence,

Votre accompagnement a été une vraie source de motivation

Un grand merci ensuite à tous ceux qui ont fait partie de ce chemin...

À mes professeurs qui ont partagé leur savoir avec générosité, à ma famille qui a toujours été mon plus grand soutien, à mes amis et compagnons de route, et à tous ceux avec qui j'ai partagé les bancs de l'école.

À vous tous... merci du fond du cœur 

Nous espérons que Allah nous offre un avenir rempli de belles chances et de réussites dont on sera fiers.

Résumé

Ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de films minces à base de hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC) dopés par l'oxyde de zinc (ZnO), dans le but d'étudier leurs propriétés structurales, optiques et physico-chimiques. Une poudre synthétisée de ZnO et à un tensioactif ionique (TAI) ont été utilisés. Les films ont été préparés par la méthode de coulage sur lame (casting), puis analysés par microscopie optique, spectroscopie UV-Visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les résultats ont montré que le pH et la présence de TAI influencent fortement la morphologie, la dispersion des nanoparticules de ZnO, ainsi que les propriétés optiques des films. La transmittance UV diminue avec l'ajout de ZnO et de TAI, traduisant une meilleure absorption dans la région UV. L'énergie de gap, déterminée par la méthode de Tauc, varie selon les conditions de synthèse, indiquant une modification de la structure électronique. L'analyse FTIR a confirmé la présence des constituants et révélé des interactions entre le polymère, le ZnO et le surfactant.

Ce travail met en évidence la possibilité de moduler les propriétés des films polymériques à base de HPMC en jouant sur le pH et les additifs, ouvrant des perspectives pour des applications dans les domaines des matériaux optiques, des revêtements protecteurs ou des systèmes à réponse UV.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and characterization of thin films based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) doped with zinc oxide (ZnO), with the aim of studying their structural, optical, and physicochemical properties. A synthesized ZnO powder and an ionic surfactant (ionic surface-active agent, ISA) were used. The films were prepared using the casting method on glass slides, then analyzed through optical microscopy, UV-Visible spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The results showed that pH and the presence of the ISA significantly affect the morphology, the dispersion of ZnO nanoparticles, and the optical properties of the films. UV transmittance decreases with the addition of ZnO and the surfactant, indicating enhanced absorption in the UV region. The band gap energy, determined using the Tauc method, varied depending on the synthesis conditions, suggesting a modification in the electronic structure. FTIR analysis confirmed the presence of the components and revealed interactions between the polymer, ZnO, and the surfactant.

This work highlights the potential to tune the properties of HPMC-based polymer films by adjusting the pH and additives, opening avenues for applications in optical materials, protective coatings, and UV-responsive systems.

Table des matières

Remerciement

Dédicace

Résumé

Table des matières

Listes des abréviations

Listes des figures

Listes des tableaux

Listes des symboles

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymérique 1

I.1. Introduction..... 1

I.2. Polymère 1

I.2.1. Classification des polymères..... 2

I.3. Les biopolymères et la biodégradabilité 2

I.3.1. Les polysaccharides..... 3

I.3.2. La cellulose..... 5

Chapitre II : 1

Chapitre II : Nano-composites à matrice polymère 12

II.1. Les matériaux composites 12

II.1.1. La matrice..... 12

II.1.2. Les composites à matrices polymère ou organique (CMO)	13
II.2. Nanocomposites.....	14
II.2.1. Classification des nanocomposites suivant la matrice	15
II.3. Les nano-objets.....	16
II.3.1. Les nanoparticules	17
II.3.2. Les nanoparticules de ZnO	18
II.3.3. Propriété de ZnO	18
II.3.4. Les applications de ZnO.....	23
II.3.5. L'intérêt d'incorporer les nano-objets dans les polymères.....	23
II.3.6. Etat de dispersion /distribution	24
Chapitre III : Matière première, matériels et méthode	27
III.1. Matériaux de base.....	27
III.1.1. Choix de la matrice utilisée	27
III.1.2. L'agent de renforcement	28
III.1.4. Agent tensioactif	29
III.1.3. Solvant.....	29
III.2. Méthode de coulée des solvants	32
III.3. Préparation des films	37
III.3.1. Préparation des solutions tampon Erreur ! Signet non défini.	
III.3.2. Dispersion à base d'oxyde de zinc (ZnO).....	37
III.3.2.1. Protocole de réalisation de films exempts d'oxyde de zinc (films de références).....	37

III.3.3. Protocole de réalisation de films	37
III.4. Techniques de caractérisation	39
III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	39
III.4.2. La spectrophotométrie UV- Visible	40
III.4.3. Microscope METAVAL à lumière incidente inversé	42
III.4.4. Micromètre digital	44
Chapitre IV : Résultat et discussion	47
IV.1. L'apparence visuelle des films	47
IV.2. Caractérisation par microscope METAVAL à lumière incidente inversé	49
IV.3. Épaisseur des films.....	52
IV.4. Traitement des UV-Visible	53
IV.5. Détermination d'énergie de gap des films élaborés	58
IV.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	60
IV.5.1. Caractérisation des poudres de ZnO (blanche et noire)	60
IV.5.2. Caractérisation des films de polymère HPMC/ZnO	61
Conclusion générale	64
References	65

Listes des abréviations

AC : Acide citrique

ADN : Acide désoxyribonucléique

CEC : Capacité d'échange cationique

CH₄ : Méthane

CMC : Carboxyméthylcellulose

CO₂ : Dioxyde de carbone

TAI : tension actif ionique

EC : Éthylcellulose

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

H₂ : Dihydrogène

H₂S : Sulfure d'hydrogène

HEC : Hydroxyéthylcellulose

HPC : Hydroxypropyl cellulose

HPMC : Hydroxypropylméthylcellulose

MC : Méthylcellulose

M : Masse molaire

NP : Nanoparticules

PCL : Polycaprolactone

PBS : Poly (butylène succinate)

pH : Potentiel hydrogène

PVA : Alcool polyvinylique

TCS : Triclosan

UV : Ultraviolets

Zn : Zinc

Zn (OH)₂ : Hydroxyde de zinc

ZnO : Oxyde de zinc

PIE : Point isoélectrique (pH auquel une molécule a une charge nette nulle)

Sspe : Surface spécifique

TCO : Oxyde conducteur transparent (Transparent Conductive Oxide)

Al, Ga, F⁻, Cl⁻ : Éléments chimiques (Aluminium, Gallium, Fluorure, Chlorure)

MMCs : Matériaux composites à matrice métallique (Metal Matrix Composites)

Listes des figures

FIGURE I. 1. LA POLYCONDENSATION DE POLYSACCHARIDE.....	4
FIGURE I. 2. REPRÉSENTATION DES LIAISONS HYDROGÈNE DANS LA MOLÉCULE DE CELLULOSE...	5
FIGURE I. 3. STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'HYDROXYPROPYL CELLULOSE.	7
FIGURE I. 6. FIGURE II. 3. ECHELLE RELATIVE DES PARTICULES	14
FIGURE II. 1. ILLUSTRATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE.....	12
FIGURE II. 2. LES TROIS GRANDES FAMILLES DE MATRICES.....	13
FIGURE II. 3. ECHELLE RELATIVE DES PARTICULES	14
FIGURE II. 4. LES NANO-RENFORTS À DIFFÉRENTES DIMENSIONS	17
FIGURE II. 5. GAMME DE TAILLES DES NANOPARTICULES COMPARÉES À CELLES DES PRINCIPALES STRUCTURES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES	18
FIGURE II. 6. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU ZNO[40].....	19
FIGURE II. 7. LES DOMAINES D'APPLICATION DES NPS DE ZNO	23
FIGURE II. 8. SCHÉMA QUI REPRÉSENTE LA DISPERSION ET LA DISTRIBUTION DES NANOPARTICULES.	25
FIGURE III. 1. POUDRE HPMC.....	27
LE TENSIOACTIF IONIQUES TAI SONT DES MOLECULES AMPHIPHILES POSSEDANT UNE TETE HYDROPHILE CHARGEE (POSITIVE OU NEGATIVE) ET UNE QUEUE HYDROPHOBE (GENERALEMENT ALIPHATIQUE).	29
FIGURE III. 2. LES TENSIOACTIFS	29
FIGURE III. 3. MÉTHODE DE COULÉE DES SOLVANTS.	32
FIGURE III. 4. APPAREIL D'ULTRASONICATION (BRANSON 2800).	37
FIGURE III. 5. RÉGIONS DU SPECTRE INFRAROUGE [78].....	39
FIGURE III. 6. SPECTROPHOTOMÈTRE	41
FIGURE III. 7. SCHÉMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROPHOTOMÈTRE À DOUBLE FAISCEAU [84]	42
FIGURE III. 8. MICROSCOPE METAVAL À LUMIÈRE INCIDENTE INVERSÉE.....	43
FIGURE III. 9. MICROMÈTRE DIGIT	44

FIGURE IV. 1. FILM DOPÉ PAR LE ZNO BLANC A PH ACIDE.....	47
FIGURE IV. 2. FILM DOPÉ PAR LE ZNO A PH 6.5.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE IV. 3. DISPERSION DES PARTICULES EN MICROSCOPIE METAVAL A (100X) A DIFFERENTS PH.....	49
FIGURE IV. 4. MORPHOLOGIE ÉTOILÉE DE FILM ÉLABORÉ A PH 5 À BASE DE ZNO NOIRE SANS TAI. 50	
FIGURE IV. 5. MORPHOLOGIE ÉTOILÉE DE FILM ÉLABORÉ A PH 5 À BASE DE ZNO AVEC TAI ... 51	
FIGURE IV. 6. EFFET DU PH SUR LES SPECTRES UV VISIBLE D'ÉMISSION DES FILMS.....	54
FIGURE IV. 7. ÉVOLUTION DE T% POUR L'EFFET DE TAI.....	55
FIGURE IV. 8. ÉVOLUTION DE T% À PH 3.....	56
FIGURE IV. 9. ÉVOLUTION DE T% A PH 5.....	57
FIGURE IV. 10. COURBE D'ÉNERGIE DE GAP DE PH3+	59
FIGURE IV. 11. SPECTRE IR DE LA POUDRE ZNO.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE IV. 12. COMPARAISON DES SPECTRE IR DES FILMS AVEC ET SANS TAI	62
FIGURE IV. 13. SPECTRE FTIR DE FILM ZNO + TAI.....	63

Listes des tableaux

TABLEAU I. 1 LES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HPMC	9
TABLEAU III. 1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU ZNO	28
TABLEAU III. 2 PROPRIÉTÉ PHYSIQUE DE L'ÉTHANOL	31
TABLEAU IV. 1. VALEUR D'ÉPQISEUR D'UN FILM.....	52

Listes des symboles

% : Pourcentage

3D : Trois dimensions (structure tridimensionnelle)

Å : Ångström (unité de longueur, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

α ou β : Type de liaison (alpha ou bêta, souvent utilisé pour les liaisons glycosidiques)

atm : Atmosphère (unité de pression)

cm^{-1} : Nombre d'onde (inverse du centimètre, utilisé en spectroscopie IR)

°C : Degrés Celsius (température)

D : Dimension (espace, par exemple 2D, 3D)

E : Énergie

eV : Électron-volt (unité d'énergie)

ϵ : Permittivité ou coefficient d'absorption molaire (selon le contexte)

g : Gramme

ml : millilitre

g/mol : Gramme par mole (masse molaire)

kJ/mol : Kilojoule par mole (énergie molaire)

kg : Kilogramme

λ : Longueur d'onde

m²/g : Mètre carré par gramme (surface spécifique)

n : degré de polymérisation

pKa : Constante de dissociation acide

W·m⁻¹·K⁻¹ : Conductivité thermique (Watt par mètre par Kelvin)

X : Facteur d'agrandissement (grossissement, souvent utilisé en microscopie)

Ω·cm : Résistivité électrique (ohm-centimètre)

~ : Approximativement

Introduction générale

Les matériaux polymères occupent une place centrale dans les innovations technologiques et scientifiques modernes, en raison de leur polyvalence, de leur facilité de mise en forme et de leurs propriétés ajustables. Parmi eux, les biopolymères d'origine naturelle, tels que les polysaccharides, suscitent un intérêt croissant dans un contexte de développement durable, où la biodégradabilité et la biocompatibilité sont des critères essentiels.

La cellulose, polymère naturel abondant et renouvelable, se distingue particulièrement grâce à ses dérivés fonctionnels, dont l'Hydroxypropylméthyle Cellulose (HPMC). Ce polymère semi-synthétique combine les avantages de la cellulose avec une solubilité améliorée et des propriétés filmogènes remarquables, ouvrant la voie à des applications variées, notamment dans les domaines pharmaceutique, alimentaire et des matériaux avancés.

Les films polymériques à base de HPMC représentent un sujet d'étude prometteur, car leur structure et leurs propriétés (mécaniques, optiques, barrière) peuvent être modulées par des additifs ou des traitements spécifiques. L'incorporation de nanoparticules, telles que l'oxyde de zinc (ZnO), permet d'amplifier ces propriétés tout en conférant des fonctionnalités supplémentaires (activité antibactérienne, résistance aux UV, conductivité thermique). Cependant, l'interaction entre la matrice polymère, les nanorenforts et le milieu environnant – en particulier le pH – reste un paramètre critique à explorer, car il influence directement la stabilité, la morphologie et les performances finales des films.

Dans ce contexte, ce mémoire vise à étudier les films minces à base de HPMC dopés au ZnO, en analysant l'impact de variations de pH sur leurs propriétés structurales et fonctionnelles. Cette étude s'inscrit dans une démarche

pluridisciplinaire, associant la science des polymères, la nanotechnologie et la chimie des matériaux

Ce mémoire s'articule autour de **quatre chapitres complémentaires**.

Les **deux premiers chapitres** sont dédiés à une **revue bibliographique approfondie**, mettant en lumière l'intérêt croissant porté aux **dérivés cellulosiques** et, plus particulièrement, aux **films à base de biopolymères** renforcés par l'incorporation de **nanoparticules**, en raison de leurs applications variées dans les domaines scientifiques et technologiques.

Le **troisième chapitre**, intitulé « *Matériels et méthodes* », présente les différentes substances impliquées dans l'élaboration des films, tout en détaillant les protocoles expérimentaux adoptés ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés des matériaux étudiés.

Enfin, le **quatrième chapitre**, « *Résultats et discussion* », est consacré à l'analyse et à l'interprétation des résultats obtenus, mettant en évidence les effets des paramètres de formulation sur la structure et les propriétés des films. Le mémoire se conclut par une **synthèse générale** accompagnée de **perspectives** pour de futurs travaux.

Chapitre I :

Généralité sur les polymères et les films polymères

Chapitre I : Généralité sur les polymères et les films polymérique

I.1. Introduction

Les bioplastiques issus de biopolymères offrent une solution prometteuse pour remplacer les plastiques conventionnels dérivés du pétrole, grâce au développement de composites innovants. Ce chapitre introductif, axé sur une revue bibliographique, a pour objectif d'établir les fondements théoriques nécessaires à la compréhension du sujet. Nous y explorerons d'abord les concepts clés des polymères et des polysaccharides, en nous focalisant sur les dérivés cellulosiques. Ensuite, nous analyserons les films bio-composites, avec un intérêt particulier pour leurs formes nanostructurées.

I.2. Polymère

Un polymère est une macromolécule formée par la répétition d'unités structurales (monomères), liées entre elles par des liaisons covalentes. Ces macromolécules peuvent être soit synthétisées artificiellement (polymères synthétiques comme le polyéthylène), soit d'origine naturelle (ex. : cellulose, protéines). Leur structure et leurs propriétés dépendent de la nature des monomères et du mode d'assemblage.

Les polymères peuvent être classés selon différents critères : leur origine, leur domaine d'application, ou encore leurs propriétés thermomécaniques.

I.2.1. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés en trois types selon leur origine

I.2.1.1. Les polymères naturels

Les polymères naturels comme l'amidon, la chitine ou la cellulose sont des macromolécules qui jouent un rôle primordial dans la structure cellulaire. Ils sont présents autour de nous dans la nature et dans notre quotidien (élastomères, peintures, isolants, colles, aliments...). Ces substances naturelles inspirent des innovations de matériaux durables [1].

I.2.1.2. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont les polymères créés par l'Homme. Ils sont obtenus par polymérisation de monomères, eux-mêmes généralement issus de l'industrie du pétrole [2].

Ils sont essentiels dans de nombreuses industries grâce à leur polyvalence et leur capacité à être produits en grandes quantités.

I.2.1.3. Les polymères artificiels ou semi synthétique

Les polymères semi-synthétiques sont des matériaux d'origine naturelle qui ont été modifiés pour améliorer leurs capacités et augmenter leur adaptabilité. Ils combinent les avantages naturels avec des modifications manuelles [3].

I.3. Les bio polymères et la biodégradabilité

Les biopolymères représentent une solution durable face à la pollution plastique générée par les polymères issus de la pétrochimie, qui dominent à hauteur de 80 % la production mondiale des matériaux polymères [4].

Contrairement aux plastiques classiques, les biopolymères sont issus de ressources renouvelables, principalement végétales, ce qui permet de réduire la

dépendance aux ressources fossiles et les émissions de gaz à effet de serre associées à leur extraction et transformation.

De plus, ces matériaux sont souvent biodégradables, ce qui signifie qu'ils peuvent être décomposés par des micro-organismes en composés non toxiques, limitant ainsi l'accumulation des déchets plastiques dans l'environnement [5].

Le terme « biodégradable » se dit d'une substance qui peut, sous l'**action de micro-organismes** vivants dans le **milieu naturel** (bactéries, champignons, algues), se décomposer en résidus divers tels que l'eau, le dioxyde de carbone CO_2 , le méthane CH_4 , les sels minéraux et une **nouvelle biomasse** non toxique [6].

Les polymères biodégradables sont rangés en deux catégories : polymères issus de ressources fossiles comme le poly (alcool vinylique (PVA), la polycaprolactone (PCL) ou encore le poly (butylène (PBS), et les polymères issus de ressources renouvelables (polysaccharides, protéines, polymères d'origine bactérienne) ; Ces derniers répondent parfaitement aux préoccupations environnementales actuelles et ont fait l'objet de nombreux développements ces dernières années. C'est le cas de la famille des polysaccharides qui comprend entre autres l'amidon, la chitine, les lignines et **la cellulose** [7].

I.3.1. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules glucidiques formées par la condensation de nombreuses unités de monosaccharides, liées entre elles par des liaisons glycosidiques. Ils représentent une classe majeure de biopolymères naturels et jouent un rôle fondamental dans la vie et les écosystèmes.

Leur importance est largement documentée dans la littérature scientifique, qui souligne leur diversité fonctionnelle et leurs multiples applications biologiques, médicales et industrielles.

Leur structure chimique varie considérablement selon le type, la position et la configuration des monosaccharides, ainsi que selon la nature des liaisons (α ou β), ce qui leur confère une large diversité de formes, allant de chaînes linéaires simples à des structures hautement ramifiées. Ces variations influencent fortement leurs propriétés physico-chimiques, comme la solubilité, la viscosité, et la biodégradabilité [8].

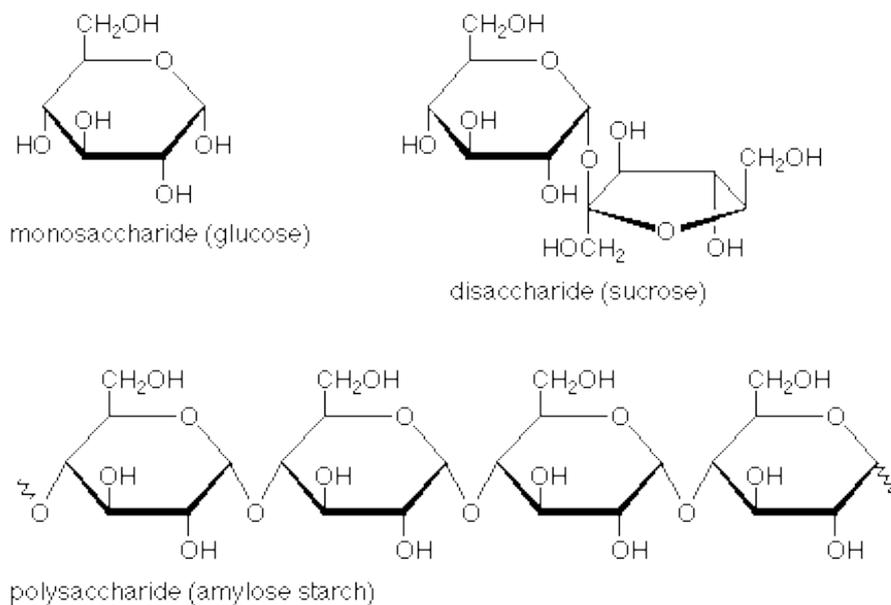


Figure I. 1. La polycondensation de polysaccharide

Sur le plan fonctionnel, ils remplissent des rôles biologiques essentiels tels que le stockage de l'énergie (amidon, glycogène), le soutien structural (cellulose, chitine), ou la signalisation cellulaire. Leur biodégradabilité, leur biocompatibilité

et leur abondance naturelle font également des polysaccharides des matériaux de choix dans les domaines pharmaceutique, biomédical, agroalimentaire et cosmétique.

Par exemple, ils sont utilisés comme excipients, agents de gélification, matrices pour la libération contrôlée de médicaments, ou encore supports pour l'ingénierie tissulaire [9].

I.3.2. La cellulose

La cellulose est le polymère organique naturel le plus abondant sur Terre représentant environ 33 % de la matière sèche végétale [10]. Constituant un composant structurel essentiel des parois cellulaires des plantes. Principalement extrait du bois, du coton et d'autres fibres végétales.

Chimiquement, elle est formée de résidus de D-glucopyranose liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glycosidiques, formant une chaîne linéaire rigide. Cette structure linéaire favorise l'établissement de liaisons hydrogène inter- et intra-chaînes, conférant à la cellulose une organisation cristalline et une résistance notable à l'hydrolyse chimique et enzymatique, la rendant insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques [11].

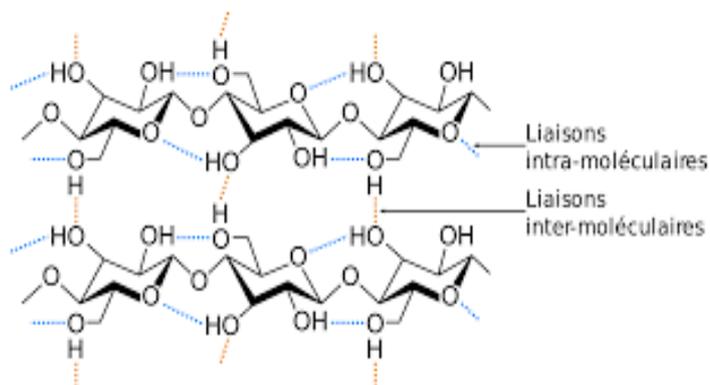


Figure I. 2. Représentation des liaisons hydrogène dans la molécule de cellulose

La structure cristalline de la cellulose, notamment dans sa forme I β , confère une grande stabilité mécanique et une résistance à la dégradation enzymatique. Cependant, sa faible solubilité dans l'eau et la plupart des solvants organiques limite certaines de ses applications directes. Pour surmonter ces limitations, la cellulose est souvent transformée en dérivés plus solubles et fonctionnels [12].

I.3.2.1. Les dérivés de la cellulose

Les dérivés de la cellulose sont obtenus par modification chimique des groupes hydroxyles -OH de la molécule native, qui les rend variée en propriété et utiles dans de nombreux domaines industriels. Ils se classent principalement en deux catégories : [13]

➤ **Esters de cellulose**

Les esters de cellulose sont obtenus par substitution des groupes hydroxyle par des groupes ester avec des acides, des anhydrides d'acide ou des chlorures d'acide, ce qui modifie leur solubilité et leurs propriétés mécaniques. Parmi eux :

Acétate de Cellulose : obtenue par substitution par des groupes acétyle (réaction avec l'anhydride acétique).

Nitrate de Cellulose : Obtenue par nitration avec un mélange sulfonitrique.

➤ **Éthers de cellulose**

Les éthers de cellulose sont des polymères hydrosolubles résultent de la substitution partielle ou total des groupes hydroxyles par des groupes **alkyles** ou **hydroxy-alkyles**. Ils ont une valeur particulière dans les applications pharmaceutique grâce à leur propriété importante notamment leur stabilité chimique et photochimique et température de transition vitreuse élevée, une

solubilité, une cristallinité limitée, une capacité de liaison hydrogène et une faible toxicité. [14] Les principaux types d'éthers de cellulose comprennent :

- **La Méthylcellulose (MC)**
- **La Carboxyméthylcellulose (CMC)**
- **L'Hydroxyéthylcellulose (HEC)**
- **L'Hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)**
- **L'Éthylcellulose (EC)**
- **L'Hydroxypropylméthylecellulose (HPMC)**
- **La Cyanoéthylcellulose (CEC)**

1.3.2.1.1. L'hydroxypropylméthyle cellulose (HPMC)

L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), également connue sous le nom d'hypermellose ou E464, est un éther de cellulose semi-synthétique inerte et viscoélastique, largement utilisé comme émulsifiant, épaississant, agent filmogène, ou lubrifiant dans les domaines pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, et de la construction [15].

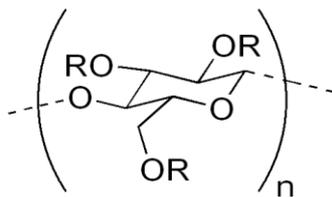


Figure I. 3. Structure moléculaire de l'HPMC .

1.3.2.1.1.1. Propriétés physico-chimiques de HPMC

La variabilité dans le degré et le motif de substitution des groupes hydroxypropyles sur la chaîne polymérique influence fortement les propriétés physico-chimiques de HPMC. Ces propriétés incluent les interactions avec l'eau, les caractéristiques de surface, et la solubilité, qui sont cruciales pour ses applications industrielles. [16]

Comportement thermique et rhéologique

L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) est un polymère hydrosoluble présentant une gélification thermique réversible. En solution aqueuse, elle forme un gel à chaud, typiquement entre 60 °C et 85 °C, selon le degré de substitution et la viscosité du grade utilisé [17] [18]. Cette propriété est due à la déshydratation des chaînes polymériques et à l'association hydrophobe à haute température [19].

Sur le plan rhéologique, l'HPMC présente un comportement pseudoplastique, caractérisé par une diminution de la viscosité sous cisaillement croissant, ce qui facilite son traitement et son application par extrusion, injection ou étalement [20]. Sa viscosité est influencée par la concentration, la température et la masse molaire du polymère [21].

Influence de pH du milieu

l'HPMC conserve une bonne stabilité de viscosité dans une large gamme de pH (3 à 11), ce qui renforce son intérêt pour des formulations acides ou basiques sans risque de précipitation ni de dégradation structurelle. ce qui en fait un excipient polyvalent pour diverses formulations [22]

Les propriétés physico-chimiques majeure du HPMC sont englobé dans le tableau suivant **tableau I.1**

Tableau I. 1 Les principales propriétés physico-chimiques de l'HPMC

Propriétés	
Synonymes	L'hypromellose , HPMC, E464
Formule moléculaire	$C_{56}H_{108}O_{30}$
Masse moléculaire	~ 10 000 – 1 500 000 g/mol selon les grades [23]
Apparence	Poudre blanche à crème, inodore non toxique.
Solubilité	Soluble dans l'eau froide et solvants polaires ; insoluble dans l'eau chaude [24].
pH	Stable dans une large plage de pH (3 à 11)
Température de gélification	60 – 85 °C selon le degré de substitution (DS) et la masse moléculaire

1.3.2.1.1.2. Les applications de HPMC

L'HydroxypropylméthylCellulose (HPMC) est un polymère aux multiples applications pharmaceutiques, notamment dans la fabrication de comprimés, de films orodispersibles et de systèmes de libération contrôlée. Grâce à ses propriétés mucoadhésives et sa bonne solubilité, il améliore la biodisponibilité des médicaments [25] . De plus, sa compatibilité avec les techniques d'impression 3D permet la conception de formes posologiques personnalisées et innovantes [26].

1.3.2.1.1.3. Application de film HPMC

Les films à base de HPMC sont généralement fins, transparents, et présentent un pH neutre, ce qui les rend adaptés à des applications en contact avec les muqueuses, notamment dans le domaine pharmaceutique [27].

Les films HPMC sont aussi utilisés dans des applications optiques et de détection, notamment sous forme de films photoniques sensibles à l'humidité, capables de changer de couleur en fonction de la teneur en vapeur d'eau, ce qui ouvre des perspectives dans la lutte contre la contrefaçon .

I.4. Les films polymères

Le concept de film mince n'est pas récent ; il a été initialement développé à la fin des années 1970 afin de pallier les difficultés de déglutition associées aux comprimés et capsules [28]. Généralement, les films minces désignent des couches polymériques flexibles dont l'épaisseur varie de l'ordre du nanomètre au micromètre [29]

I.4.1. Intérêts des films organiques

Les films organiques, notamment les films polymériques minces, occupent une place prépondérante dans les avancées scientifiques et technologiques contemporaines. Leur intérêt s'étend bien au-delà de la simple couche matérielle, touchant à des domaines variés tels que la physique, la chimie, la biologie, ainsi que les applications industrielles et biomédicales.

Chapitre II :

Nanocomposites à matrice polymère

Chapitre II : Nano-composites à matrice polymère

II.1. Les matériaux composites

Les composites sont des combinaisons de deux ou plusieurs éléments distincts, dont les caractéristiques surpassent celles des matériaux pris individuellement. En général, un matériau composite se compose d'une phase continue, nommée matrice, et d'une phase dispersée, désignée comme renfort. La synergie entre ces phases confère au matériau final des caractéristiques supérieures, telles qu'une résistance accrue, une légèreté ou une meilleure durabilité [30].

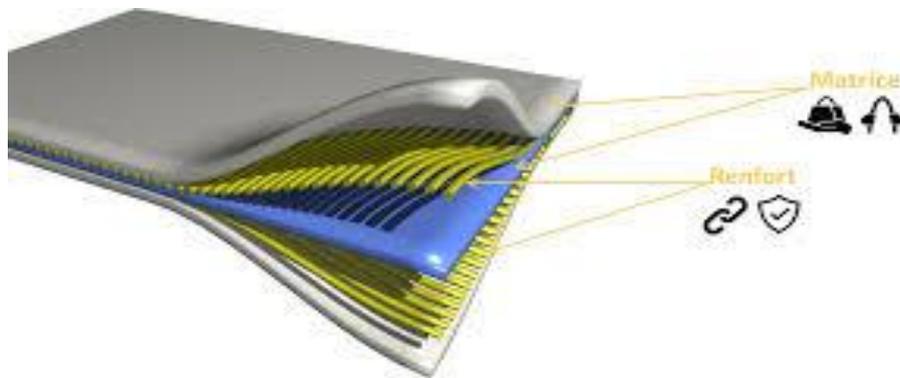


Figure II. 1. Illustration d'un matériau composite

II.1.1. La matrice

La matrice est essentielle pour garantir l'homogénéité du matériau composite, pour transmettre les forces aux éléments de renforcement et pour préserver ceux-ci des impacts externes. Elle peut être composée de polymère, de métal ou de céramique, chaque matériau offrant des caractéristiques spécifiques adaptées à diverses applications [30].

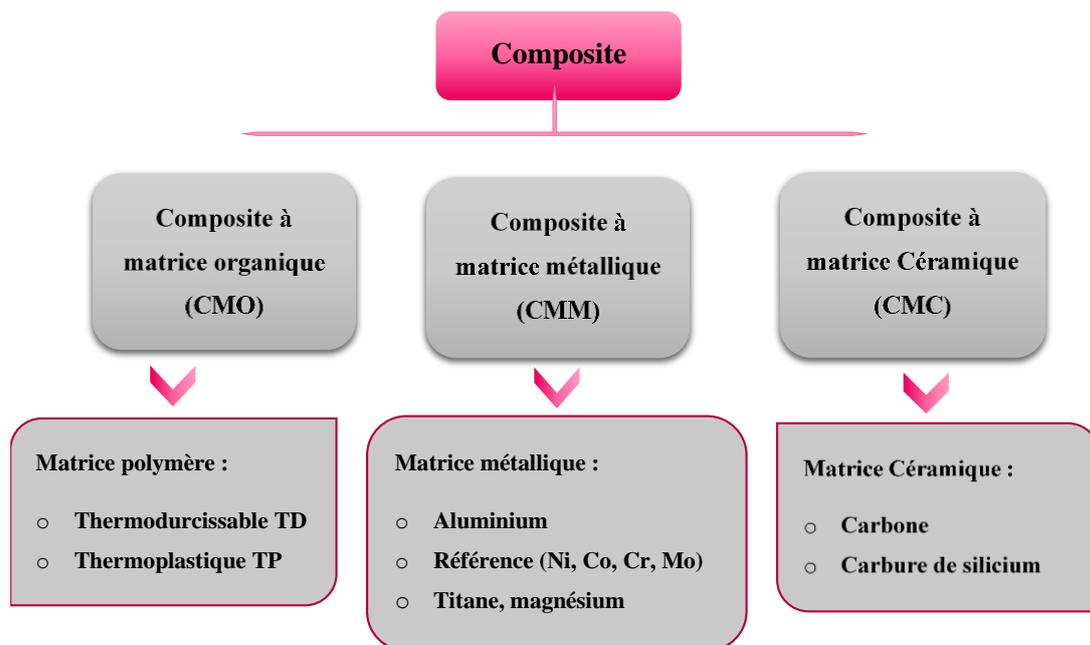


Figure II. 2. Les trois grandes familles de matrices [31]

II.1.2. Les composites à matrices polymère ou organique (CMO)

Les matrices polymères se divisent principalement en deux grandes familles : *les thermoplastiques* et *les résines thermodurcissables*, ces dernières formant des réseaux tridimensionnels. Contrairement aux thermoplastiques, les résines thermodurcissables ne subissent leur polymérisation qu’après avoir été mises en forme de manière définitive. Leur principal atout réside dans leur faible viscosité avant le façonnage, ainsi que dans leur excellente résistance aux hautes températures. En revanche, les thermoplastiques offrent généralement une meilleure résistance aux chocs. Néanmoins, certaines résines thermodurcissables spécifiques, comme les époxydes modifiés par des élastomères peuvent présenter une fois mises en forme des performances en résistance aux impacts comparables à celles des poly sulfones thermoplastiques. Par ailleurs, la ténacité des matrices thermoplastiques peut atteindre des niveaux proches de ceux des alliages d’aluminium.

L'intégration des thermoplastiques dans les composites est relativement récente, principalement en raison de leur viscosité élevée à l'état fondu et de leur résistance thermique inférieure à celle des résines thermodurcissables.

Jusqu'à présent, ces thermoplastiques étaient surtout utilisés avec des renforts en fibres courtes, façonnés par injection. Cependant, des procédés innovants permettent désormais de fabriquer des composites renforcés par des fibres longues, en recourant à des techniques de formage de plaques similaires à celles employées dans le travail des métaux [32].

II.2. Nanocomposites

Les nanocomposites représentent une classe innovante de matériaux composites où au moins l'un des composants possède une échelle dimensionnelle nanométrique. Dans ces systèmes, la matrice polymère ou minérale reste macroscopique, tandis que les charges de renforcement (nanoparticules, nanofibres, nanotubes, etc...) présentent des tailles inférieures à 100 nm.

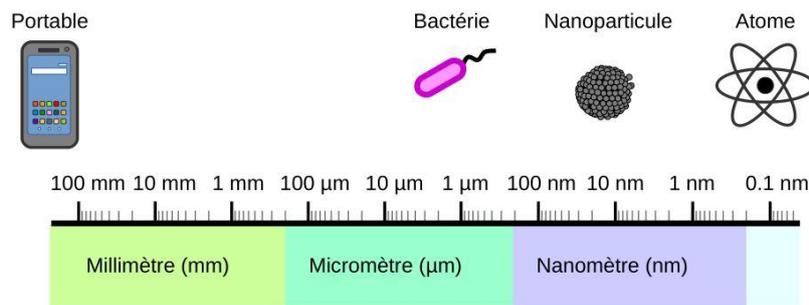


Figure II. 3. Echelle relative des particules

L'intérêt majeur de ces matériaux réside dans le rapport surface/volume exceptionnel de leurs nano-renforts, permettant d'influer significativement sur les propriétés macroscopiques avec de faibles quantités ajoutées (de 0,5 à 5 % en volume).

Par exemple, l'incorporation de nanotubes de carbone améliore notablement la conductivité électrique et thermique du composite. Contrairement aux micros composites, qui nécessitent des charges volumiques élevées (de 40 à 60 %) pour atteindre des performances mécaniques comparables ; les nanocomposites tirent partie de la surface spécifique accrue des nanoparticules.

Cette caractéristique optimise les interactions matrice-renfort, réduisant ainsi la quantité de matière nécessaire tout en améliorant les propriétés finales (résistance, légèreté, durabilité). Ces avantages expliquent leur adoption croissante dans des secteurs exigeants comme l'aéronautique ou l'électronique [33].

II.2.1. Classification des nanocomposites suivant la matrice

La classification traditionnelle des composites basée sur la nature de la matrice peut être appliquée, en suivant l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les composites organiques ne sont utilisables que dans une gamme limitée de températures allant jusqu'à 200 à 300 °C, tandis que d'autres types de composites peuvent être employés à des températures atteignant 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, il est probable que les composites à matrice polymère soient les plus avancés en raison de leur valeur commerciale et de la compétence dans plusieurs procédés de fabrication (coût et expertise) liés aux polymères nano. Les méthodes de production des composites à matrice métallique sont basées sur la métallurgie des poudres. On désigne également les composites à matrice métallique sous le terme de MMCs, pour Metal Matrix Composites [34].

II.2.2. Les renfort nanométrique

Les renforts dans les composites sont qualifiés de nanocharges lorsque l'une de leurs dimensions morphologiques est inférieure à 100 nm. Également appelés renforts nanométriques ou fillers nanométriques. Ils se distinguent selon leur forme géométrique en nanoparticules, nanotubes, nanofibres ou nano-feuillets [35].

II.3. Les nano-objets

On peut les classer selon leur morphologie comme suivant :

- **Nanoparticules (0D)** : Particules de forme sphérique, comme les nanoparticules de silice et d'oxyde de titane, employées pour renforcer la durabilité mécanique, la stabilité thermique et les caractéristiques optiques [35].
- **Nanotubes et nanofibres (1D)** : Ces structures en forme de cylindre, à l'instar des nanotubes de carbone, possèdent une remarquable résistance mécanique et une conductivité électrique élevée [35].
- **Nanofeuillets (2D)** : Des couches minces, à l'instar des argiles exfoliées ou du graphène, qui sont employées pour optimiser les caractéristiques de barrière, la rigidité et la stabilité thermique [36].

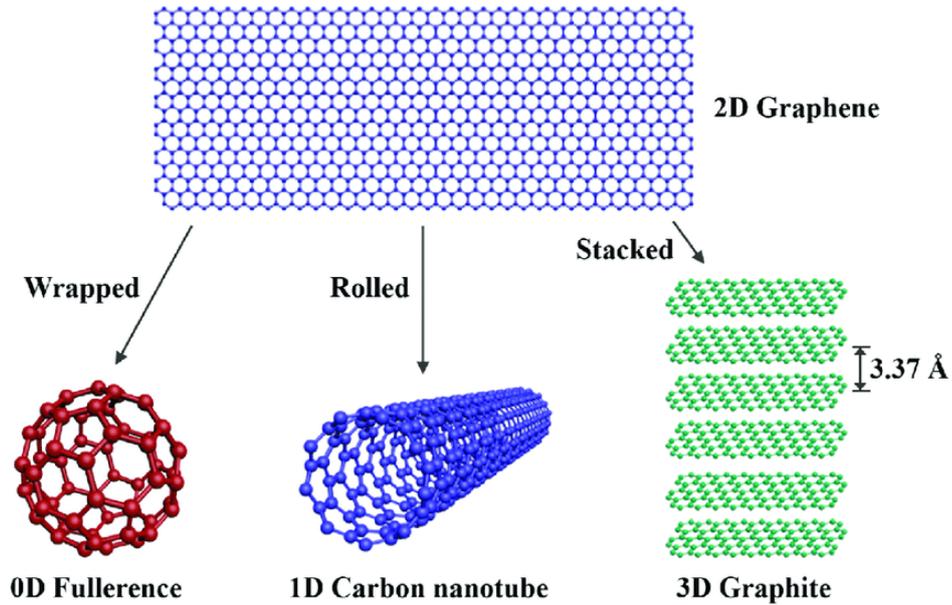


Figure II. 4. Les nano-renforts à différentes dimensions

II.3.1. Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des entités de très petite taille dont la présence est relativement courante dans l'environnement. Elles peuvent provenir de sources variées notamment des sources naturelles, telles que les incendies de forêt ou les éruptions volcaniques, des sources accidentelles comme les feux de bois, les gaz d'échappement des véhicules ou encore le freinage mécanique et des sources industrielles issues de la fabrication intentionnelle de nanoparticules par l'homme à des fins technologiques ou industriels [37].

Nanotechnology

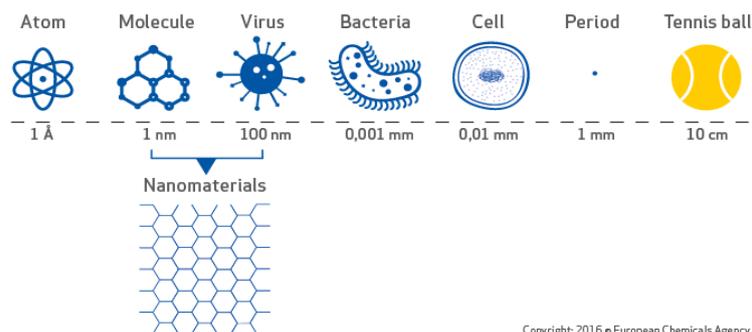


Figure II. 5. Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [38]

II.3.2. Les nanoparticules de ZnO

Pendant longtemps, les principales applications de l'oxyde de zinc concernaient principalement les secteurs de l'industrie chimique et pharmaceutique. Aujourd'hui, l'essor de la recherche en optoélectronique a ravivé l'intérêt pour ce matériau, en raison de ses nombreuses propriétés remarquables : haute conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique modérée, élevée résistivité électrique, et faible hygroscopicité (faible absorption de l'eau).

Il convient également de souligner qu'à l'état pigmentaire, le ZnO possède une forte capacité à diffuser et absorber les rayonnements ultraviolets, ce qui en fait un excellent matériau pour des applications de protection contre l'UV [39].

II.3.3. Propriété de ZnO

II.3.3.1. Propriété structurale

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise dans une structure hexagonale compacte de type würtzite [40] [41] , illustrée à la **Figure II.6.**

Dans cette configuration, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre. Cependant, l'atome de zinc n'est pas situé exactement au centre du tétraèdre : il est légèrement décalé de 0,11 Å. Cette disposition montre que les molécules d'oxyde conservent en partie leur individualité, ce qui s'écarte du comportement attendu d'un cristal purement ionique. Ce phénomène s'explique par le caractère partiellement covalent (homopolaire) des liaisons Zn–O [42].

Les rayons ioniques du cation zinc et de l'anion oxygène, présentés dans le tableau 1, révèlent que la structure du cristal est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent qu'environ 40 % du volume total du cristal ; laissant des cavités libres d'un rayon de 0,95 Å [43].

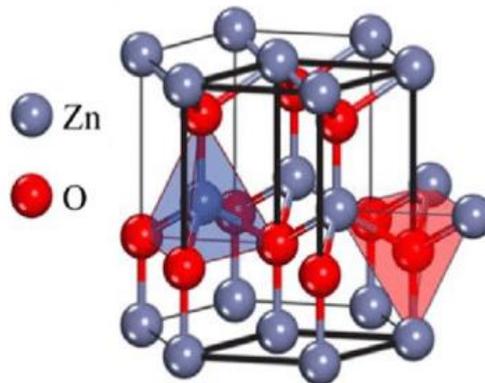


Figure II. 6. Structure cristallographique du ZnO [42]

Dans certaines conditions, ces espaces peuvent accueillir des atomes de zinc en excès, se positionnant alors dans des sites interstitiels. Cette particularité structurelle est à l'origine de plusieurs propriétés spécifiques de l'oxyde de zinc, telles que sa semi-conductivité, sa photoconductivité, sa luminescence, ainsi que ses propriétés catalytiques et chimiques [43].

II.3.3.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur appartenant au groupe II-VI. Caractérisé par une large bande interdite d'environ 3,3 eV. Cette propriété le classe parmi les semi-conducteurs à large gap [44]. Toutefois, la valeur exacte de cette bande interdite peut légèrement varier selon les conditions de synthèse et le niveau de dopage, se situant généralement entre 3,30 et 3,39 eV [45]. [46]

Les propriétés électroniques du ZnO peuvent être significativement modifiées par dopage :

- Par déviation de la stœchiométrie ZnO, notamment par l'introduction d'atomes de zinc supplémentaires en sites interstitiels ou par la création de lacunes d'oxygène. Ces défauts agissent comme des centres donneurs, fournissant des électrons libres [43] .
- Par substitution d'atomes dans le réseau cristallin, en remplaçant le zinc ou l'oxygène par des éléments de valence différente, tels que les éléments du groupe III (**Al**, **Ga**) ou des halogènes comme F^- ou Cl^- . par exemple ; le dopage au ZnO avec de l'aluminium diminue la concentration de zinc interstitiel, ce qui limite l'oxydation du Zn et donc ralentit l'adsorption d'oxygène à la surface [47] .

Cette dernière propriété est particulièrement importante, car l'adsorption d'oxygène constitue un facteur limitant majeur dans l'utilisation du ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, le dopage conduit essentiellement à une semi-conductivité de type n, caractérisée par des porteurs majoritaires électroniques. Des niveaux de dopage très élevés, pouvant atteindre 10^2 atomes/cm³, sont réalisables, ce qui permet d'obtenir des résistivités très faibles, de l'ordre de 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$ [48].

II.3.3.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau optiquement transparent, avec un indice de réfraction de l'ordre de 2 à l'état massif [49]. Lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince, son indice de réfraction ainsi que son coefficient d'absorption dépendent fortement des conditions de fabrication. Selon la littérature, l'indice de réfraction dans ce cas varie entre 1,90 et 2,20 [50] [51].

Une meilleure stœchiométrie du ZnO entraîne une réduction du coefficient d'absorption et une augmentation de la largeur de la bande interdite [46] [45].

Dopé de manière contrôlée, l'oxyde de zinc appartient à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO, Transparent Conductive Oxide). Lorsqu'il est faiblement dopé, il peut également être utilisé en luminescence.

Exposé à un rayonnement lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou à un bombardement électronique, le ZnO émet des photons, un phénomène connu sous le nom de luminescence. Cette émission dépend fortement des conditions de synthèse et des traitements postérieurs. Elle peut apparaître dans différentes régions du spectre, allant de l'ultraviolet proche (vers 350 nm) jusqu'au visible, notamment autour de 550 nm, correspondant à une lumière verte.

Dans les couches minces stœchiométriques, la luminescence dans le domaine visible est attribuée à la présence de défauts cristallins, notamment les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Ces défauts induisent des transitions électroniques à partir de niveaux profonds.

D'ailleurs, l'analyse de la photoluminescence dans la région du visible constitue un outil pertinent pour évaluer la pureté et la qualité cristalline des couches minces de ZnO [52] [53].

II.3.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'un matériau à agir comme catalyseur dans un système donné dépend étroitement de sa nature chimique et de ses caractéristiques de surface. Dans le cas de l'oxyde de zinc (ZnO), son efficacité catalytique est fortement influencée par les conditions de synthèse, notamment par le degré de perfection cristalline et par la présence de défauts structuraux tels que les lacunes et les atomes interstitiels, liés à ses propriétés semi-conductrices [54].

Le ZnO est largement utilisé comme piège et capteur chimique pour divers gaz, notamment H₂S, CO₂, H₂ et CH₄ [55]. En milieu aqueux, sous forme de suspension, il agit également comme catalyseur photochimique pour plusieurs réactions : l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, ou encore la synthèse du peroxyde d'hydrogène [56] [57].

Par ailleurs, les couches minces de ZnO ont été utilisées pour catalyser des réactions telles que le dépôt de cuivre [58].

Des recherches portent sur le développement de nouvelles formes de ZnO à fort potentiel catalytique et sensoriel. Un matériau poreux innovant a ainsi été synthétisé à basse température, au sein d'un réacteur à cavitation acoustique, à partir de Zn (OH)₂. Ce procédé repose sur l'activation ultrasonique en milieu aqueux, déclenchant une réaction entre NH₃ et Zn (OH)₂ [59].

II.3.4. Les applications de ZnO

En raison de leur non-toxicité, les nanoparticules de ZnO sont récemment devenues des photocatalyseurs remarquables pour la dégradation de nombreux polluants organiques émergents. Par ailleurs, le ZnO suscite un intérêt croissant en tant que matière première dans les industries pharmaceutique et cosmétique, en tant que pigment dans les secteurs de la peinture, du béton et du caoutchouc, ainsi que comme filtre UV dans les produits cosmétiques, l'industrie textile, et les domaines médical et biologique, entre autres (fig.7) [60]

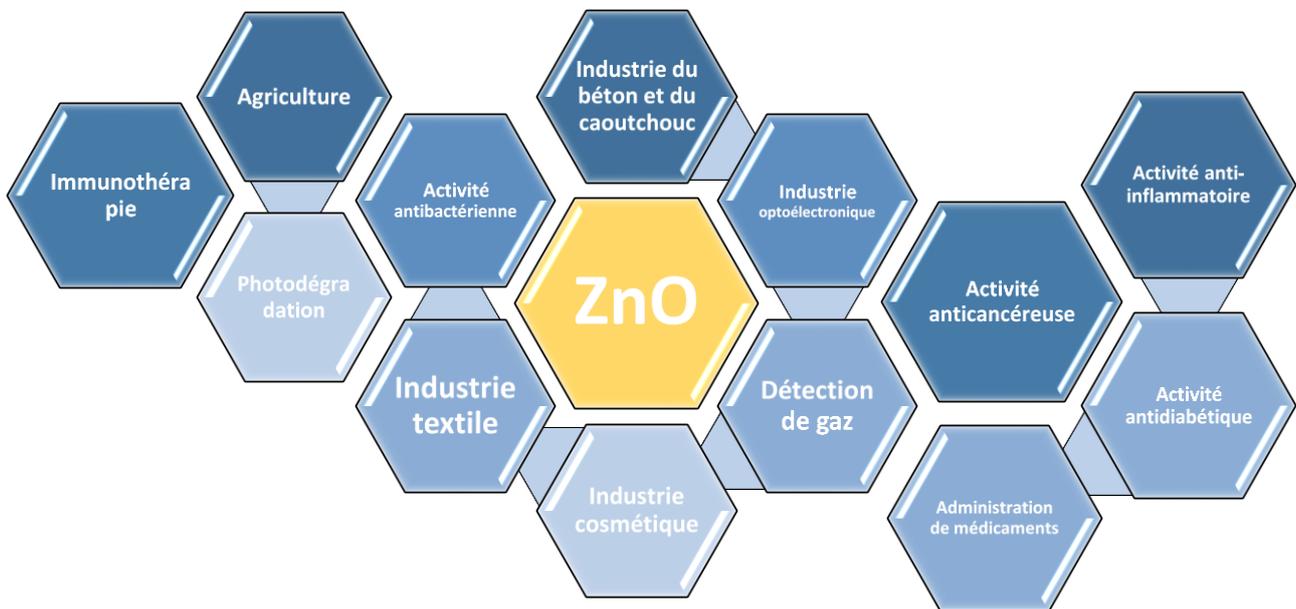


Figure II. 7. Les domaines d'application des NPs de ZnO [60]

II.3.5. L'intérêt d'incorporer les nano-objets dans les polymères

L'intégration des nano-objets dans les polymères peut significativement modifier leurs propriétés, telles que la résistance mécanique, la flexibilité ou la rigidité, ainsi que leurs caractéristiques thermiques, électriques et magnétiques.

Grâce à leur faible coût au kg et à un procédé de fabrication peu modifié, les nanocomposites offrent des améliorations notables des propriétés des matériaux, tout en maintenant un coût global proche de celui du matériau de base.

La petite taille des renforts rend les nanocomposites particulièrement intéressants pour de nombreuses applications où la transparence, l'aspect de surface ou la tenue thermique du matériau sont essentiels comme c'est le cas en optoélectronique ou dans l'emballage alimentaire [61].

Par ailleurs, l'utilisation de nanocharges permet d'obtenir un bon compromis entre légèreté et performance. En effet, la grande surface spécifique des nanocharges permet d'atteindre un meilleur rapport poids/performance que les matériaux composites classiques.

II.3.6. Etat de dispersion /distribution

La dispersion et la distribution des nanoparticules sont des paramètres essentiels dans l'étude des nanomatériaux. La dispersion fait référence au degré d'agglomération des renforts, tandis que la distribution indique leur répartition spatiale ou leur homogénéité dans l'échantillon [61].

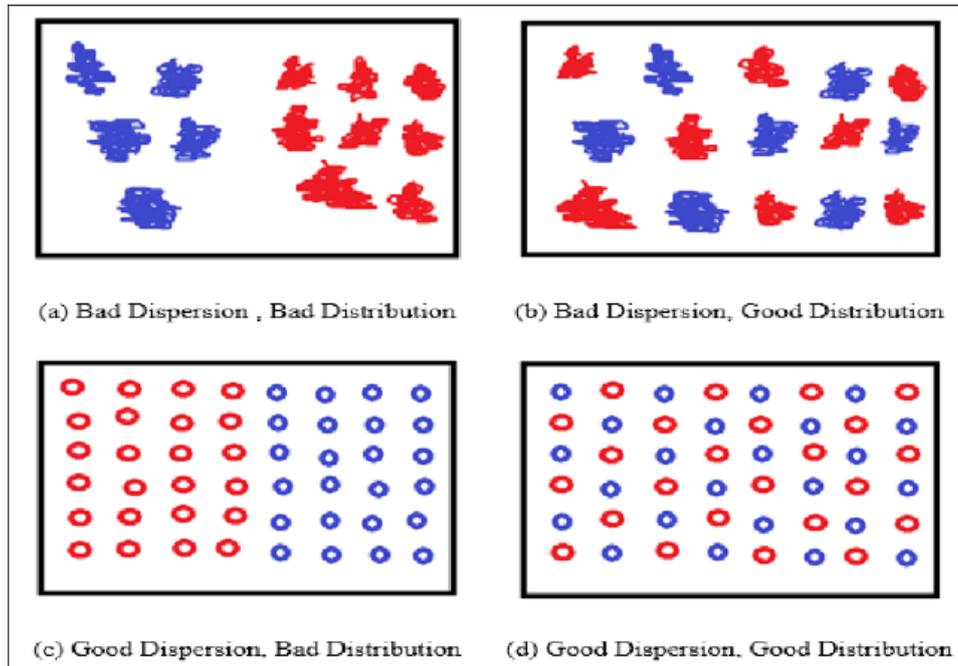


Figure II. 8. Schéma qui représente la dispersion et la distribution des nanoparticules.

II.3.6.1. État de dispersion

Les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent largement de la manière dont les renforts sont dispersés dans la matrice. Ainsi, le contrôle de la dispersion ainsi que sa caractérisation jouent un rôle clé dans la compréhension des performances finales du matériau [61].

Toutefois, il est souvent difficile d'obtenir une dispersion parfaitement homogène des renforts dans certains domaines. Le phénomène d'agglomération devient d'autant plus marqué que la taille des particules est réduite.

Prenons l'exemple d'une particule sphérique : plus son rayon est petit, plus sa surface spécifique **Sspe** augmente.

Cette surface spécifique, qui correspond au rapport entre la surface totale de la particule (y compris sa rugosité et porosité) et sa masse, s'exprime en m²/g [61].

$$S_{spe} = 3 \rho r \quad (\text{Eq 1})$$

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

D'après cette étude, une faible surface spécifique implique une augmentation de l'énergie nécessaire pour assurer la dispersion des particules

Par ailleurs, Yasser Zare a démontré par modélisation numérique que l'agglomération ou l'agrégation des nanoparticules réduit la surface efficace disponible pour interagir avec la matrice. Cette réduction entraîne une baisse des performances mécaniques du matériau [61].

Ces résultats ont été confirmés par des études expérimentales : plus les renforts sont agglomérés, moins le matériau présentera d'interfaces efficaces entre la matrice et les particules, ce qui limite le renforcement attendu du composite [61]

Chapitre III :

Matière première, matériels et méthode

Chapitre III : Matière première, matériels et méthode

III. matériel et méthode de caractérisation

III.1. Matériaux de base

III.1.1. Choix de la matrice utilisée

Le matériau polymère utilisé dans la fabrication des films composites est :

Hydroxypropylméthyle cellulose HPMC . Ce polymère appartient à la famille des éthers de cellulose d'origine naturelle, biodégradable et non toxique.

Dans ce travail, l'Hydroxypropylméthyle Cellulose (HPMC) a été utilisé pour sa capacité à former des films transparents et homogènes, sa bonne compatibilité avec les nanoparticules de ZnO, ainsi que sa solubilité dans l'eau et l'éthanol, ce qui facilite sa manipulation et sa dispersion.



Figure III. 1. Poudre HPMC

III.1.2. L'agent de renforcement

Le film constitué de HPMC sera renforcé par l'ajout de particules de ZnO, dont les propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III. 1 Propriétés physico-chimiques du ZnO

Propriétés	
• Apparence	Poudre blanche à jaune clair
• Conductivité électrique	Semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 3,3 eV
• Densité	Environ 5,61 g/cm ³
• Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts
• Température de fusion	Environ 1975 °C
• Constante diélectrique	8,5 à température ambiante
• Dureté (échelle de Mohs)	4,5–5
• Structure cristalline	Wurtzite (hexagonale)
• Stabilité chimique	Stable à température ambiante, peut se décomposer sous forte UV

III.1.3. Agent tensioactif

Le tensioactif ioniques TAI sont des molécules amphiphiles possédant une tête hydrophile chargée (positive ou négative) et une queue hydrophobe (généralement aliphatique). **Figure III. 2**

Son ajout devrait permettre d'améliorer la dispersion des nanoparticules de ZnO dans la matrice polymère (HPMC), en réduisant la tension interfaciale entre les phases aqueuses et solides. Grâce à ces charges , empêchant leur agglomération. Cela favoriserait la formation de films minces homogènes et devrait ainsi améliorer la répartition des nanoparticules au sein du polymère.

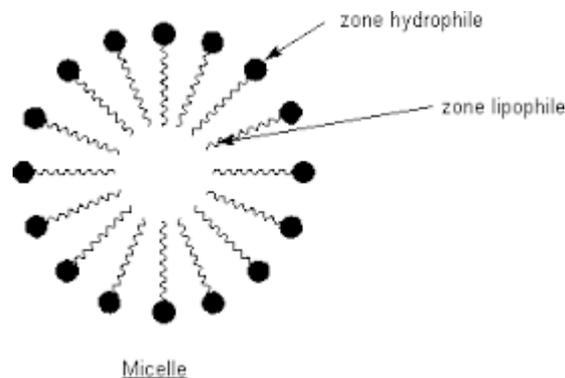


Figure III. 3. Les tensioactifs

III.1.4. Solvant

Un solvant pour polymères filmogènes est un liquide, généralement organique et volatil, dont la fonction principale est de dissoudre ou de diluer les polymères solides ou à haute viscosité afin de former une solution homogène. Cette solution permet la mise en forme du polymère sous forme de film continu et adhérent après évaporation du solvant.

Le solvant doit posséder une bonne capacité de dissolution (solvabilité) vis-à-vis du polymère filmogène, condition essentielle pour éviter la précipitation ou la

turbidité, et doit également permettre un séchage rapide pour assurer la formation d'un film uniforme et fonctionnel [62].

Dans le cadre de cette étude, le choix du système solvant a fait l'objet d'une optimisation méthodique, visant à équilibrer la solubilité optimale du polymère et un temps de séchage efficace.

III.1.4.1. L'Ethanol

L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) est un alcool organique couramment utilisé en laboratoire en raison de ses propriétés physico-chimiques intéressantes. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable, ayant une bonne miscibilité avec l'eau et de nombreux solvants organiques [63]. Grâce à sa polarité modérée, il peut dissoudre aussi bien des composés hydrophiles qu'hydrophobes, ce qui le rend très utile pour la préparation de solutions et la dispersion de particules dans les milieux homogènes [64].

Dans le cadre de ce travail, l'éthanol a été choisi comme solvant principal pour la préparation des solutions polymères et la dispersion des nanoparticules de ZnO. Ce choix est justifié par sa capacité à favoriser une bonne homogénéisation du mélange, à réduire la tension superficielle et à améliorer la dispersion des charges (ZnO) dans la matrice polymérique [65]. De plus, il facilite l'évaporation lors du séchage des films, permettant ainsi une formation plus uniforme et rapide de la couche mince [66].

L'éthanol présente aussi l'avantage d'être relativement peu toxique comparé à d'autres solvants organiques comme le méthanol, le chloroforme ou l'acétone, ce qui en fait un choix plus sûr et plus respectueux de l'environnement [67].

Tableau III. 2 Propriété physique de l'éthanol

Propriété	Valeur	Conditions	Réf
Masse molaire	46,07 g/mol	—	[68]
Point d'ébullition	78,37 °C	À 1 atm	[68]
Point de fusion	-114,1 °C	À 1 atm	[68]
Densité	0,789 g/cm ³	À 20 °C	[68]
Viscosité	1,20 mPa·s	À 25 °C	[69]
Conductivité thermique	0,171 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	À 25 °C	[70]
Chaleur de vaporisation	38,56 kJ/mol	À 78,37 °C	[70]
Indice de réfraction	1,3611	À 20 °C, $\lambda = 589$ nm	[68]
Solubilité dans l'eau	Miscible	À 25 °C	[71]
Polarité (indice de solubilité)	5,2	En solution aqueuse	[72]

III.2. Méthode de coulée des solvants

La coulée continue au solvant représente l'une des plus anciennes technologies de fabrication de films plastiques, développée il y a plus d'un siècle en réponse aux besoins croissants de l'industrie photographique naissante. À partir des années 1950, l'émergence des techniques d'extrusion des polymères thermoplastiques a progressivement supplanté cette méthode, reléguant la coulée au solvant à un rôle secondaire. Toutefois, cette technologie connaît aujourd'hui un regain d'intérêt, notamment pour la fabrication de films aux exigences de qualité particulièrement élevées [73].

La méthode est dite « coulée au solvant » car le polymère y est entièrement dissous dans un solvant, permettant une distribution homogène du matériau, ce qui constitue l'une des caractéristiques essentielles d'un bon échafaudage. Le choix du solvant est un paramètre déterminant, car il influence directement la structure de surface du polymère, y compris l'hétérogénéité, la réorientation des segments cristallins en surface, le gonflement, ainsi que les taux de déformation autant de facteurs ayant un impact majeur sur les performances de l'échafaudage en génie tissulaire [74].

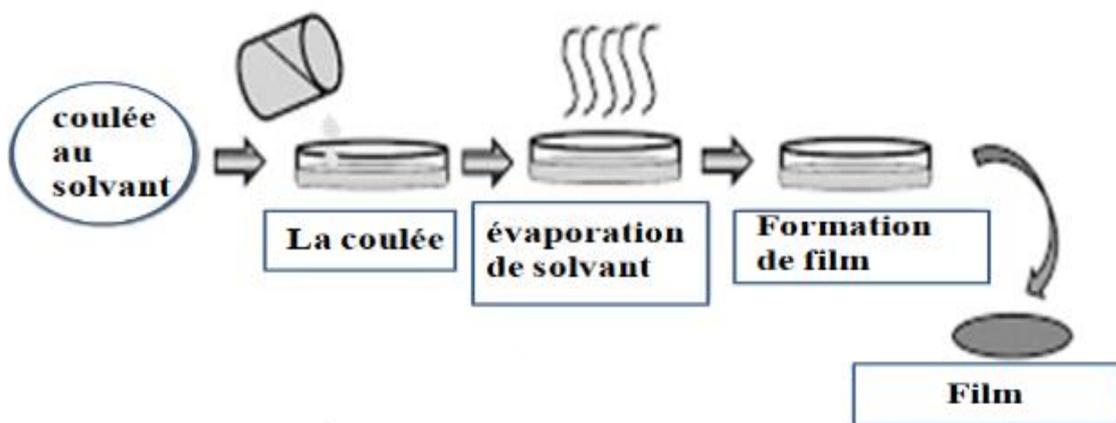


Figure III. 4. Méthode de coulée des solvants.

Parmi les principaux avantages de cette technologie, on peut citer une excellente uniformité de l'épaisseur du film, une pureté optique maximale, une brume minimale, ainsi qu'une orientation optique pratiquement isotrope. Les films obtenus présentent en outre une planéité remarquable et une stabilité dimensionnelle élevée [73].

Cette méthode reste largement utilisée en raison de son coût relativement faible, de la rapidité de préparation des films et surtout de la facilité à moduler les conditions de réaction [74].

Cependant, la coulée au solvant présente également certaines limitations. Par exemple, les films minces polymériques obtenus par cette méthode peuvent devenir fragiles au fil du temps, en raison de l'évaporation ou de la perte progressive du solvant résiduel, ce qui se manifeste par une diminution du pourcentage d'allongement. Un autre inconvénient majeur réside dans l'utilisation inévitable de solvants organiques, lesquels posent des risques significatifs pour la santé humaine et l'environnement. En conséquence, de nombreux pays ont mis en place des réglementations strictes encadrant l'usage de ces solvants [75].

III.3. Préparation des films

III.3.1. Dispersion à base d'oxyde de zinc (ZnO).

Le ZnO a été ajouté sous forme de suspension aqueuse dans la solution polymérique à base d'hydroxypropylméthyle (HPMC).

III.3.2. Protocole de réalisation de films exempts d'oxyde de zinc (films de références)

Les films de référence ont été préparés à partir de la solution de polymère (HPMC) sans ajout de ZnO, aux différents pH.

III.3.3. Protocole de réalisation de films

La préparation des films à base d'hydroxypropylméthyle cellulose (HPMC) a été réalisée selon la méthode de coulée, où une solution d'éthanol a d'abord été préparée. À partir de cette solution, 20 ml ont été prélevés, auxquels ont été ajoutés 0,1 % d'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que 1,25 g de HPMC. Nous avons ensuite procédé à une agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes, avant de soumettre le mélange à des ultrasons dans un dispositif : (BRANSON 2800 **Figure III.4**) pendant 40 minutes à une température de 25°C.



Figure III. 5. Appareil d'ultrasonication (BRANSON 2800).

Afin d'améliorer la stabilité et l'homogénéité de la dispersion, nous avons introduit un agent tensioactif (TAI), à raison de **0,1 % en masse** dans la solution . Ce mélange a été soumis à une **agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes**, afin d'assurer une dissolution complète du tensioactif.

Par la suite, **0,1 % d'oxyde de zinc (ZnO)** a été ajouté à la solution. Une première **agitation magnétique de 30 minutes** a permis une pré-dispersion des particules, suivie d'un **traitement par ultrasons pendant 30 minutes** pour désagglomérer les particules et garantir une répartition fine et homogène du ZnO dans le milieu.

Enfin, **un volume de 20 mL** de cette suspension a été prélevé, dans lequel **1,25 g** d'hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC) a été ajouté sous agitation, formant ainsi la solution de base destinée à la fabrication des films.

La solution finale a été agitée magnétiquement pendant 24 heures afin de garantir l'homogénéisation du mélange. Ensuite, cette solution a été versée dans une boîte de Pétri en verre et séchée dans une étuve à 30°C.

III.4. Techniques de caractérisation

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

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ou FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette technique permet d'identifier les fonctions chimiques présentes au sein du matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [76]. Lorsqu'une molécule est exposée à un rayonnement infrarouge, elle absorbe certaines longueurs d'onde correspondant aux fréquences vibratoires de ses groupements fonctionnels. L'analyse de l'intensité de la lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde (λ) génère un spectre infrarouge spécifique au composé étudié [77]

III.4.1.2. Régions du spectre infrarouge

Les principales bandes d'absorption utilisées pour l'identification des groupes fonctionnels apparaissent dans la région allant de 4000 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être interprétées pour déterminer la nature des groupes fonctionnels d'un composé inconnu [78].

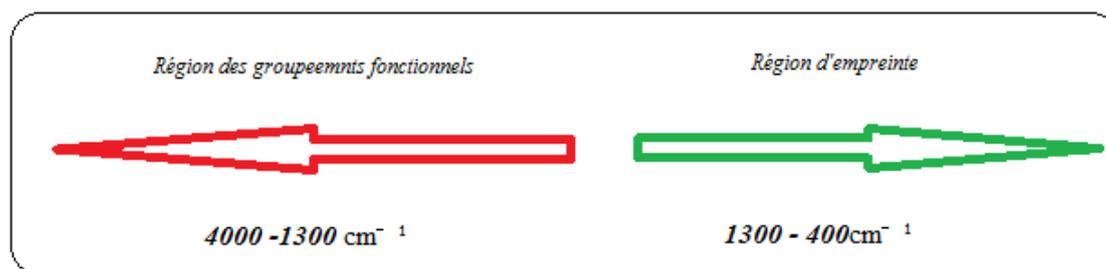


Figure III. 6. Régions du spectre infrarouge [78]

Une autre zone du spectre, appelée **région des empreintes digitales**, s'étend de **1300 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹**. Elle contient des bandes uniques à chaque molécule, comparables à une empreinte digitale moléculaire. Cette région est principalement utilisée pour comparer les spectres de différents échantillons. Les analyses FTIR peuvent être réalisées sur des échantillons solides, liquides ou gazeux [78].

III.4.1.3. Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption de rayonnements infrarouges par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des **vibrations au niveau des liaisons chimiques** [79]. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie absorbée :

- **Vibrations d'élongation** : mouvement d'oscillation le long de la liaison chimique, entraînant une variation de la distance interatomique.
- **Vibrations de déformation** : modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome [80].

Dans cette étude, les films ont été préparés selon les conditions décrites précédemment. Les analyses FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre **Perkin Elmer**, contrôlé par micro-ordinateur, au **Laboratoire de caractérisation**.

III.4.2. La spectrophotométrie UV- Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode analytique qui repose sur la mesure de l'intensité de la lumière transmise à travers une solution colorée. Cette technique est utilisée dans une plage de longueurs d'onde comprise entre **200 et 800 nm**, et permet de déterminer la **concentration de substances absorbantes** présentes dans la solution [81].

Les résultats obtenus se présentent sous forme de **spectres d'absorption ou d'émission** [82], représentés par des courbes illustrant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

L'analyse est réalisée à l'aide d'un **spectrophotomètre** utilisant une lumière presque monochromatique. L'élément responsable de l'absorption est appelé **chromophore**, c'est-à-dire une portion de la molécule capable d'absorber les photons dans le domaine UV ou visible.

Chaque chromophore est caractérisé par une **longueur d'onde d'absorption maximale** (λ_{max}) et une **absorbance maximale** (ϵ_{max}), qui traduisent son efficacité à absorber la lumière à cette longueur d'onde [83].



Figure III. 7. Spectrophotomètre

III.4.3.1. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le **spectrophotomètre** est l'instrument utilisé pour mesurer l'**absorbance** d'une solution à différentes longueurs d'onde. Le principe consiste à faire passer un faisceau lumineux d'une longueur d'onde sélectionnée à travers une **cuve contenant la solution à analyser** (voir Figure III.7).

Les molécules présentes absorbent plus ou moins le rayon lumineux, et cette absorption est quantifiée sous forme d'absorbance [84].

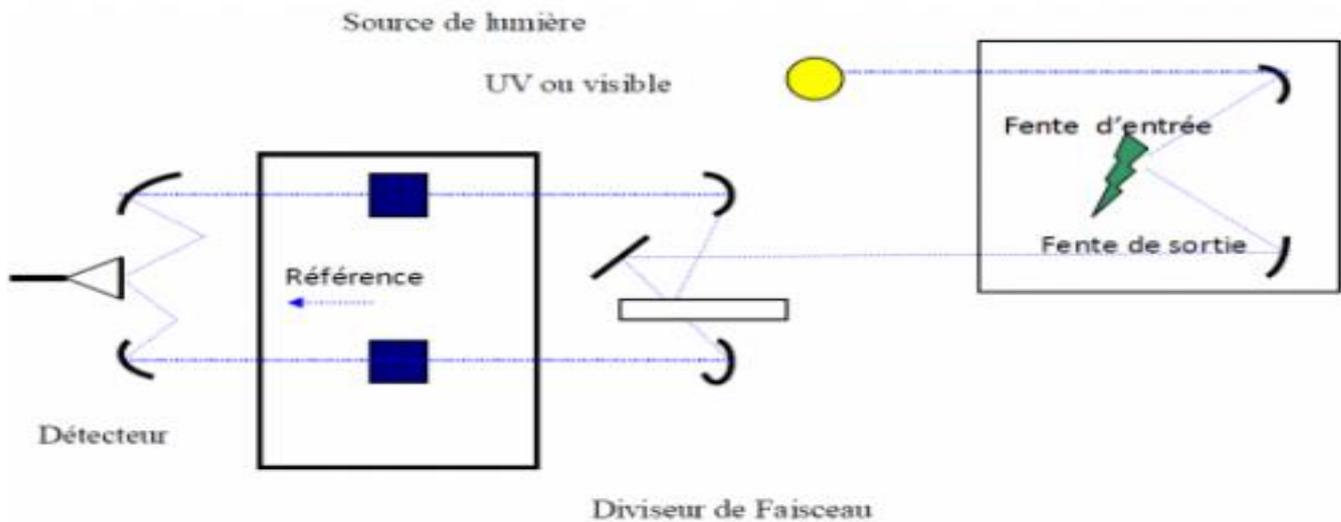


Figure III. 8. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [84]

Les molécules analytes susceptibles d'être étudiées en UV-Visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond aux longueurs d'onde comprises entre 190 et 800 nm. Lorsqu'un photon est absorbé, il provoque une excitation électronique, c'est-à-dire un saut d'un électron de valence vers un niveau d'énergie plus élevé. Ainsi, le phénomène d'absorption UV-Visible est directement lié aux transitions électroniques au sein des molécules [85].

III.4.3. Microscope METAVAL à lumière incidente inversé

Le microscope METAVAL à lumière incidente inversée allie haute performance et facilité d'utilisation grâce à sa conception inversée, qui le rend particulièrement adapté à l'analyse d'échantillons non montés, sans nécessité de nivellement.

Il permet des observations en fond clair et fond noir, avec des grossissements de 100x, 200x et 500x, ce qui le rend idéal pour l'étude de la structure granulaire des métaux ou d'autres matériaux.

Ce microscope est couramment utilisé pour examiner des objets épais ou placés au fond de boîtes de Pétri, ce qui en fait un outil précieux dans les domaines de la métallographie et de la science des matériaux.



Figure III. 9. Microscope METAVAL à lumière incidente inversée

III.4.4. Micromètre digital

Le micromètre digital, également appelé palmer, un instrument de précision permettant des mesures jusqu'à l'échelle du micromètre. Est un instrument de mesure de longueur. Sous sa forme courante, il est très utilisé en mécanique pour mesurer des épaisseurs, des diamètres de portées cylindriques (micromètre d'extérieur) ou des diamètres de perçage ou d'alésage (micromètre d'intérieur).

Dans cette étude, le micromètre a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des films, donnée essentielle pour le calcul du coefficient d'absorption, utilisé ensuite dans la méthode de Tauc pour l'estimation de l'énergie de gap optique.



Figure III. 10. Micromètre digit

Chapitre IV :

Matière première, matériels et méthode

Chapitre IV : Résultat et discussion

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

IV.1. L'apparence visuelle des films

Les films élaborés à base d'HPMC, qu'ils soient dopés ou non en oxyde de zinc, présentent dans l'ensemble un **aspect transparent**, sans **couleur** ni **odeur**. Leur **surface est lisse, homogène et exempte de défauts visibles**. Ces observations témoignent de la bonne maîtrise du protocole de fabrication.



Figure IV. 1. Film dopé par le ZnO blanc a pH acide

Une légère influence du **pH** sur l'apparence visuelle a toutefois été observée : **plus le pH diminue, plus les films deviennent transparents**. Les films préparés à pH acide (notamment autour de 3) présentent ainsi une transparence plus marquée que ceux réalisés à pH plus élevé. Malgré cette variation, l'ensemble des films reste globalement clair, avec une opacité faible à modérée.

Les films contenant du **ZnO blanc** présentent un **aspect légèrement blanchâtre** .



Figure IV. 2. Film dopé Par le ZnO a pH 6.5

Enfin, il a été observé que l'**ajout de TAI** tend à **augmenter légèrement l'opacité** des films, comparé aux formulations qui en sont dépourvues. Ce phénomène pourrait être lié à une interaction structurale entre le tensioactif et les composants du film, modifiant localement la diffusion de la lumière.

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

Dans le but d'évaluer la microstructure des films obtenus, une observation par microscopie optique à lumière inversée a été réalisée pour les films.

Il a été observé que les particules tendent à se rapprocher les unes des autres, avec une augmentation de leur taille apparente. Ce phénomène suggère le début d'un processus de regroupement ou d'agglomération. **Figures IV.3**

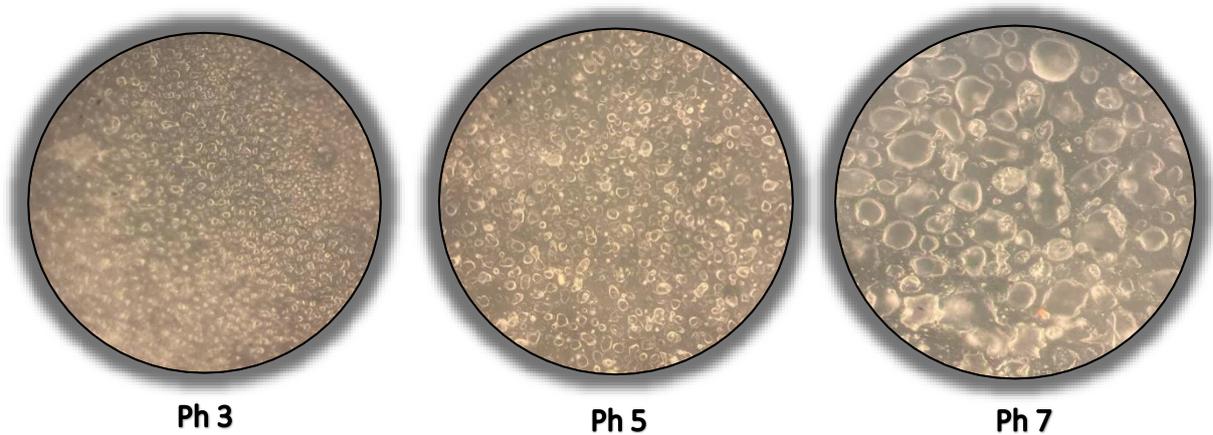


Figure IV. 3. Dispersion des particules en microscopie METAVAL a (100X) a différents pH

Cette évolution est attribuée à l'augmentation du pH, qui se rapproche progressivement du point isoélectrique (PIE) des nanoparticules de ZnO, généralement situé entre pH 9 et 10 [86]. À ce niveau, la charge de surface des particules devient quasi nulle, réduisant les forces de répulsion électrostatiques entre elles et favorisant ainsi leur agglomération.

Dans l'échantillon sans TAI, on note la présence de cristaux de ZnO, mais ceux-ci présentent une forme irrégulière et désorganisée, sans motif spécifique comme montré ci-dessous (**Figure IV.4**). Cette morphologie suggère une croissance cristalline non orientée influencée uniquement par les conditions de base du milieu réactionnel (pH, température, polymère)

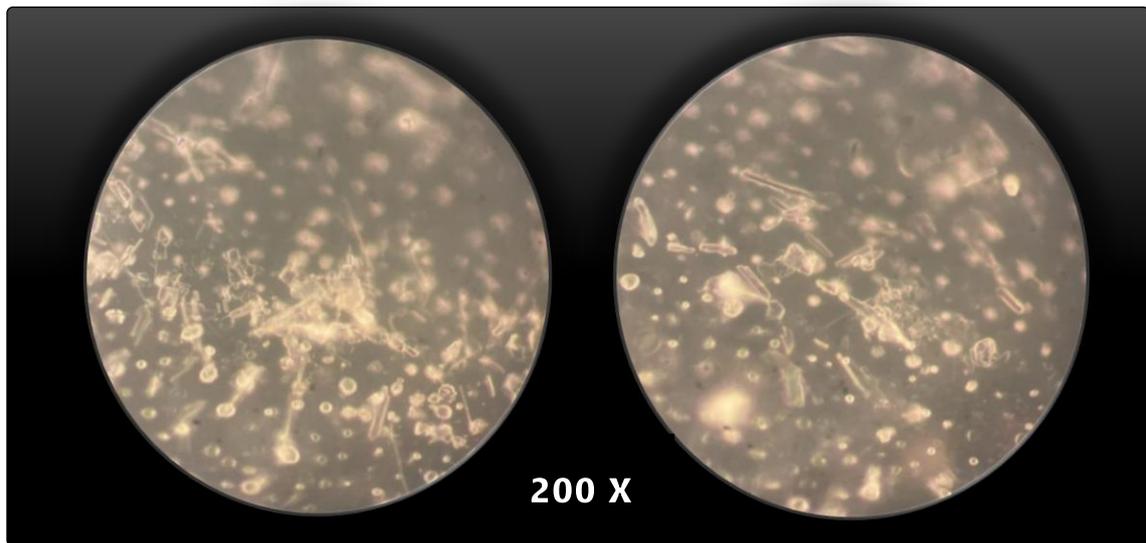


Figure IV. 4. Morphologie étoilée de film élaboré à base de ZnO sans TAI

En revanche, dans l'échantillon avec TAI, les cristaux apparaissent avec une forme étoilée claire et régulière (**Figure IV.5**). Ce résultat s'explique par l'action du TAI, un tensioactif capable de se fixer sur certaines faces du cristal, ralentissant leur croissance tout en favorisant la croissance dans d'autres directions. Cela permet la formation de formes symétriques et **rayonnantes**, comme les **étoiles**.

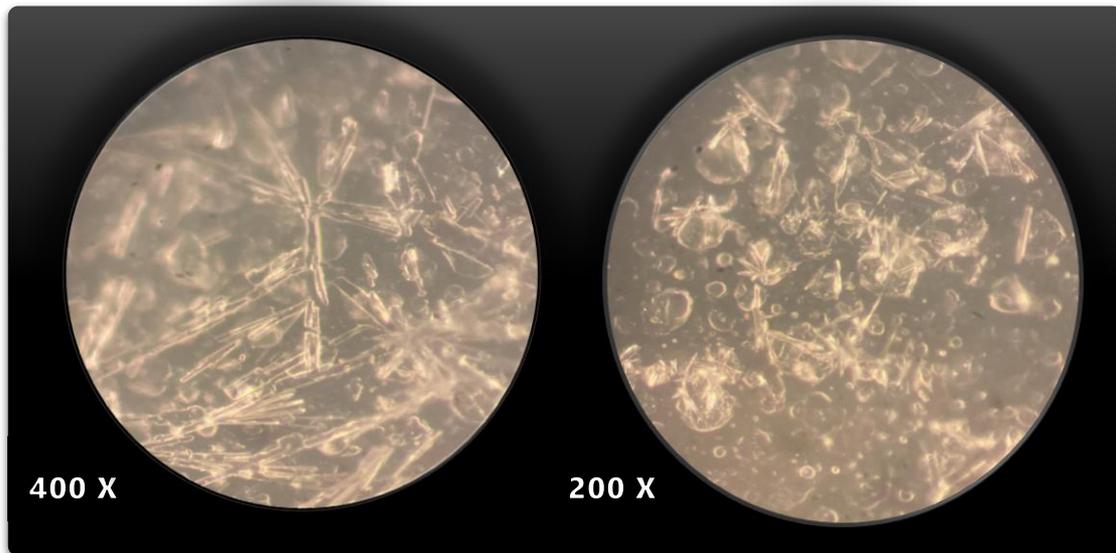


Figure IV. 5. Morphologie étoilée de film élaboré à base de ZnO avec TAI

IV.3. Épaisseur des films

Afin d'obtenir une estimation fiable et représentative de l'épaisseur des films, quinze mesures ont été réalisées en différents points à l'aide d'un micromètre digital. Cette démarche permet de prendre en compte les éventuelles hétérogénéités locales dues au procédé de dépôt ou au séchage. Les valeurs collectées ont ensuite été exploitées afin d'obtenir l'épaisseur moyenne.

Tableau IV. 1. Valeur d'épaisseur d'un film

Points	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15
Valeur	0.071 mm	0.069 mm	0.069 mm	0.077 mm	0.109 mm	0.097 mm	0.079 mm	0.062 mm	0.063 mm	0.075 mm	0.075 mm	0.075 mm	0.109 mm	0.083 mm	0.056 mm

La moyenne de ces mesures est calculée selon la formule suivante :

$$\bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n}$$

Où e_i représente chaque valeur mesurée et $n=15$ le nombre total de mesures.

Ainsi, l'épaisseur moyenne du film est estimée à **0,0779 mm**

IV.4. Traitement des UV-Visible

L'analyse spectroscopique UV-Visible a été réalisée afin d'évaluer la transmittance optique des films élaborés à base de HPMC dopée au ZnO, avec ou sans additifs.

Les courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde (200 à 800 nm) a permis de comparer les comportements optiques des différents échantillons préparés. Globalement, tous les films présentent une faible transmittance dans la région UV (200–400 nm), traduisant une absorption significative des rayons UV.

Les films de référence composés uniquement de polymère sans ajout de ZnO, présentent une transmittance élevée, atteignant environ **86 %**. Cette valeur correspond à la transmittance du film contenant uniquement le polymère dispersé dans l'eau distillée. Par ailleurs, il est important de souligner que le film de référence préparé à **pH acide** atteint une transmittance **maximale à 90.8 %**, en particulier dans la région **visible** du spectre. Ce comportement suggère que, dans des conditions acides, la structure du polymère favorise encore davantage le passage de la lumière.

En revanche, les films incorporant du ZnO, préparés à différents pH montrent une diminution progressive de la transmittance lorsque le pH augmente. Cette diminution est particulièrement marquée dans la région de l'ultraviolet, en dessous de 400 nm. **Figure IV.6**

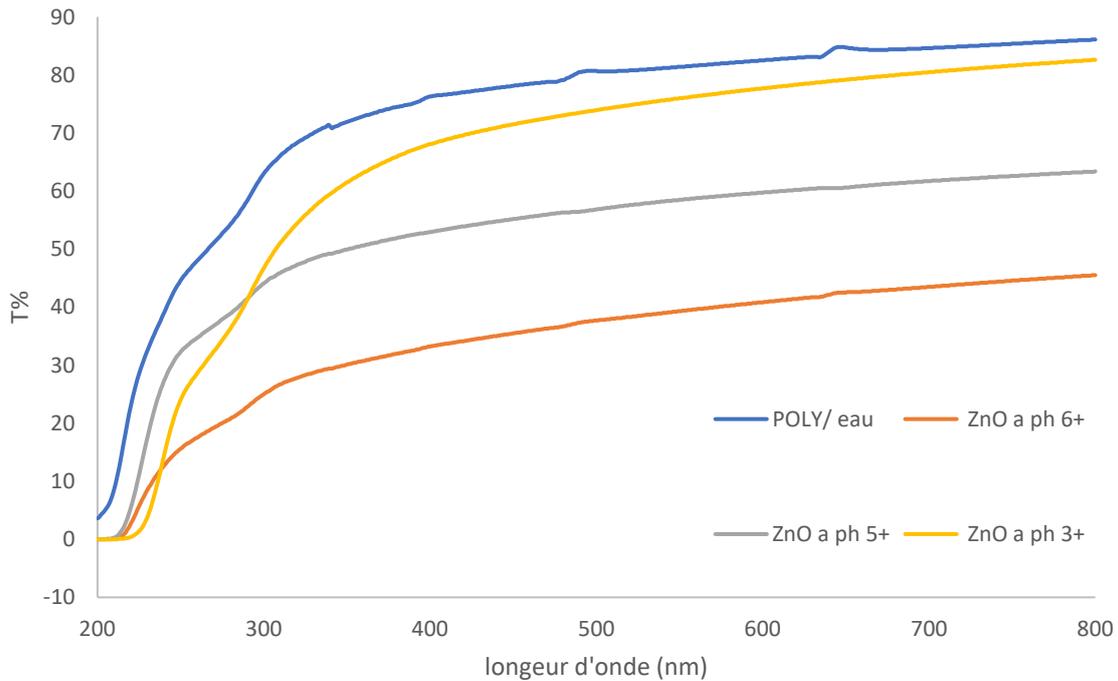


Figure IV. 6. Effet du pH sur les spectres UV visible d'émission des films

L'effet du pH joue également un rôle essentiel dans la dispersion et la stabilité des nanoparticules de ZnO dans le polymère. À pH 3, les particules de ZnO sont mieux stabilisées en solution, ce qui permet une dispersion plus homogène au sein du film. Cette dispersion limite les phénomènes de diffusion de la lumière et maintient une transmittance relativement élevée. D'autre coté à des pH plus élevés (comme 5 et 6), les particules tendent à s'agglomérer. Cette agglomération entraîne une augmentation de la taille apparente des particules, ce qui favorise la diffusion de la lumière et engendre une baisse notable de la transmittance.

L'ajout du TAI à une solution aqueuse de polymère entraîne une légère réduction de la transmittance des films obtenus, notamment dans la région visible. Alors que le polymère seul présente une transparence élevée (>85 %), l'introduction du TAI modifie subtilement la structure interne du film, induisant une diffusion lumineuse modérée. Cette variation suggère que le TAI agit comme un modulateur structural, influençant les propriétés optiques même en l'absence de charges inorganiques telles que le ZnO. **Figure IV.7**

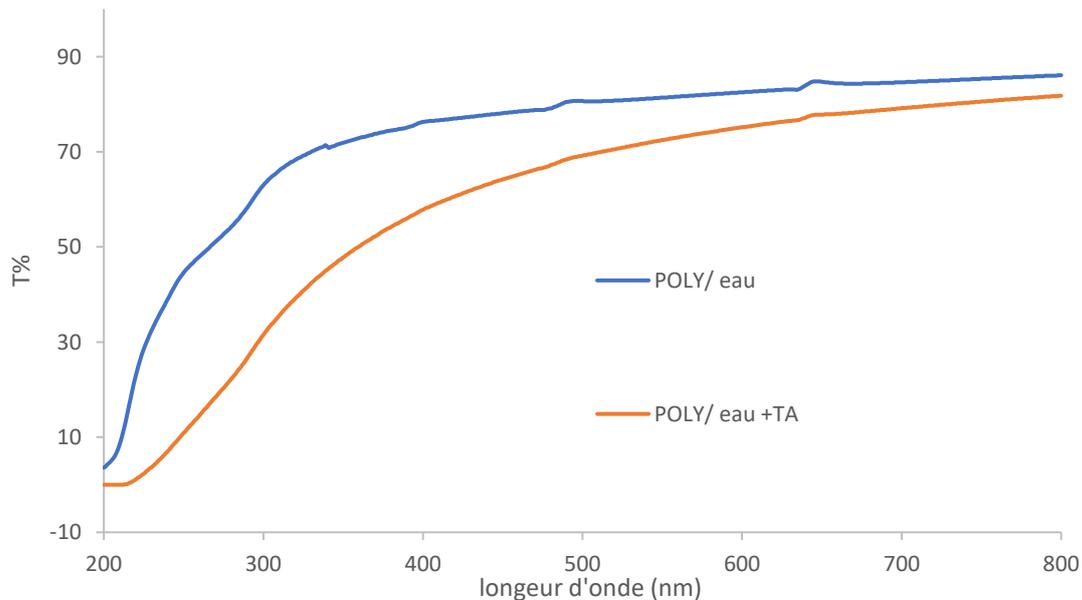


Figure IV. 7. Évolution de T% pour l'effet de TAI

L'influence du ZnO sur les propriétés optiques des films à base de polymère a été évaluée à pH 3 et 5, en comparant trois formulations : un film de référence sans ZnO, un film contenant du ZnO, et un troisième enrichi en ZnO et TAI.

À pH 3 :

L'ajout de ZnO dans la matrice polymérique diminue légèrement la transmittance, passant de **90,8 %** (polymère seul) à **87,4 %**. L'introduction du **TAI** accentue cette baisse à **82,6 %**, suggérant une meilleure dispersion du ZnO et une augmentation de l'absorption ou de la diffusion de la lumière. L'effet reste modéré, indiquant une interaction limitée à ce pH. **Figure IV.8**

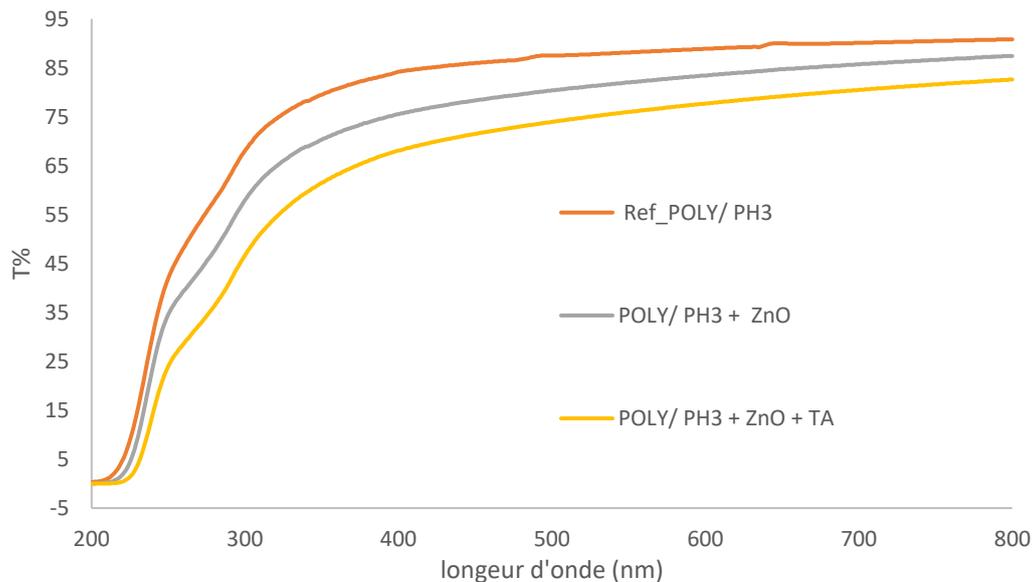


Figure IV. 8. Évolution de T% à pH 3

À pH 5 :

La réduction de la transmittance est plus prononcée. Le passage du polymère seul (**87,4 %**) à la formulation contenant du ZnO (**72,0 %**), puis à celle avec ZnO + TAI (**63,4 %**) montre une influence significative du ZnO et du TAI sur les propriétés optiques. Cela traduit une **dispersion plus efficace des particules** et une interaction renforcée avec la matrice à ce pH. **Figure IV.9**

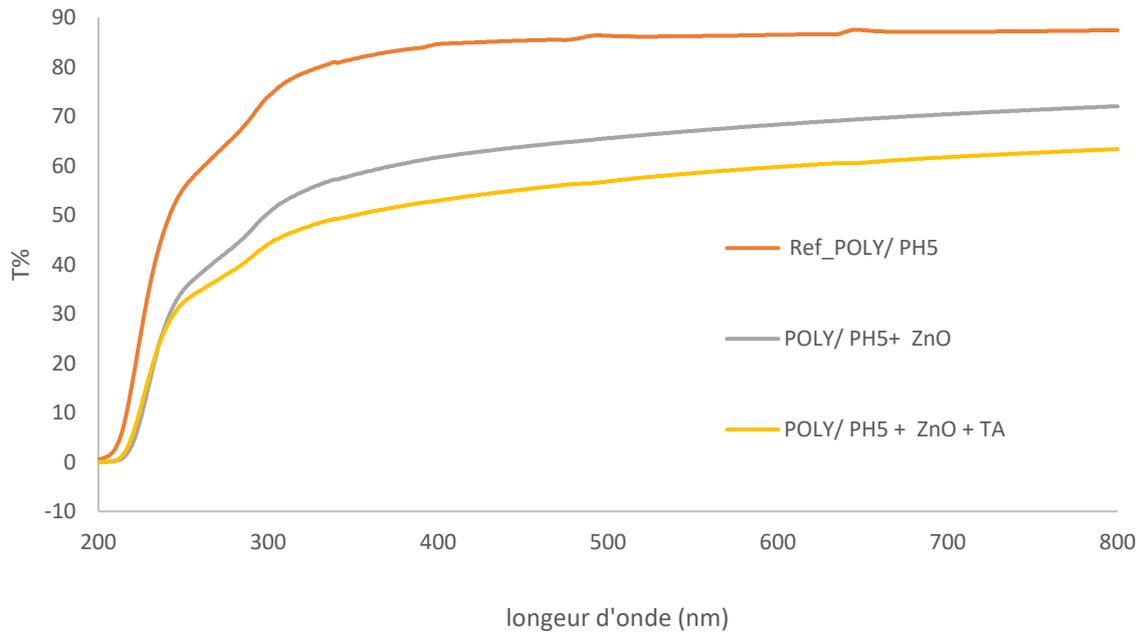


Figure IV.9 . Évolution de T% à pH 5

Ces résultats confirment le rôle du ZnO comme **agent de blocage de la lumière**

L'introduction du **ZnO** dans la matrice polymérique entraîne une **réduction significative de la transmittance** des films, mettent en évidence l'importance de la formulation (présence de TAI) sur l'intensité de cet effet. Ce qui confirme son **rôle absorbant et diffusant** dans le domaine UV-Visible. Cette baisse de transmittance traduit l'efficacité du ZnO en tant que **matériau photo-actif**, capable de limiter la pénétration du rayonnement lumineux dans le film.

IV.5. Détermination d'énergie de gap des films élaborés

L'énergie de gap (ou bande interdite) est une propriété électronique essentielle qui permet d'évaluer la transition énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction d'un matériau. Sa détermination est particulièrement importante pour les matériaux à applications optoélectroniques, comme les films dopés au ZnO.

Dans ce travail, l'énergie de gap des films a été estimée à partir des spectres d'absorption UV-Visible couvrant une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Les données d'absorbance ont ensuite été traitées selon la méthode de Tauc, adaptée aux transitions électroniques directes autorisées, selon la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

où:

- α est le coefficient d'absorption,
- $h\nu$ est l'énergie photonique,
- A est une constante dépendant du matériau,
- E_g est l'énergie de gap.

Le coefficient d'absorption α est calculé à partir de l'absorbance mesurée A et de l'épaisseur du film d selon la relation :

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot A}{d}$$

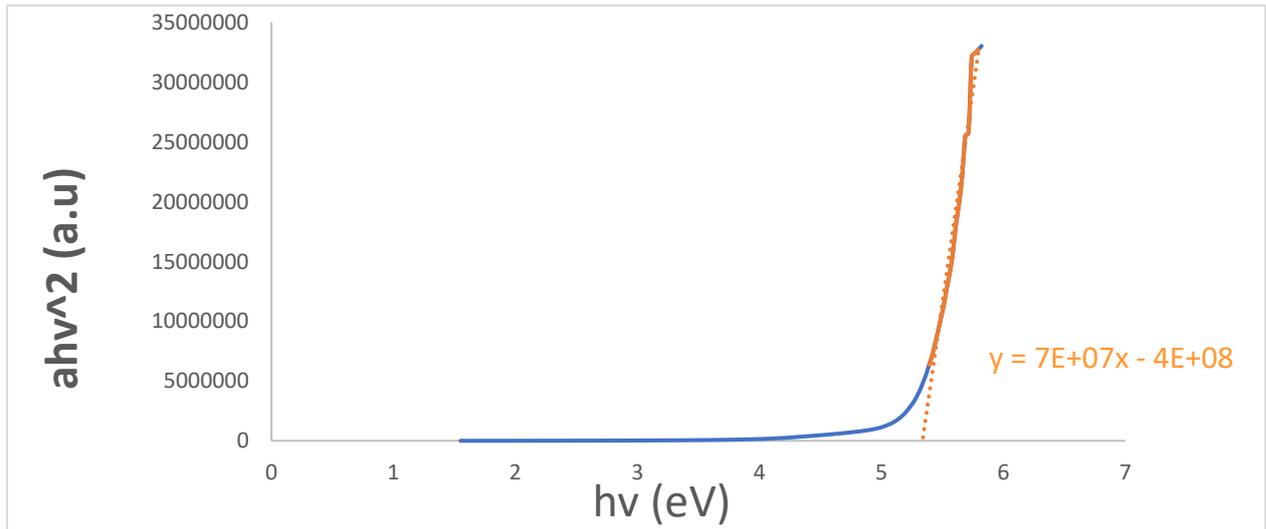


Figure IV. 10. Courbe d'Énergie de gap de pH3+

Ces résultats montrent que le pH et l'ajout de TAI influencent d'une manière significative les valeurs des gaps.

Échantillon	Eg (eV)		
pH 3 -	5,71	pH 5 +	6
pH 3 +	6,67	pH 6 -	5,82
pH 5 -	5,56	PH 6 +	6

L'organisation des films et la dispersion du ZnO, affectant ainsi l'énergie de gap. Un pH acide combiné à un agent tensioactif (TAI) optimise la structuration du matériau, conduisant à une énergie de gap plus élevée, caractéristique d'un film plus transparent et potentiellement plus performant pour les applications optoélectroniques.

IV.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie FTIR a été mise à profit afin de caractériser les films minces élaborés à base de hydroxypropylméthyle cellulose (HPMC) dopés par les deux types de ZnO, en présence ou non de tensioactif ionique (TAI), à différents pH.

L'objectif principal de cette analyse est de mettre en évidence les interactions chimiques possibles entre les nanoparticules de ZnO, la matrice polymérique, et le tensioactif, ainsi que l'influence du pH du milieu sur ces interactions.

IV.5.1. Caractérisation de la poudre de ZnO

Cette caractérisation permet d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des poudres, ainsi que d'évaluer la pureté et les éventuelles impuretés ou résidus issus des méthodes de préparation.

le spectre révèle une large bande autour de **3453 cm⁻¹**, caractéristique des liaisons **O–H**, traduisant l'adsorption d'eau ou la présence de groupes hydroxyles en surface. Dans la région des basses fréquences, une bande intense est observée autour de **435–450 cm⁻¹**, typique des vibrations d'élongation **Zn–O**, confirmant la structure caractéristique de l'oxyde de zinc. De plus, plusieurs bandes entre **1700 et 1400 cm⁻¹** traduisent la présence probable de résidus organiques (carboxylates, carbonates), issus du procédé de synthèse. **(Figure IV. 11)**

Comme pour le ZnO blanc, une bande intense apparaît vers **440 cm⁻¹**, correspondant à la vibration Zn–O. Toutefois, l'élargissement ou la déformation de cette bande peut révéler une structure moins cristalline ou une hétérogénéité du matériau. **(Figure IV. 11)**

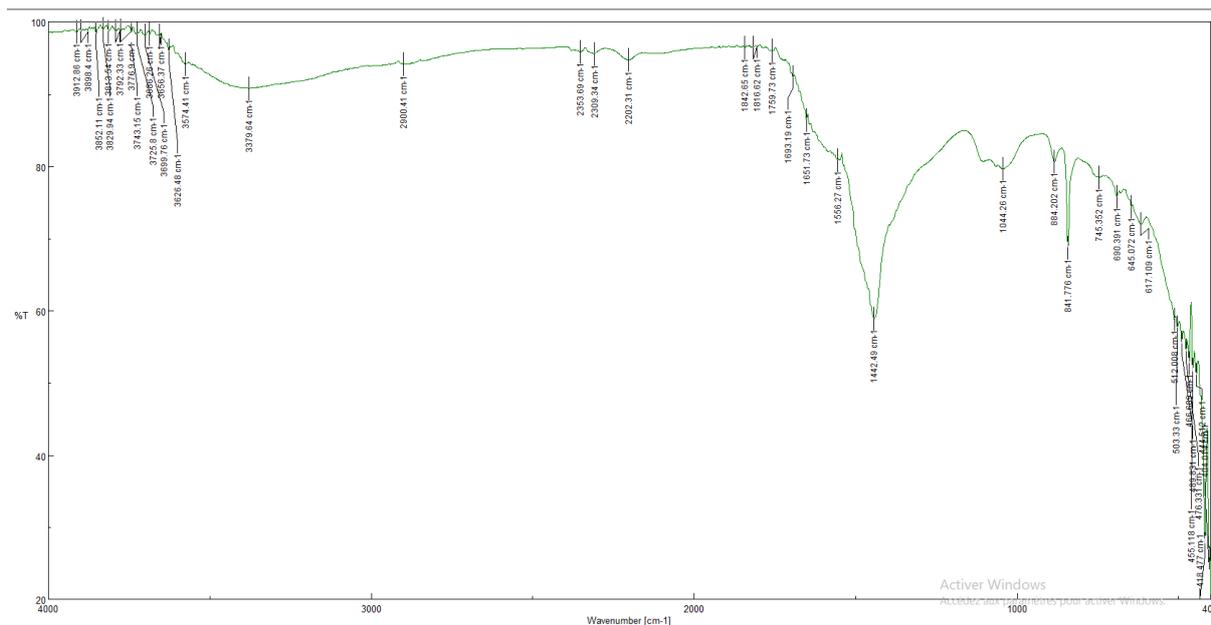


Figure IV. 11. Spectre IR de la poudre de ZnO synthésisé

IV.5.2. Caractérisation des films de polymère HPMC/ZnO

L'analyse des spectres infrarouges des films formulés à différents pH (3, 5 et 7) permet de suivre les modifications structurales induites par l'environnement de préparation et l'ajout éventuel de **TAI**. Plusieurs observations notables peuvent être dégagées :

IV.5.2.1. Effet de milieu

Les spectres FTIR révèlent que le pH du milieu influence significativement la structure chimique des films à base de ZnO. L'intensification progressive de la bande à **1250 cm⁻¹** avec l'augmentation du pH suggère une évolution des interactions dans la matrice polymérique. De plus, les variations observées aux alentours de **1648 cm⁻¹** et **2018 cm⁻¹** indiquent que certains groupements fonctionnels, notamment carbonylés ou hydroxylés, sont sensibles à l'environnement acide ou basique. Ces résultats montrent que le pH peut moduler la structuration et les interactions au sein des films.

IV.5.2.2. Effet de TAI

L'introduction du TAI dans la formulation modifie de manière notable certaines régions du spectre. On observe un changement de position ou d'intensité (**switch**) entre les bandes situées vers 3000 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons C-H aliphatiques du tensioactif. Ce comportement suggère une interaction directe entre le TAI et la matrice polymérique, pouvant influencer la conformation ou la répartition des chaînes.

Ce comportement est présent dans tous les milieux. On présente celle-ci dessous :

Figure IV. 12

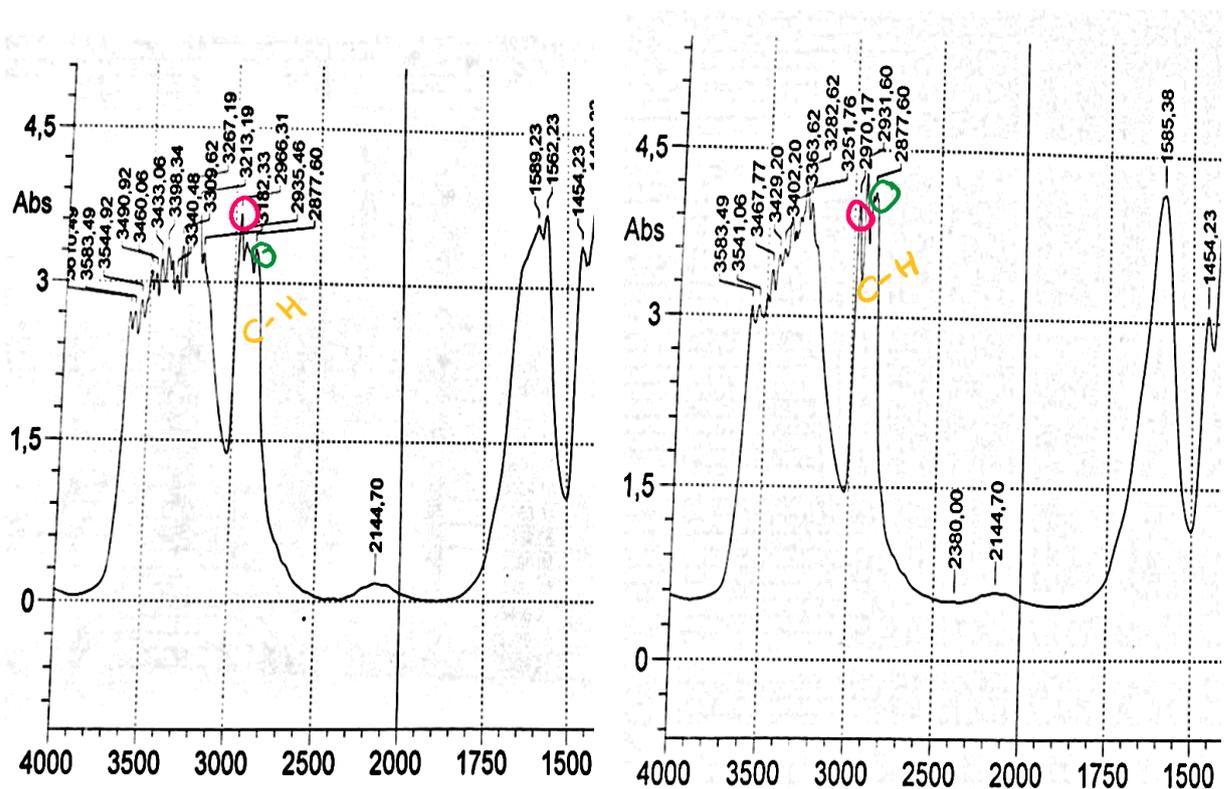


Figure IV. 12. Comparaison des Spectre IR des films avec et sans TAI

IV.5.2.3. Présences de ZnO

L'analyse FTIR confirme la présence effective du ZnO dans les films polymériques. Une bande caractéristique située autour de 440–490 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation Zn–O est observé dans le spectre du film en présence

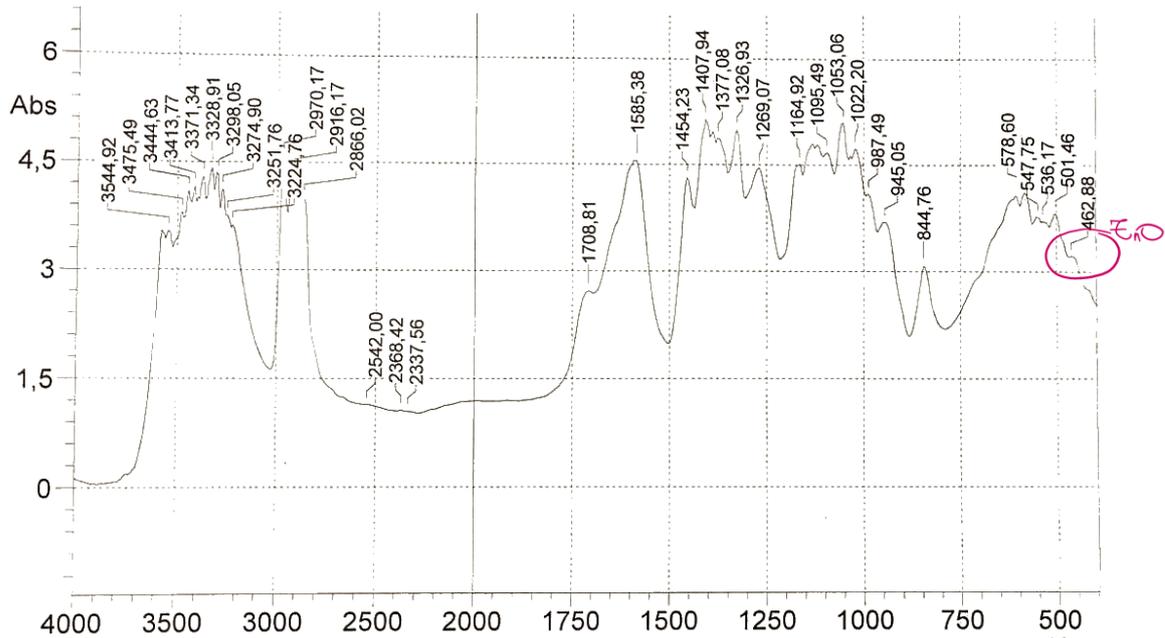


Figure IV. 13. Spectre FTIR de film ZnO + TANI

Cette **bande n'apparaît** distinctement que dans le film élaboré à pH 5 en présence de TAI, tandis qu'elle demeure faible ou masquée dans les autres **formulations**. Ce résultat suggère que les conditions spécifiques de ce milieu pH modéré et action du tensioactif – favorisent une meilleure dispersion ou une interaction plus nette entre le ZnO et la matrice polymérique.

La netteté et l'intensité de ce pic confirment donc une **intégration efficace du ZnO** sous ces conditions particulières, soulignant l'importance du contrôle du pH et de l'ajout de TAI pour optimiser la structuration du matériau.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la synthèse et l'élaboration de films minces à base de hydroxypropyleméthyle cellulose (HPMC) dopés par l'oxyde de zinc (ZnO), en vue d'étudier leurs propriétés physico-chimiques, optiques et structurales, tout en évaluant l'influence du pH et de l'ajout d'un tensioactif anionique (TAI) sur leurs performances.

Les films élaborés ont présenté une bonne homogénéité visuelle, sans défaut apparent, témoignant de la maîtrise du protocole de fabrication. L'analyse macroscopique a révélé une variation subtile de transparence en fonction du pH et du ZnO utilisé, ainsi qu'une légère opacification induite par l'ajout de TAI.

Les observations microscopiques ont mis en évidence des changements significatifs dans la morphologie des films selon les conditions de synthèse. À pH acide, les particules de ZnO étaient mieux dispersées, tandis qu'à pH plus élevé, leur agglomération devenait plus marquée, notamment à proximité du point isoélectrique du ZnO. De plus, la présence de TAI a favorisé la formation de structures cristallines organisées, telles que des morphologies étoilées, illustrant son rôle dans le contrôle de la croissance cristalline.

Les mesures d'épaisseur ont permis de confirmer une répartition relativement uniforme des films, avec une moyenne autour de 0,0779 mm, ce qui est compatible avec les exigences des applications optiques et fonctionnelles envisagées.

L'étude par spectroscopie UV-Visible a démontré l'efficacité du ZnO en tant qu'agent absorbant dans la région UV. La transmittance a diminué avec l'augmentation du pH et l'ajout de TAI, traduisant une dispersion plus dense ou

des effets de diffusion accrus. Le ZnO a montré un pouvoir absorbant supérieur, notamment à pH 5, en combinaison avec le TAI. Ces observations soulignent l'importance de la formulation pour moduler les propriétés optiques des films.

La détermination de l'énergie de gap, calculée selon la méthode de Tauc, a confirmé l'effet structurant du TAI et du pH sur les propriétés électroniques des films. Des valeurs plus élevées de bande interdite ont été obtenues pour les films préparés à pH 3 avec TAI, suggérant une structuration plus ordonnée et un meilleur confinement des charges.

Enfin, la spectroscopie FTIR a validé la présence des constituants dans les films et mis en lumière les interactions spécifiques entre la matrice polymérique, les nanoparticules de ZnO et le tensioactif. L'analyse a révélé que le pH influence la réactivité des groupements fonctionnels, tandis que le TAI interagit fortement avec la chaîne polymérique, modifiant localement la structure du film.

En somme, ce travail met en évidence la possibilité de moduler les propriétés des films polymériques par des paramètres simples comme le pH et l'ajout de surfactants, ouvrant la voie à des applications potentielles dans les domaines de l'optique, des revêtements fonctionnels, ou encore de la protection contre les UV. Pour des perspectives futures, l'intégration de ces films dans des dispositifs spécifiques, ou l'exploration de nouveaux dopants et matrices polymériques, pourraient enrichir davantage le champ des applications de ces nano composites.

References

- [1] FILAB, "Polymère naturel - Etude en laboratoire," *FILAB*, 1 April 2025.
- [2] D. Dolatkhani, "Qu'est-ce qu'un polymère ?," *PolymerExpert*, 6 Octobre 2022.
- [3] "Qu'est-ce qu'un polymère et à quoi sert-il ?," *Excellent Cork*, 22 Novembre 2024.
- [4] Emilie, "Les biopolymères, l'alternative écologique au plastique," *Unitec*, 2 Avril 2024.
- [5] "Avantages environnementaux des matières bioplastiques," *Natureplast*, 25 Fevrier 2025.
- [6] n.d, "Tout comprendre sur les bioplastiques biodégradables.," *Elixbio*.
- [7] n.d, "Polymere biodégradable," *Glossaire | Techniques de l'Ingénieur*.
- [8] J. Z. L. & L. Y. Zhou, "Structure and properties of polysaccharides," *Carbohydrate Polymers*, no. 82(3), p. 577–586, 2010.
- [9] M. Rinaudo, "Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials," *Polymer International*, vol. 57(3), no. 57(3), p. 397–430, 2006.

- [10] R. t. V. Allwyn SUNDARRAJ Antony, "A review on cellulose and its utilization from agro-industrial waste," *Drug Invention Today*, pp. 10(1):89-94, mars 2018.
- [11] T. Heinze, "Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials. Advances in Polymer Science," *Springer Nature Link*, vol. 271, p. 1–52, 10 septembre 2015.
- [12] H. O. E. H. H. Seddiqi, "Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications," *Springer Nature Link*, vol. 28, p. 1893–1931, 27 janvier 2021.
- [13] A. N. Yacoubi, *Les Dérivés de Cellulose*, 2013.
- [14] n. Ataman Kimya, "ÉETHER DE CELLULOSE," *Ataman Kimya*.
- [15] *Detron, Technical Guidelines for Use of Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) – propriétés fonctionnelles.*
- [16] G. D. S. V. H. V. D. A. L. A. D. C. K. R. & B. C. Cremer, "Variability in the substitution pattern of hydroxypropyl cellulose affects its physico-chemical properties.," *Heliyon*, no. 9(2), e13604, 2023.
- [17] *Schmidts, T. et al. (2010). Rheological properties of hydroxypropyl methylcellulose sodium salt in aqueous systems, Journal of Applied Polymer Science, 115(2), 985–991..*
- [18] *Dow Chemical. (2021). Methocel Cellulose Ethers Technical Handbook..*

- [19] Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2015). *Hydrogels Based on Natural Polymers*. Springer..
- [20] Sharma, R., & Majumdar, D. K. (2011). Rheological behavior of cellulose ether-based ophthalmic formulations, *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1115–1121..
- [21] Rowe, R. C., Sheskey, P. J., & Quinn, M. E. (2009). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, 6th ed. Pharmaceutical Press..
- [22] Maleki, H. et al. (2016). Rheological and mucoadhesive properties of different cellulose-based polymers for nasal drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 515(1–2), 701–709..
- [23] Dow Chemical. (2021). *Methocel™ Cellulose Ethers Technical Handbook*..
- [24] Rowe, R. C., Sheskey, P. J., & Quinn, M. E. (2009). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, 6th ed..
- [25] A. M. ., C.-P. Magdalena Paczkowska-Walendowska, "Hot Melt Extrusion for Improving the Physicochemical Properties of Polydatin Derived from Polygoni cuspidati Extract; A Solution Recommended for Buccal Applications,," *MDPI*, vol. 1226, 30 aout 2023.
- [26] A. A. B. N. P. G. P. N. H. D. S. A. ANJALI KURIL, "EXPLORING THE POTENTIAL OF 3D PRINTING IN PHARMACEUTICAL DEVELOPMENT," *Int J Curr Pharm Res*, vol. 15, no. Issue 6, pp. 31-42, 03 Oct 2023.

- [27] V. Popovici, "Formulation and Development of Bioadhesive Oral Films Containing Usnea barbata Dry Ethanol Extract," *MDPI, Pharmaceutics*, vol. 14(9), no. 1808, 28 Aout 2022.
- [28] S. R. Q. B. M. Irfan, "Orally disintegrating films: a modern expansion in drug delivery system Saudi Pharm J," pp. pp 1-10, 2015.
- [29] H. K. S. N. D. S. K. J. a. J. S. Katli, "'Thin films as an emerging plateforme for DEUG delivery,'" *Asian J. Pharm*, vol. vol11, no. no. 5, pp. 559-574, 2016.
- [30] *Définition et classification des matériaux composites*, 2023.
- [31] "Matériaux Composites Organiques : les tendances et drivers des thermoplastiques," bloomoon, avril 2017. [Online].
- [32] P.-E. B. L. C. J.-P. M. Jan Anders Manson, *Matériaux composites à matrice organique : Constituants, procédés, propriétés VOL15*, vol. 15, PPUR presses polytechniques, 2004.
- [33] A. Siot., *Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés*, IMTMINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom, 2018.
- [34] A. Illaik, *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008.
- [35] *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, vol. 82, 2013, p. 143 – 148 .

- [36] B. F. R. S. A. & A. J. Akram, *Smart polymeric nanocomposites: synthesis and applications*, 2023, p. 61–91.
- [37] O. Zeyons, *Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement*, Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. , 2008.
- [38] DJEBLOUN Youcef, *Généralité sur les matériaux composites*, biskra, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIEUR , Département de génie mécanique , 2004.
- [39] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate.*, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2004.
- [40] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 19 ed., vol. vol 1, New York, 1960.
- [41] H. W. k. N. Ho kim, *Materials Letters*, vol. 58 , 2004, p. 938.
- [42] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. vol. V, Paris.
- [43] G. C. e. D. M. A. F. Kohan, *First-principles study of native point defects in ZnO*, Vols. B 61, 15019, 2000.
- [44] V. & C. D. R. Srikant, *On the optical band gap of zinc oxide*, vol. 83(10), 1998 , pp. 5447-5451.

- [45] W. H. M. B. C.-H. F. M. Rebien, *Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition*, vol. 80, 2002, p. 3518–3520.
- [46] M. R. Z. G. T. F. J. F. Ng-Cheng-Chin, *On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films*, vol. 31, Published under licence by IOP Publishing Ltd, 1998.
- [47] T. M. I. M. T. U. T. M. I. N. K. Tominaga, *Thin Solid Films*, vol. 386, 2001, p. 267.
- [48] S. T.L.Chu, *Solid-State Electronics*, vol. 38, 1995, p. 533.
- [49] *Handbook of Chemistry and Physics*, Vols. 56th Edition, , R.C. Weast, 1975.
- [50] B. S. N. S. U. T.K. Subramanyam, *Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures*, vol. 35, 2000, p. 1193.
- [51] G. B. S. B. A. M. J. E.M. Bachari, *Thin Solid Films*, vol. 165, 1999, p. 348 .
- [52] K. I. S. N. A. Y. K. M. J. C. P. Fons, *Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃*, vol. 201–202, Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan, 1999, pp. 627-632.
- [53] D. M. F. Z. X. W. X. L. S. Z. Q. L. J. X. N. I. W. Li, *Study of Optical Properties of Zinc Oxide Thin Film Implanted with Nitrogen by*

Combinatorial Ion Implantation Techniques, vol. 45, The Japan Society of Applied Physics, 2006.

- [54] G.C. Bond, "*Heterogeneous catalysis, Principale and Applications*", second edition (Oxford)..
- [55] J. G. T. W. M.-N. J. T.R. Rubin, *Am.Chem.*, 57 (1953) 2850..
- [56] K. A. H.Yoshiki, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 (1995) 428..
- [57] Y. Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14..
- [58] J. L. ., H. W. S. Wei, *Materials Characterization* 61 ,1239 – 1244 ,2010.
- [59] P. S. P. S. ., R. M. S. Rani, *Solar Energy Materials et Solar Cells* 92,1639–1645,2008.
- [60] S. R. e. M. A. O. logo, "Les matériaux nanostructurés et leurs applications potentielles: progrès, défis et perspectives," vol. 44, pp. 1868-1925, 2022.
- [61] L. P. S. V. C. R. a. A. P. Carlos R. Soccol, *New Perspectives for Citric Acid Production and Application*, vol. 44(2), 2006.
- [62] "Analyse de la classification et des propriétés des solvants dans les revêtements," *longchangchemical*, vol. 15, Avr 2015.
- [63] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *CRC Press*, vol. 85th ed, 2004.

- [64] C. & W. T. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry," *Wiley-VCH*, vol. 4th ed, 2011.
- [65] K. & S. J. Prashantha, "Dispersion of ZnO nanoparticles in a polymer matrix: Influence of solvent and mixing technique," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9(9), p. 5464–5471, 2009.
- [66] Z. & H. Q. Tang, "Evaporation behavior of ethanol–water solution droplets on a heated surface," *Langmuir*, vol. 24(5), p. 1809–1813, 2008.
- [67] "Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profile for Ethanol," *U.S. Department of Health and Human Services.*, 1997.
- [68] "Lide, D. R. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (85th ed.). CRC Press."
- [69] "Riddick, J. A., Bunger, W. B., & Sakano, T. K. (1986). *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification* (4th ed.). Wiley."
- [70] "Haynes, W. M. (Ed.). (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). CRC Press."
- [71] "PubChem Compound Summary for CID 702 (Ethanol)."
- [72] "Reichardt, C., & Welton, T. (2011). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* (4th ed.). Wiley-VCH."

- [73] U. SIEMANN, "Solvent cast technology—a versatile tool for thin film production.," *springer*, 03 June 2005.
- [74] F. K. T. H. Z. & U. H. Wahid, "Nanocomposite scaffolds for tissue engineering; properties, preparation and applications," *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, vol. 30, pp. 701-735, 2018.
- [75] H. K. S. J. N. D. S. K. J. a. J. L. S. Karki, "Thin films as an emerging," *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 11(5).
- [76] M. C. B. Wojtkowiak, "spectrochimie moléculaire», Technique & Documentation," *Imprimerie bayeusaine*, 1977.
- [77] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure," *Yan Nostrand reinhold companyed* , 1945.
- [78] "Infrared spectroscopy (IR Spectroscopy)," *BYJUS*, 18 may 2022.
- [79] C. Lapointe-Vignola, "Science et technologie du lait : presses inter polytechnique" Fondation de technologie laitière du Québec inc," pp. 64-65, 2002.
- [80] P. Buchwalter, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés," *thèse de doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse*, 2013.
- [81] Y. N, "Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium,

hydroxyapatite et charbon actif," *Université Moulou MammerimTiziOuzou*, 2012.

- [82] S. F. Ramdani S., "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.
- [83] "Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet," *Bull. Un. Phys*, vol. 784 , pp. (895 – 908),, 1996.
- [84] B. A., "thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif," *Université Mentouri Constantine*,, 2011.
- [85] L. 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.
- [86] T. S. ., H. Z. ., T. H. ., J. W. ., H. D. Xingang Wang, "reacherch of pH, cation valence, and ionic strength in thr stability and aggregation behavior of Zinc oxide nanoparticules," *journal of enviremental management* , vol. 267, 1 august 2020.
- [87]
- [88] M. C. M. G. T. F. R. T. & T. P. Isreb, "A combined rheological and thermomechanical analysis approach for the assessment of pharmaceutical polymer blends.," *Polymers*, no. 14(17), 3527., 2022 b.

- [89] X. e. a. Zhang, "Effect of pH on the dissolution and drug release from hydroxypropyl cellulose-based films.," *International Journal of Pharmaceutics*, no. 580, 119217, 2020.
- [90] V. & S. S. Kumar, "pH-dependent behavior of hydroxypropyl cellulose films for controlled drug delivery," *Journal of Applied Polymer Science*, no. 135(12), 46045, 2018.
- [91] "MDPI, Hot Melt Extrusion for Improving the Physicochemical Properties of Polydatin Derived from *Polygoni cuspidati* Extract," *A Solution Recommended for Buccal Applications*, 2023.
- [92] Ashland, "Kluce1™ Hydroxypropylcellulose – Technical Data Sheet.," 2016. [Online].
- [93] "Hydroxypropyl cellulose," *chemicalbook*, 29 04 2025.
- [94] "Exploring the Potential of 3D Printing in Pharmaceutical Development," *Innovare Academics*, 2023.
- [95] X. S. H. L. Y. Y. J. G. C. W. Jia He, "Scalable and Sensitive Humidity-Responsive Polymer Photonic Crystal Films for Anticounterfeiting Application," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. Vol 14/Issue 23, 3 Join 2022.
- [96]
- [98] A. S. T. & F. H. Isogai, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, vol. 3(1), 2011, p. 71–85..

- [99] L. G. L. T. M. O. & L. Z. Iikpoemugh Elo Imiete, *The effect of sulfate half-ester groups on the mechanical performance of cellulose nanocrystal-natural rubber composites*, vol. 30, 2023, p. 8929–8940.
- [100] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *CRC Press*, vol. 85th ed, 2004.
- [101] J. A. B. W. B. & S. T. K. Riddick, "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification," *Wiley-Interscience*, vol. 4th ed, 1986.
- [102] W. M. (. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *CRC Press.*, vol. 92nd ed., 2011.
- [103] L. R. Snyder, "Classification of the Solvent Properties of Common Liquids," *Journal of Chromatography A*, vol. 92, p. 223–230, 1974.
- [104] P. & d. P. J. Atkins, "Physical Chemistry," *Oxford University Press*, vol. 9th ed, 2010.
- [105] Maureen, "Acide citrique et WC : détartrez et nettoyez naturellement vos toilettes !," *fourgon*, 18 avril 2024.
- [106] D. A. W. D. M. H. F. J. & C. S. R. Skoog, "Fundamentals of Analytical Chemistry," *Cengage Learning*, vol. 9th ed, 2014.
- [107] Sigma-Aldrich, "Sodium citrate tribasic dihydrate," *MSDS (Material Safety Data Sheet)*.

- [108] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *CRC Press*, vol. 85th ed, 2004.
- [109] "Citrates Trisodiques Dihydrates," *mon-droguiste*.
- [110] "Bromure de (1-hexadecyl)triméthylammonium, 98 %, Thermo Scientific Chemicals," *fishersci.fr*.
- [111] "Wang Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25), R829."
- [112] "Baghbanzadeh M. et al. (2011). Microwave-assisted synthesis of nanomaterials in solution. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 337–348."
- [113] "Haynes, W. M. (Ed.). (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). CRC Press."
- [114] *Schmidts, T. et al. (2010). Rheological properties of hydroxypropyl methylcellulose sodium salt in aqueous systems, Journal of Applied Polymer Science, 115(2), 985–991.*