

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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



UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA1

Faculté des sciences

Département de chimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN CHIMIE ORGANIQUE

-Thème-

**Préparation et caractérisation de
bio-nanocomposites à base de PLA/PEG/CaCO₃.**

Réalise par :

M^{elle}. Dadou Alya et M^{elle}. Cherifi Oumaima

Soutenu publiquement le 29/06/2025 devant le jury composé de :

Mme. N. BENSEMMANE
Mr. M. KARS
Mme T. BENKACEM
Mr. S. HAMMANI

Maitre de conférences
Professeur
Maitre de conférences
Professeur

Présidente
Examineur
Promotrice
Co-promoteur

USDBlida1
USDBlida1
USDBlida1
USDBlida1

Blida1 2025

Remerciement

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir illuminés, ouvert les portes du savoir , et accordé la volonté ainsi que le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier profondément et sincèrement :

Notre promotrice, ***Mme. T. BENKACEM*** et notre Co-promoteur, ***Mr. S HAMMANI***, qui ont bien voulu consacrer une partie de leur temps pour contribuer à la réalisation de ce travail, nous les remercions sincèrement et chaleureusement pour leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur compréhension.

Nous remercions également à ***Mr. M. KARS***, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'à ***Mme N. BENSEMMANE***, qui a eu l'obligeance de faire partie du jury et d'évaluer notre travail. Qu'ils trouvent ici notre sincères reconnaissance.

Nous n'oublions pas d'adresser nos vifs remerciements et notre gratitude à notre chef d'option, ***Mme N. SALHI***, qui a été présente tout au long de notre cursus autant qu'organicienne, nous motivant et nous encourageant sans relache.

Nous remercions vont également à ***Mme M. Ould Rebai***, ingénieure du Laboratoire d'Analyse Fonctionnelle des Procédés Chimiques LAFPC/USDB, pour son soutien.

Nous remercions aussi ***Mme. K. Haddad***, ainsi que toute l'équipe du laboratoire de recherche pour leur aide et leurs encouragements.

Enfin, nous exprimons notre reconnaissance à toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont aidés, encouragés ou ont contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

À ma maman chérie

Mon trésor, mon amour incommensurable. Tu as toujours été là, avec ta douceur, ton amour et tes prières qui m'ont accompagnée même dans les moments de maladie et de faiblesse. Tu as été mon refuge et mon plus grand soutien à chaque instant. Ce travail est une petite partie de tout ce que tu m'as donné, maman.

À mon papa adoré

Mon héros. Tu m'as appris à me relever chaque fois que je tombais, à ne jamais abandonner et à continuer à avancer. Ta sagesse, ta force et ta présence inébranlable m'ont toujours protégée. Tu es mon rocher, et je te dédie chaque moment de réussite.

À mon grand frère Ouadhah, pour ton soutien inébranlable à chaque étape de ma vie. Merci pour ta présence constante et tes précieux conseils. Tu es l'exemple même du frère idéal, et je suis si reconnaissante de t'avoir à mes côtés.

À mes sœurs Zahra, Rania et Randa, pour votre amour sans fin, vos sourires et votre soutien constant. Vous êtes mes compagnes de vie, mes premières amies, et je vous suis éternellement reconnaissante pour tout ce que vous m'apportez.

À ma belle-sœur Salma, et à mon beau-frère ABDELGHANI pour votre gentillesse, votre amour et votre soutien précieux. Merci d'être une partie si chère de notre famille.

À ma tante Salihha pour ton affection et ta sagesse. Tu as toujours été un pilier sur lequel je pouvais compter.

À mes nièces Lyliia, Tasnim, Chahid, et à mes neveux Ziad et mon petit Mohamed. Vous êtes mes petites étoiles, vos sourires et votre innocence sont des cadeaux précieux. Merci d'être une source constante de joie et d'amour dans ma vie.

*À mes amies Aya, Romeissa, Khaoula, Chaïma, Meryem, et à ma binôme Alya.
Merci à vous tous, Ce travail est pour vous, avec tout mon amour et ma gratitude*



DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

À ma chère maman,

toi qui es la lumière de ma vie et la source de mon espoir, merci de m'avoir appris à rêver, merci pour ton amour, tes prières et ton soutien sans fin. Cette réussite est aussi la tienne, elle est le fruit de ta patience, de tes efforts et de tes sacrifices. Je te la dédie avec tout mon cœur.

À mon cher papa,

toi qui m'as appris que la vie est un combat, et que la meilleure arme est le savoir, grâce à toi, j'ai appris la patience et la générosité sans limites. Mon diplôme est le reflet de ton parcours et le fruit de ton soutien.

Je te dédie cette réussite avec tout mon amour et ma reconnaissance.

À mon cher époux,

le premier à attendre ce moment avec fierté, mon soutien, mon partenaire de vie, mon compagnon de route et la lumière de mes yeux, ma fierté et ma force. Je te dédie cette réussite avec tout mon amour.

À mes chers frères et sœurs, Mohamed, Ishaq, Bouchra, Nour EL Houda, vous par qui Dieu a renforcé mon cœur et mon courage. Vous avez été ma force dans les moments difficiles, et les plus beaux soutiens sur ce chemin. Merci pour tout, du fond du cœur.

À celles qui m'ont soutenue dans mes moments de faiblesse et m'ont entourée d'amour et de bienveillance ma belle-mère Amina et Zineb.

Je n'oublierai jamais celles qui ont marché à mes côtés, partageant mes doutes, mes rêves et mes silences.

À mes amies de cœur, celles qui m'ont soutenue, encouragée et poussée à aller jusqu'au bout : Chaïma, Ibtissam, Malak, Balkis, Kamilia, Fatima, Oumaïma, Mariam, Asmaa. Votre présence a été une lumière sur mon chemin. Merci infiniment.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur tous ceux qui m'ont soutenue, de près ou de loin, par un mot, un geste, une prière ou une pensée bienveillante. Votre présence a compté plus que vous ne l'imaginez.

Merci à chacun de vous.



Alya

LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATION

FTIR : Fourier Transform Infrared

DRX : Diffraction des rayons X.

DSC : Differential Scanning Calorimetry.

UV : Ultraviolet Visible.

OM : Optical Microscopy

CHCl₃ : Chloroforme.

CaCO₃ : Carbonate de calcium

PLA : Polylactic Acid.

PEG : Polyethylene glycol.

POE: Poly oxyde d'éthylène.

NPs : Nanoparticules.

W/O : Water in Oil

L : Taille des cristaux (nm)

m : Masse (Kg).

D : Diamètre moyen des cristallites.

k : La constante de la forme des cristallites égale à 0,9.

λ : Longueur d'onde des rayon X appliqué (souvent 1,5406 Å pour Cu K α).

β : FWHM (largeur à mi-hauteur intégrale en radians).

θ : L'angle de diffraction.

% : Pourcentage.

CC : Carbonate de Calcium.

τ : Contrainte de cisaillement.

η : Viscosité

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1. 1: Structure chimique du PLA.	3
Figure 1. 2: Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique.....	4
Figure 1. 3 : Polymérisation de l'acide lactique.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1. 4: Représentation trois polymorphes du carbonate de calcium	9
Figure 1. 4: Représentation trois polymorphes du carbonate de calcium	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1. 5: Méthode de synthèse de CaCO ₃ micro-et nanoparticules[27].	11
Figure3. 1: Spectres FTIR des poudres de CaCO ₃	18
Figure3. 2: Diffractogramme de rayon X de CaCO ₃	19
Figure3. 3: Micrographies optiques des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-3%CC, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC, observés à un grossissement de ×5.....	21
Figure3. 4: Spectres FTIR du composite PLA/PEG.	22
Figure3. 5: Spectres FTIR des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC.....	23
Figure3. 6: Diffractogrammes de rayons X des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC.....	24
Figure3. 7: Diffractogrammes de rayons X des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC dans l'intervalle 18-30 de 2 θ	25
Figure3. 8: Spectres UV-Visible des films bio-nanocomposites 6PLA4PEG à 1%, 3%, 5% et 10% en CC. (a) transmittance et (b) absorbance.	26
Figure3. 9: Viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des gels 6PLA4PEG xCC.	28

LISTE DES TABLEAUX

Tableau2. 2: Produits chimique utilisés dans la préparation du mélange PLA/PEG/CaCO₃14

Tableau3. 1 : Valeurs des tailles des grains de CaCO₃20

Tableau3. 2: Transmittance lumineuse des bio-nanocomposites à 600 nm27

SOMMAIRE

Remerciement	
Listes des symboles et abreviation	
Liste des illustrations	
Liste des tableaux	
Sommaire	
Résumé	
Introduction Générale	1
<i>Chapitre 1 : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	
1. Introduction.....	2
2. Les matériaux biodégradables.....	2
2.1. Polymères Biodégradables	2
2.1.1. Qu'est-ce que le PLA ?	3
2.1.2. Structure du PLA	3
2.1.3. Unités répétitives	4
2.1.4. La polymérisation :	4
2.1.5. Propriétés du PLA.....	5
2.1.6. Domaines d'application du PLA.....	5
2.1.7. Limites et inconvénients du PLA.....	5
2.1.8. Mélanges à base du PLA.....	6
3. Pourquoi le choix du carbonate de calcium (CaCO_3) ?.....	8
3.1. Méthodes de préparation des nanoparticules de CaCO_3	10
3.2. Méthode de microémulsion eau-dans-huile (W/O)	10
<i>Chapitre 2 : PARTIE EXPERIMENTALE</i>	
2. 1. Synthèse du CaCO_3	13
2. 2. Préparation des mélanges PLA/PEG/ CaCO_3	13
2. 3. Techniques de caractérisation.....	15
<i>Chapitre 3 : RESULTATS ET DISCUSSION</i>	
3. 1. Caractérisation de nanoparticules de CaCO_3 synthétisées :	18
3. 1. 1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) :	18
3.1.2. Diffraction de Rayons X :	19
3.2. Caractérisation de bio-nano composites 6PLA4PEG-x CaCO_3	21
3.2.1. Par microscopie optique (MO).....	21
3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) :	22
3.2.3. La Diffraction de Rayons X (DRX°).....	24
3.2.4. Spectroscopie Ultraviolet Visible :	25
3.2.5. Analyse des propriétés rhéologiques à l'état gel	27
Conclusion Générale	30
Références	Erreur ! Signet non défini.

RESUME

Ce projet vise à développer des bio-nanocomposites avancés pour des applications dans le domaine de l'emballage, en combinant les propriétés biodégradables et flexibles du polymère PLA (acide polylactique) et du PEG (polyéthylène glycol) avec un renforcement mécanique par du carbonate de calcium (CaCO_3) synthétisé par microémulsion inversée. L'amélioration des propriétés par l'addition de particules peut être obtenue par une bonne interaction entre les nanoparticules et la matrice et une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice.

Différentes techniques seront utilisées pour la caractérisation de ces bio-nanocomposites, notamment : la caractérisation rhéologique, la diffraction des rayons X (XRD), la Microscopie Electronique à Balayage, l'Analyse thermique (TGA/DSC), la Spectroscopie IRTF.

Mots clés : Polyacide lactique, Polyéthylène glycol, CaCO_3 , Microémulsion, Nanoparticules, Bio-nanocomposites, Rhéologie.

ملخص

يهدف هذا المشروع إلى تطوير مركبات نانوية حيوية متطورة لتطبيقات التغليف، وذلك من خلال الجمع بين خصائص التحلل الحيوي والمرونة لبوليمرات حمض البولي لكتيك (PLA) وبولي إيثيلين جليكول (PEG) مع التعزيز الميكانيكي باستخدام كربونات الكالسيوم (CaCO_3) المُصنَّعة بتقنية المستحلب الدقيق المقلوب

ويمكن تحسين خصائص هذه المركبات بإضافة الجسيمات من خلال التفاعل الجيد بين الجسيمات النانوية والمصفوفة، بالإضافة إلى التشتت الجيد للجسيمات النانوية داخل المصفوفة. وستُستخدم تقنيات متنوعة لتوصيف هذه المركبات النانوية الحيوية، بما في ذلك التشخيص الريولوجي، X-ray Diffraction و FTIR Spectroscopy، والمجهر الإلكتروني الماسح، والتحليل الحراري (TGA/DSC).

الكلمات المفتاحية: حمض البولي لكتيك، بولي إيثيلين جليكول، كربونات الكالسيوم، مستحلب دقيق، الجسيمات النانوية، المركبات النانوية الحيوية، علم الريولوجيا

Abstract

This project aims to develop advanced bio-nanocomposites for packaging applications by combining the biodegradable and flexible properties of PLA (polylactic acid) and PEG (polyethylene glycol) polymers with mechanical reinforcement using calcium carbonate (CaCO_3) synthesized by inverted microemulsion. Enhanced properties through particle addition can be achieved through good interaction between the nanoparticles and the matrix and good dispersion of the nanoparticles within the matrix.

Various techniques will be used to characterize these bio-nanocomposites, including rheological characterization, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, thermal analysis (TGA/DSC), and FT-IR-ATR spectroscopy.

Keywords: Polylactic acid, Polyethylene glycol, CaCO_3 , Microemulsion, Nanoparticles, Bio-nanocomposites, Rheology.

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères biodégradables ont pris une place croissante dans les recherches scientifiques et industrielles ces dernières années, en réponse aux préoccupations environnementales liées aux plastiques conventionnels. Parmi eux, l'acide polylactique (PLA) est l'un des biopolymères les plus prometteurs en raison de sa biodégradabilité et de son origine renouvelable. Il est couramment utilisé dans le secteur de l'emballage, ainsi que dans les applications médicales et textiles. Cependant, son utilisation reste limitée à cause de sa fragilité, de sa faible résistance thermique et de sa lente vitesse de cristallisation, ce qui limite son potentiel pour certaines applications industrielles.

Pour pallier ces limites, différentes stratégies ont été développées, notamment la plastification et l'incorporation de charges minérales. Le polyéthylène glycol (PEG) est utilisé comme plastifiant afin d'améliorer la flexibilité du PLA, tandis que l'ajout de carbonate de calcium (CaCO_3) permet de renforcer les propriétés mécaniques du matériau.

Dans ce travail, l'objectif est d'étudier l'élaboration et la caractérisation de bio-nanocomposites à base de PLA/PEG/ CaCO_3 , en utilisant la méthode de synthèse du carbonate de calcium nanoparticules par microémulsion inversée, permettant d'obtenir contrôle morphologique des charges minérales.

L'étude s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les matériaux biodégradables, notamment le PLA, ses améliorations par plastifiants et charges, ainsi que la synthèse et les avantages des nanoparticules de CaCO_3 .
- Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale portant sur la synthèse des nanoparticules de CaCO_3 et la préparation des bio-nanocomposites PLA/PEG/ CaCO_3 , et les méthodes de caractérisation utilisées.
- Le troisième chapitre analyse les résultats obtenus, en mettant en évidence l'effet du CaCO_3 sur les propriétés structurales, optiques et rhéologiques des matériaux.

Chapitre 1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Face aux enjeux environnementaux liés aux plastiques traditionnels, les matériaux biodégradables suscitent un intérêt croissant pour leur capacité à se décomposer naturellement. Parmi eux, les polymères biodégradables, comme le polylactide (PLA), sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés écologiques et leur potentiel dans divers domaines.

Ce chapitre traite des caractéristiques du PLA, de ses limites, et des stratégies d'amélioration par mélanges polymères et nanocomposites. Une attention particulière est portée à l'incorporation du carbonate de calcium (CaCO_3), visant à renforcer les propriétés du PLA sans compromettre sa biodégradabilité.

2. Les matériaux biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des substances capables de se décomposer en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques ou biomasse grâce à l'action enzymatique des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Selon l'American Society for Testing and Materials (ASTM), cette dégradation est mesurable dans des conditions spécifiques, conformément à des méthodes normalisées.[1]

Ce processus implique plusieurs étapes (Figure 1) :

- Fragmentation, accompagnée de modifications chimiques et d'une perte des propriétés mécaniques.
- Bio-assimilation par les micro-organismes.
- La minéralisation, où les composés organiques sont convertis en substances simples.

Ces étapes peuvent être observées et mesurées à l'aide de techniques physico-chimiques, conformément à la norme EN 13432 qui est liée à des observations et des mesures physico-chimiques.[1]

2.1. Polymères Biodégradables

Les polymères biodégradables se caractérisent par leur capacité à se décomposer dans l'environnement, grâce à l'action enzymatique de micro-organismes. De nombreuses recherches ont été menées sur ces polymères dans le but de développer des systèmes de

libération contrôlée pour l'industrie pharmaceutique. Parmi les polymères les plus étudiés, l'acide polylactique (PLA) et ses copolymères se distinguent particulièrement par leur biocompatibilité et leur biodégradabilité exceptionnelles, ce qui en fait des choix privilégiés en raison de leur efficacité et de leur non-toxicité.

2.1.1. Qu'est-ce que le PLA ?

Le polylactide (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire et biodégradable, produit à partir d'acide lactique obtenu par fermentation de polysaccharides naturels, comme le glucose. Étant biosourcé et fabriqué à partir de ressources renouvelables, il représente une alternative écologique aux polymères d'origine fossile. Le PLA est rigide, thermoplastique, semi-cristallin ou amorphe, et largement utilisé dans les emballages et textiles, bien que certaines limites actuelles, comme sa résistance à l'eau et sa résilience, nécessitent encore des améliorations.[1-5]

2.1.2. Structure du PLA

Les poly (acide lactiques) sont des polymères synthétiques composés d'unités répétitives chirales de type lactate, dérivées des acides L-(S) ou D-(R), reliées entre elles par des liaisons ester aliphatiques (Figure 1). En raison de la chiralité des acides L- et D-lactiques, les propriétés des poly (acide lactiques) varient en fonction de leur structure. Bien qu'ils ne soient pas totalement biodégradables, ces polymères sont dégradables et biorecyclables, se transformant en produits réutilisables comme les acides lactiques énantiomères.[4]

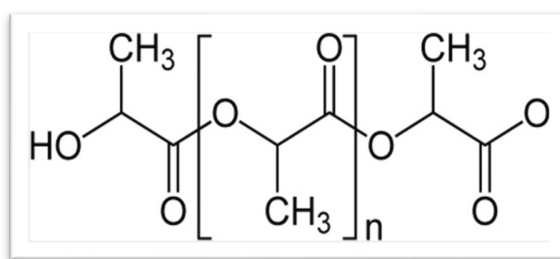


Figure 1. 1: Structure chimique du PLA.

2.1.3. Unités répétitives

Le PLA se compose d'unités répétitives dont la configuration stéréochimique influence ses propriétés. On distingue principalement le PLA L-lactique, D-lactique et le copolymère L/D-lactique.

- **PLA L-lactique** (ou homopolymère L) : Formé uniquement à partir d'acide L-lactique, il est plus cristallin et a une meilleure stabilité thermique.
- **PLA D-lactique** (ou homopolymère D) : Formé uniquement à partir d'acide D-lactique, il est moins cristallin.
- **PLA L/D-lactique** (copolymère) : Mélange des deux types d'acides lactiques, offrant un compromis entre les propriétés mécaniques et la biodégradabilité (Figure 1.2)

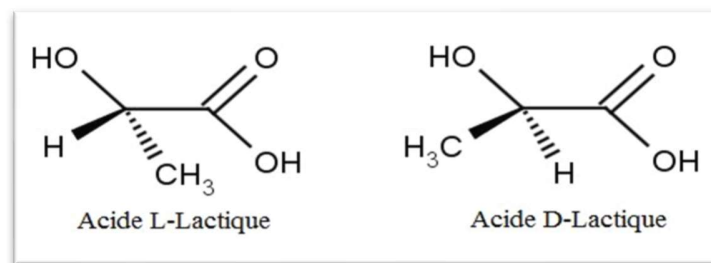


Figure 1. 2: Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique.

2.1.4. La polymérisation :

La condensation de l'acide lactique est dépolymérisée, produisant du lactide, qui est à son tour polymérisé :

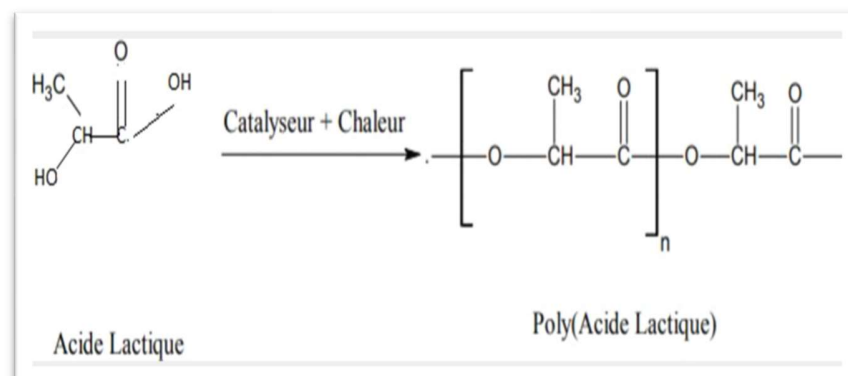


Figure 1. 3 : Polymérisation de l'acide lactique

2.1.5. Propriétés du PLA

Le PLA (acide polylactique) possède des caractéristiques intéressantes qui le rendent adapté à de nombreuses applications. Il est caractérisé par une rigidité élevée et une faible capacité d'élongation avant rupture. À l'état pur, il présente une grande fragilité, similaire au polystyrène. En tant que polymère semi-cristallin, le PLA a une température de fusion pour sa phase cristalline d'environ 175 °C, tandis que sa phase amorphe présente une température de transition vitreuse autour de 60 °C. Le PLA se distingue également par ses propriétés optiques exceptionnelles, offrant une excellente transparence et brillance. Sa perméabilité à la vapeur d'eau en fait un choix privilégié pour des applications comme les textiles et les emballages de légumes frais. Cependant, cette propriété limite son utilisation dans des emballages nécessitant une étanchéité accrue, comme ceux destinés aux produits secs. Le PLA n'est pas soluble dans l'eau, l'éthanol, le méthanol, l'éther isopropylique ni dans les hydrocarbures non substitués. De plus, le PLA présente une réactivité chimique remarquable, ainsi que des propriétés bactériostatiques et piézoélectriques sous certaines conditions. Cependant, sa lente vitesse de cristallisation et sa température de transition vitreuse relativement basse (55-60 °C) limitent son utilisation dans des applications nécessitant une résistance thermique. Des solutions, comme l'ajout de substances lors la transformation, laplastification, l'incorporation de charges et de nanocharges ou le mélange avec d'autres polymères. [5]

2.1.6. Domaines d'application du PLA

Le PLA est utilisé dans les emballages, les bioplastiques, les dispositifs médicaux et l'agriculture. Il imite les plastiques classiques, facilite la libération contrôlée de médicaments en biomédecine, et favorise la croissance des cultures, tout en réduisant l'impact environnemental.[6]

2.1.7. Limites et inconvénients du PLA

Le PLA présente certains inconvénients majeurs, notamment une faible ténacité et une faible résistance à la chaleur. De plus, son taux de cristallisation très lent limite sa

capacité à atteindre une cristallinité élevée, essentielle pour obtenir des propriétés mécaniques et thermiques optimales. Afin de rendre le PLA plus compétitif par rapport aux autres plastiques, diverses stratégies de modification ont été développées, telles que la plastification, la copolymérisation et le mélange à l'état fondu avec d'autres polymères.

2.1.8. Mélanges à base du PLA

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou de biodégradabilité du PLA, de nombreux travaux ont porté sur son mélange avec d'autres polymères ou charges fonctionnelles.

2.1.8.1. Mélanges de PLA et polymères non-biodégradables

Parmi les mélanges rapportés dans la bibliographie, citons les mélanges avec le Poly(éthylène-co-acétate de vinyle) PLA/EVA[7] préparés par extrusion fondue, et compatibilisés par l'EVA greffé à l'anhydride maléique (EVA-g-MA). Aussi, Le mélange PLA/PC, préparé par extrusion réactive trouvé miscible dans toutes les proportions, grâce à l'amélioration des interactions chimiques entre les deux polymères.

Le mélange binaire PLA/TPU[8], préparé par malaxage à l'état fondu, combine les propriétés du PLA, biodégradable et rigide, avec celles du poly(uréthane thermoplastique) (TPU), un élastomère souple et durable. Grâce à leur compatibilité partielle et à l'optimisation des conditions de traitement, ces mélanges présentent des matériaux avec une flexibilité améliorée, une excellente élasticité, et une résistance accrue à l'usure. Le mélange binaire avec polyéthylène téréphtalate PLA/PET préparés par différentes techniques, telles que la solvation, ces mélanges se montrent miscible. Selon Li et al. (2022)[9], des méthodes de préparation telles que la solvation améliore les propriétés mécaniques de ces mélanges, tandis que Zhang et al. (2021)[10] ont étudié l'effet de la composition sur les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PET, soulignant l'importance du contrôle de la proportion des deux polymères pour optimiser les performances. Par ailleurs, les systèmes de poly méthacrylate de méthyle PLA/PMMA[9, 11, 12] ont également été largement étudiés, en raison de leur compatibilité et miscibilité potentielles.

La miscibilité dans ces systèmes permet une amélioration des caractéristiques thermiques et mécaniques, ce qui rend ces mélanges utiles dans des applications optiques et

médicales.

Les matériaux obtenus, qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins, présentent une seule température de transition vitreuse (T_g), dont la valeur dépend directement de la composition du mélange.

2.1.8.2. Mélanges PLA/polymères biodégradables

Les mélanges de PLA (acide polylactique) avec d'autres polymères biodégradables, tels que le PBS (polybutylène succinate), le PCL (polycaprolactone)[13], le PHB (polyhydroxybutyrate), PLA/amidon thermoplastique (TPS)[14], ont été largement étudiés pour améliorer leurs propriétés mécaniques, thermiques et de biodégradabilité. Plusieurs chercheurs ont utilisé la lysine triisocyanate (LTI) pour améliorer la compatibilité entre le PLA et le PCL [13]. Aussi, nous citons comme autre exemple les Mélanges de PLA/PEG polyéthylène glycolauxquels nous nous sommes justement intéressés dans le cadre de notre travail.

2.1.8.3. Mélanges PLA/PEG

Pour ce qui est des mélanges de PLA et de poly(éthylène glycol) (PEG) **PLA/PEG**, ils ont été largement rapportés dans la bibliographie et les résultats obtenus varient de mélanges non miscibles aux mélanges miscible, selon les conditions opératoires appliquées.

L'ajout de PEG au PLA agit comme un plastifiant, modifiant ainsi les propriétés thermiques et mécaniques des films de PLA/PEG. Cette modification influence positivement la stabilité thermique, la flexibilité, et la résistance à la traction des matériaux, les rendant adaptés à diverses applications spécialisées. Le PEG, étant un polymère semi-cristallin, biocompatible et hydrophile, est particulièrement prisé dans des applications telles que les systèmes de libération contrôlée de médicaments, les matériaux d'emballage biodégradables, et les implants médicaux. Sa capacité à se solubiliser dans l'eau et son interaction favorable avec les milieux biologiques sont des propriétés clés pour ces applications. Par ailleurs, le PEG améliore la dégradabilité et la flexibilité des biomatériaux, tout en maintenant de bonnes performances mécaniques, ce qui en fait un matériau de choix pour les produits nécessitant une biodégradabilité rapide et une compatibilité avec les tissus biologiques. [8, 10, 15]

2.1.8.4. Nanocomposites à matrice polymère

Les nanocomposites à matrice polymère ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux polymères purs. L'ajout de charges inorganiques nanométriques permet de renforcer les matrices polymères en termes de rigidité, de résistance mécanique, de propriétés thermiques et, dans certains cas, de fonctionnalités spécifiques comme des propriétés antibactériennes ou des capacités de barrière accrues. Différentes charges inorganiques utilisées dans les nanocomposites :

- **Nanotubes de carbone (CNT) :** Les nanotubes de carbone sont largement utilisés pour améliorer la conductivité électrique et thermique des polymères. Ils sont particulièrement recherchés dans les applications électroniques et de capteurs.[16]
- **Nanoparticules d'argile (montmorillonite) :** Ces charges améliorent les propriétés mécaniques et thermiques tout en offrant une meilleure résistance à la perméabilité aux gaz. Elles sont couramment utilisées dans les emballages alimentaires.
- **Nanoparticules d'oxyde métallique (TiO₂, ZnO) :** Ces particules sont utilisées pour conférer des propriétés antibactériennes ou photocatalytiques. Par exemple, les nanoparticules de TiO₂ sont utilisées dans les revêtements autonettoyants et les films polymères antibactériens.[17]
- **Hydroxyapatite (HAP) :** Utilisée principalement dans les composites biomédicaux pour les implants et les dispositifs orthopédiques, elle est connue pour sa biocompatibilité et sa bioactivité.[18]

Graphène et oxydes de graphène (GO) : Ces charges apportent une amélioration remarquable des propriétés mécaniques et thermiques, tout en offrant des applications potentielles dans les systèmes composites multifonctionnels.

Parmi ces charges, le carbonate de calcium (CaCO₃) se distingue comme un renfort largement utilisé en raison de ses avantages spécifiques.[19]

3. . Pourquoi le choix du carbonate de calcium (CaCO₃) ?

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un composé inorganique polymorphe qui se présente sous trois principales formes cristallines : la calcite, la vaterite, et l'aragonite (Figure 4). Ces polymorphes possèdent la même formule chimique, mais se distinguent par leurs structures cristallines et leurs propriétés physiques, ce qui leur confère des caractéristiques et des applications spécifiques.

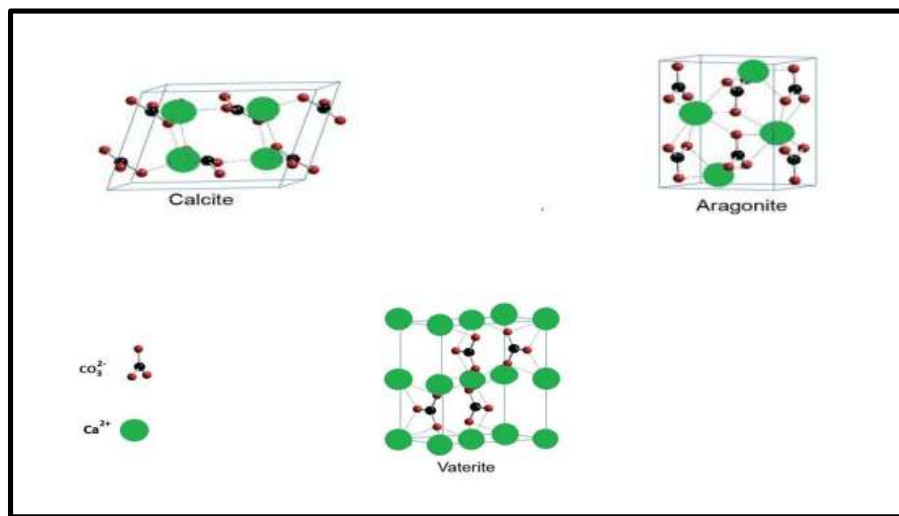


Figure 1. 4: Représentation trois polymorphes du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est une charge abondante, souvent de forme irrégulière et couramment utilisée dans les composites polymères[20, 21]. L'objectif principal de l'utilisation du carbonate de calcium est de réduire le coût et d'améliorer les propriétés des composites[20, 22, 23]. Il a été rapporté que le carbonate de calcium améliore la résistance mécanique, la transformabilité (rhéologie, adhérence) et la cristallinité[22-24]. Toutefois, le carbonate de calcium fait fréquemment l'objet d'un traitement de surface, notamment avec des acides gras, des phosphates, des silanes, des titanates ou des zirconates, afin d'améliorer les interactions entre la charge et la matrice [25].

L'ajout de carbonate de calcium (CaCO_3) modifié par un agent de couplage aluminaté (Al-CaCO_3) dans la matrice de polylactide (PLA) a conduit à une amélioration significative des propriétés mécaniques du matériau. La résistance aux chocs a atteint environ $9,7 \text{ kJ/m}^2$, soit une augmentation de 143 % par rapport au PLA pur. De plus, l'allongement à la rupture a considérablement progressé, passant de 7,5 % à 34 %, représentant une augmentation de

350 % par rapport au PLA pur.[26]

Une étude a révélé que l'incorporation de CaCO_3 jusqu'à 1 % en poids augmentait la résistance à la traction et la flexion, ainsi que la température de déflexion thermique. Cependant, au-delà de 1 %, ces propriétés diminuaient légèrement. De plus, la résistance aux chocs a augmenté d'environ 200 % avec l'ajout de 3 % de CaCO_3 , attribuée à la cavitation aux interfaces polymère-particule. Les nanocomposites ont également présenté une stabilité thermique inférieure à celle du PLA pur.[27]

Ces études suggèrent que l'incorporation de CaCO_3 dans le PLA peut améliorer certaines propriétés mécaniques et de barrière, mais une attention particulière doit être portée à la concentration de CaCO_3 , à la dispersion des nanoparticules et à l'interaction avec la matrice pour optimiser les performances des nanocomposites.[28, 29].

3.1.Méthodes de préparation des nanoparticules de CaCO_3

Plusieurs techniques basées sur des procédés d'émulsion ont été utilisées, notamment la microémulsion inversée.[30], la double émulsion[31], la microémulsion huile-dans-eau (O/W) avec homogénéisation à haute pression (HPH)[32], ainsi que des méthodes de précipitation chimique[33]. D'autres approches, telles que la décomposition de coquilles de mollusques[34], la synthèse par flamme[35], le séchage par pulvérisation[36] et la précipitation réactive à l'aide d'un homogénéisateur à jet haute pression[37], ont également été développées pour produire des nanoparticules de carbonate de calcium.

Nous allons décrire plus précisément la technique mis en œuvre dans notre travail pour la préparation des nanoparticules de CaCO_3 :la méthode de microémulsion eau dans huile

3.2.Méthode de microémulsion eau-dans-huile (W/O)

Dans la préparation des nanoparticules de CaCO_3 par la méthode de microémulsion W/O, une phase aqueuse contenant des ions calcium est d'abord mélangée à une phase organique pour former une microémulsion W/O. Ensuite, une solution aqueuse contenant des ions carbonate est ajoutée dans le récipient, tout en mélangeant à haute vitesse, et le mélange

est poursuivi jusqu'à la formation des particules de CaCO_3 [30]. La dernière étape consiste à séparer les nanoparticules du milieu aqueux (Figure 1.5).

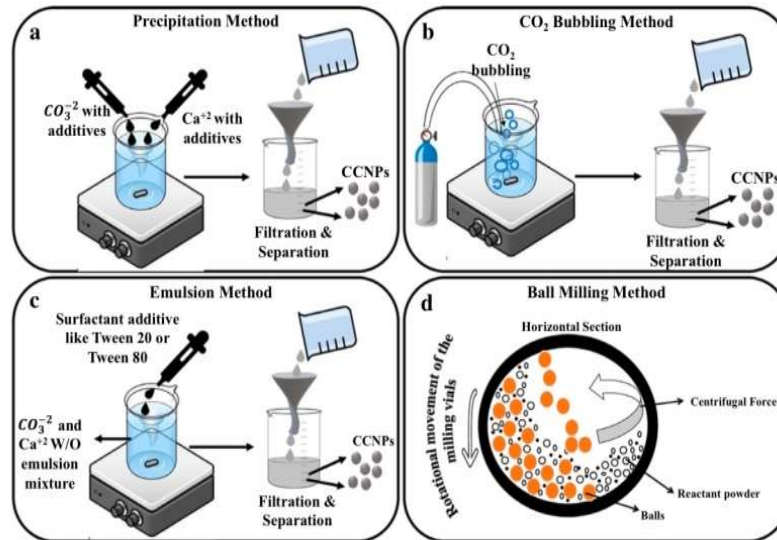


Figure 1. 5: Méthode de synthèse de CaCO_3 micro-et nanoparticules [27].

Pour ce qui est de notre travail, nous ciblons comme objectif principale dans le cadre de ce projet de fin d'études d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du PLA, tout en conservant sa biodégradabilité, afin d'élargir son éventail d'applications économiques et environnementales. L'effet de la présence de CaCO_3 , synthétisé par émulsion inverse, sur le développement des bio-nanocomposites sera également analysé.

Chapitre 2

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre présente les modes opératoires utilisés pour la synthèse des nanoparticules de carbonate de calcium, ainsi que pour l'élaboration des bio-nanocomposites PEG/PLA/CaCO₃ à différents teneurs en CaCO₃. Il est décrit également les produits chimiques et le matériel employés. Cette partie est suivie d'une description des techniques de caractérisation des matériaux obtenus.

2. 1. Synthèse du CaCO₃

Pour la synthèse des nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO₃), 5,30 g de Na₂CO₃ et 5,55 g de CaCl₂ sont pesés et dissous séparément dans 50 ml d'eau distillée. Parallèlement, 18,36 g de Twin 80 et 17,64 g de Span 80 sont introduits dans un bécher de 250 ml, puis mélangés avec 48 ml de toluène, constituant ainsi le mélange organique. Ce mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 10 minutes afin d'obtenir une solution homogène avant d'être soumis à un traitement par ultrasons pour améliorer la dispersion. Par la suite 16 mL de la solution de CaCl₂, puis 16 mL de la solution de Na₂CO₃, sont ajoutés goutte à goutte dans le mélange organique. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant deux heures à une température contrôlée de 33°C. Le mélange obtenu est centrifugé à 6000 tr/min pendant 10 minutes, ce qui permet de récupérer les particules solides formées. Celles-ci sont ensuite lavées successivement avec un mélange eau/éthanol (v/v, 40/60), puis à l'eau distillée à trois reprises. Enfin, la poudre obtenue est séchée dans une étuve à 80 °C pendant 20 heures.

2. 2. Préparation des mélanges PLA/PEG/CaCO₃

En ce qui concerne la préparation des mélanges PLA/PEG/CaCO₃ avec différentes fractions massiques de CaCO₃, La composition de nos mélanges est présentée dans le tableau ci-dessous.

Nous avons utilisé la méthode de coulée sur un substrat en verre (casting process). Le PLA et le PEG (6000) ont été dissous séparément dans 10 ml de chloroforme, sous agitation à 60°C pendant 15 min. ensuite, les deux solutions (PLA/PEG) ont été mélangées.

Parallèlement, Le carbonate de calcium (CaCO_3), à différentes fractions pondérales (1%, 3%, 5% et 7), a été préalablement dispersé dans 10 ml de chloroforme par ultrasons à 60 °C pendant 10 min. La suspension obtenue a ensuite été mélangée à la solution de PLA/PEG, puis, le mélange PLA/PEG/ CaCO_3 a été maintenu sous agitation à 60 °C jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène et visqueux.

La solution de PLA/PEG/ CaCO_3 a été déposée sur des substrats en verre par la méthode de coulé, puis laissé sécher à la température ambiante. Des films ont été obtenus.

Le tableau 2. 2 présente une fiche technique sur les différents produits utilisés dans la synthèse de nos matériaux.

Tableau2. 1: Produits chimique utilisés dans la préparation du mélange PLA/PEG/ CaCO_3

Produit	Donné physico-chimique	Sécurité
PEG600	Point de fusion : 60 °C Solubilité : 550 g/l Densité : 1,2 g/cm ³ (20 °C) pH value: 5 - 7 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C) Nom IUPAC: poly(ethylene oxide), poly(oxyethylene)	
PLA	Formule : $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_n$ Masse molaire : 90.08g/mol Point de fusion : 176°C T°eb : 60 °C Density : 1.25-1.28 g/cm ³ Solubilité : soluble dans THF, chloroforme, dichlorométhane Forme : solide	
Chloroforme	Formule : CHCl_3 Masse molaire : 119 ,38 T°eb : 61,1 °C Densité (20/4) : 1.488 Solubilité : 1,488 Forme : liquide	

2. 3. Techniques de caractérisation

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation de nos matériaux obtenus dans les conditions décrites précédemment.

2. 3. 1. Microscopie optique

La microscopie optique permet d'observer la morphologie des matériaux à l'échelle microscopique. Elle utilise de la lumière visible pour visualiser directement la surface ou la structure interne des échantillons.

Nous avons utilisé cette technique pour examiner l'aspect général de nos composites, notamment la répartition des charges et l'homogénéité de la matière. L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra numérique CCD (charge-coupled device) permettant la capture d'images. Les films ont été maintenus à plat à l'aide de deux lames de verres placés aux extrémités pour faciliter l'analyse.

2. 3. 2. Diffraction par rayons-X

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure cristalline du solide. Cette technique consiste à faire interagir un rayonnement X avec l'échantillon. L'absorption qui en résulte induit des transitions d'électrons des couches internes des atomes.

Les différentes directions de diffraction et l'intensité diffractée permettent l'obtention d'un diffractogramme dont les pics dépendent de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille.

Nous avons utilisé cette technique pour l'identification des différentes phases constituant nos échantillons.

L'analyse a été réalisée au moyen d'un appareil type Bruker D8 Advance. L'échantillon est balayé par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$ produit par une anticathode de cuivre. Le générateur est fixé à 45 kV. Les données sont collectées dans une gamme angulaire comprise entre 5° - 80° en mode 2θ .

2. 3. 3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'étude des interactions entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

L'étude par spectroscopie infra rouge a été réalisée sur un appareil de type PERKIN ELMER, type Spectrum Two avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 4. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , et les spectres sont obtenus par la technique de transmission sur des pastilles translucides.

Celles-ci sont obtenues par dispersion d'environ 1% d'échantillon poudre dans une matrice KBr et compression du mélange à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une pression de 10 kPa ou faire passer les films directement.

2. 3. 4. Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'interaction entre la lumière et la matière, qui fournit des informations sur les caractéristiques optiques des matériaux.

Le spectre est enregistré à l'aide d'un appareil type UV-1900I, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 800-200 nm.

2. 3. 5. Mesures rhéologiques

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre con-plan (MCR 302, Anton Paar GmbH, Germany) de diamètre $\phi = 60\text{ mm}$, en mode rotation contrôlée à 37 °C avec un gap $d = 0,121\text{ mm}$ pour des fréquences allant de 0,1 à 100 Hz. L'analyse des données est faite à l'aide du logiciel Rheoplus US200.

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation des matériaux ; CaCO_3 , obtenus par émulsion inverse et les bio-nanocomposites PLA/PEG/ CaCO_3 ; élaborés par la méthode de coulée sur des substrats en verre. Les différents échantillons élaborés sont désignés par la notation : 6PLA4PEG-xCC où x représente la fraction massique de CaCO_3 (CC) utilisée : 0%, 1%, 3%, 5% et 10%

3. 1. Caractérisation de nanoparticules de CaCO_3 synthétisées :

3. 1. 1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) :

La figure 3. 1. présente le spectre infrarouge obtenu pour le CaCO_3 entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} .

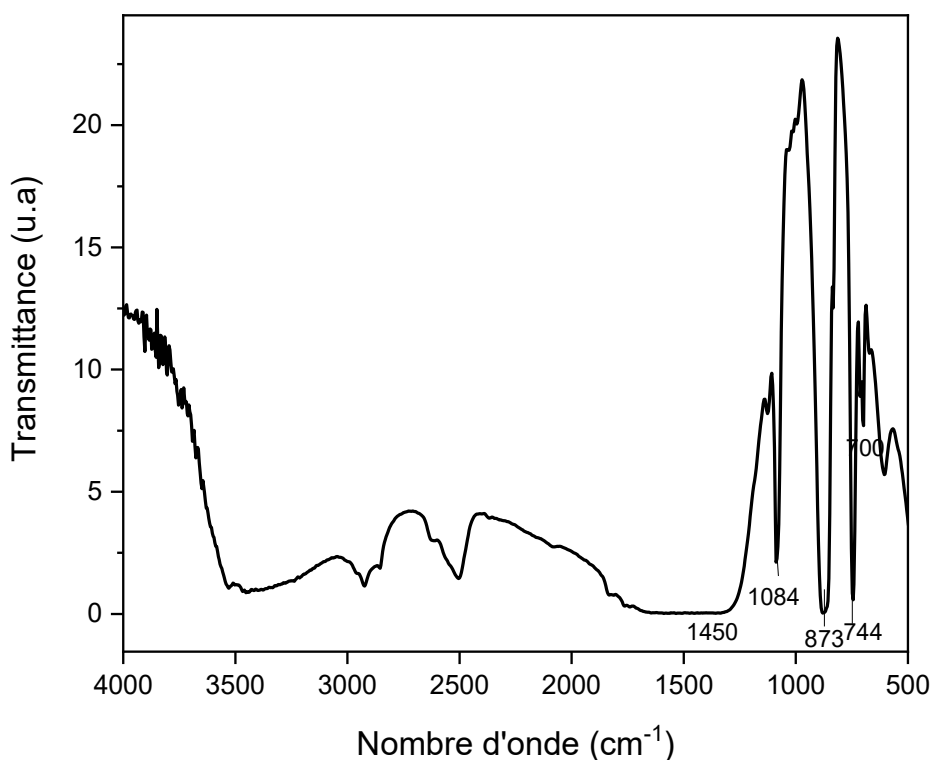


Figure3. 1: Spectres FTIR des poudres de CaCO_3

L'identification a été effectuée par analogie à d'autres études[38] [39-41]. L'examen détaillé du spectre nous a permis de détecter différentes bandes d'absorption caractéristiques à $1430\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$, 1084 cm^{-1} , 873 cm^{-1} , 744 cm^{-1} , 713 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations du groupement (CO_3^{2-}) dans les phases Vaterite et Calcite.

La bande à 713 cm^{-1} est typique de la calcite, tandis que celle à 744 cm^{-1} est caractéristique de la vaterite. La présence d'une bande à 1084 cm^{-1} , absente pour la calcite, confirme également la présence de la vaterite. Ces résultats FTIR révèlent ainsi la coexistence des deux polymorphes vaterite et calcite du carbonate de calcium dans l'échantillon analysé.

3.1.2. Diffraction de Rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée afin d'identifier la nature cristallographique du carbonate de calcium synthétisé, ainsi que d'estimer la taille moyenne des cristallites (Figure 3. 2).

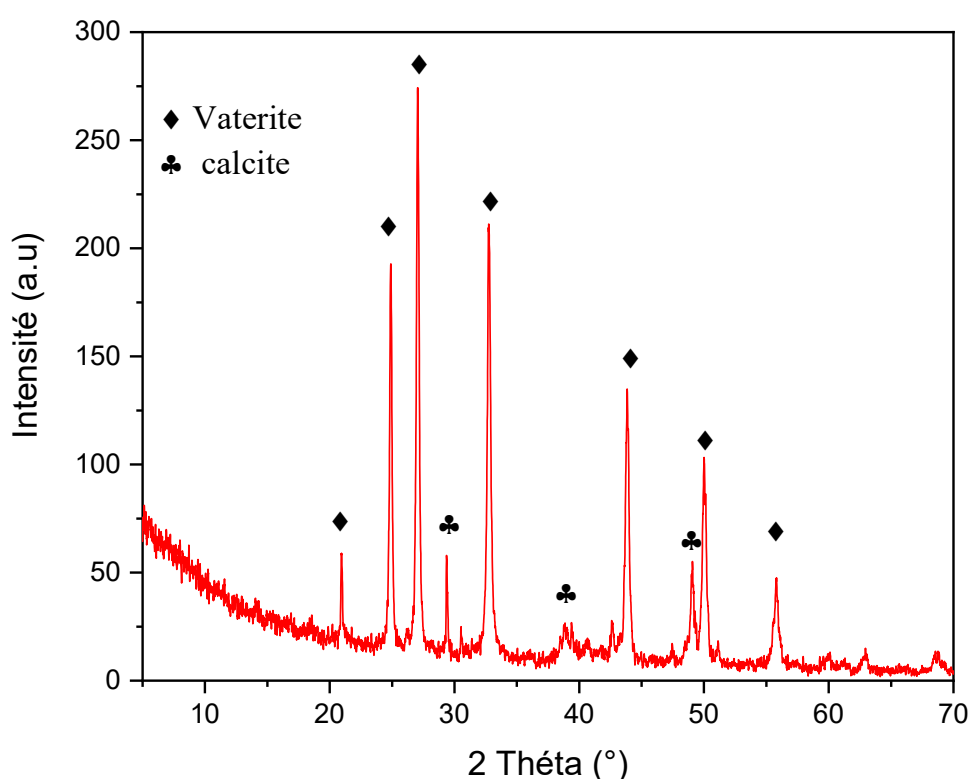


Figure3. 2: Diffractogramme de rayon X de CaCO_3

Les principaux pics observés à $2\theta = 20,94^\circ, 24,89^\circ, 27,03^\circ, 32,76^\circ, 43,84^\circ, 49,07^\circ, 50,02^\circ$ et $55,79^\circ$ correspondants aux plan (002), (100), (101) (102), (110), (112), (104), et (202) respectivement, sont attribués à la vaterite [40, 42, 43]. On distingue néanmoins des pics à $2\theta \approx 29,4^\circ, 39,7^\circ$ et $49,9^\circ$ relative à la phase calcite, correspondant respectivement aux plans cristallins (104), (113) et (018)[40, 43]. La vaterite constitue la phase majoritaire dans l'échantillon analysé.

Par ailleurs la taille moyenne des cristallites a été estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [44].

3.1.3. Évaluation de la taille des grains :

Les valeurs de la taille des grains calculée à partir de l'équation (3-1) sont regroupées dans le Tableau 3. 1

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ --- [3 - 1]}$$

D : Diamètre moyen des cristallites.

k : La constante de la forme des cristallites égale à 0,9.

λ : Longueur d'onde des rayon X appliqué (souvent 1,5406 Å pour Cu K α).

β : FWHM (largeur à mi-hauteur intégrale en radians).

θ : L'angle de diffraction.

Tableau3. 1 : Valeurs des tailles des grains de CaCO₃

phases	Plan	2 Théta (deg)	Intensité *(u.a)	FWHM	D (nm)
vaterite	(100)	27,059	237,983	0,286	285,001
Vaterite	(102)	32,767	187,252	0,346	239,321
Vaterite	(110)	43,847	112,548	0,361	236,785
Vaterite	(112)	49,075	34,633	0,401	217,573
Vaterite	(104)	50,028	83,321	0,391	223,676
Vaterite	(202)	55,070	31,250	0,458	196,099
Calcite	(104)	29,486	5.156	0.811	101.237

La taille moyenne des cristallites est de 214.242 nm, de manière générale, il faut bien noter que la poudre obtenue est de taille nanométrique.

3.2.Caractérisation de bio-nano composites 6PLA4PEG- x CaCO₃

3.2.1. Par microscopie optique (MO)

Les composites ont d'abord été observés à l'aide d'un microscope optique pour examiner leur morphologie.

La figure 3. 3 compare des micrographies obtenues par MO des bio-nano composites 6PLA4PEG- x CaCO₃ à un grossissement de $\times 5$.

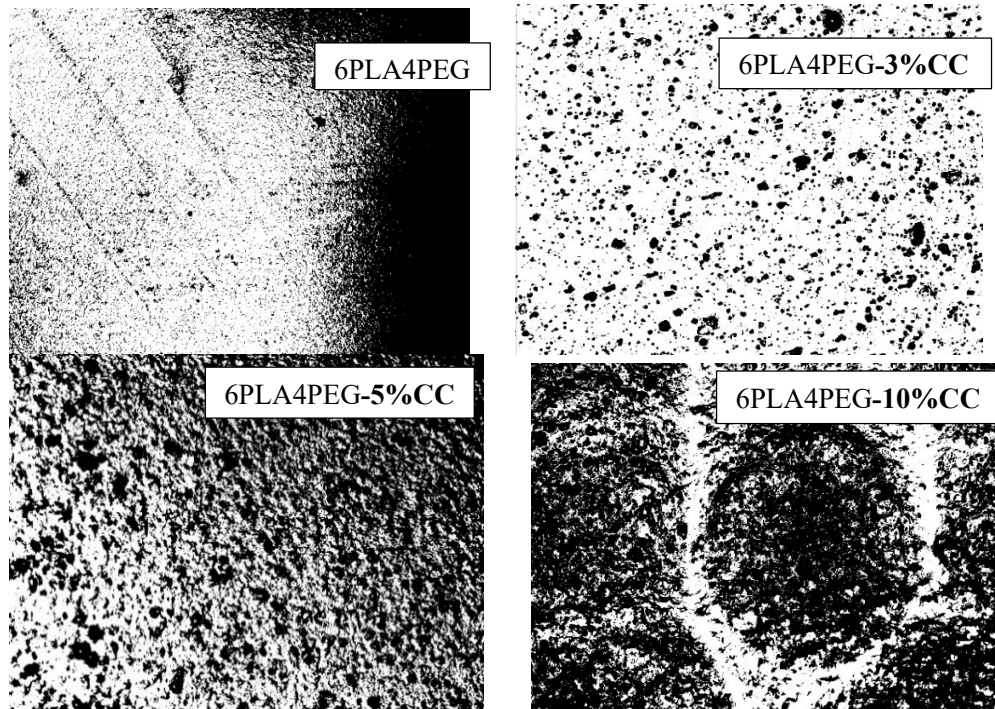


Figure3. 3:Micrographies optiques des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-3%CC, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC, observés à un grossissement de $\times 5$.

Le film PLA/PEG montre une structure homogène avec peu de défauts visibles. Les études morphologiques de surface montrent que les carbonates de calcium CaCO₃ se présente sous forme d'agglomérats constitués de fines particules sphérique. Le NC à 3% en CaCO₃ révèle de petites particules uniformément dispersées. Pour les NC à 5% et 10%, des particules

plus grossières sont clairement visibles, suggérant une agrégation plus prononcée.

3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) :

Le spectre IRTF du composite **PLA/PEG** est présenté dans la Figure 3. 4.

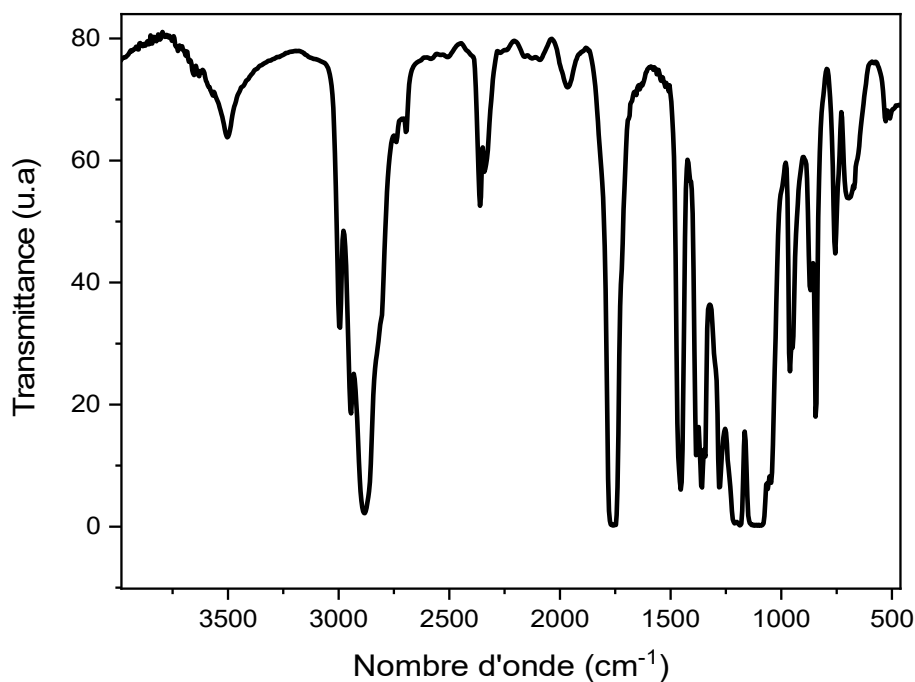


Figure3. 4: Spectres FTIR du composite PLA/PEG.

Le composite **PLA/PEG** est caractérisé par la présence de bandes d'absorption nettes à **1757 cm⁻¹** et **1111 cm⁻¹** caractéristiques aux modes de vibrations des groupements C=O et de la liaison C-O, de groupement éther C-O-C, respectivement.

- La bande à **3471 cm⁻¹** relative aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle terminaux.
- Le pic d'absorption situé vers **2885 cm⁻¹**, attribué au mode de vibration d'élongation de la liaison C-H.

Nous observons aussi ; les bandes et pics caractéristiques suivants :

- Un pic à **1341 cm⁻¹** lié à la vibration de déformation de C-H dans le plan.
- Un pic vers **1456 cm⁻¹** relatif à la vibration de déformation des groupements

CH₃ asymétriques.

- Un pic intense vers **1467 cm⁻¹** correspondant aux vibrations déformation des groupements -CH₂
- Deux pics intenses à **842 et 959 cm⁻¹** relatifs aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.

Ces attributions sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [45, 46] [47] [48]et[49]. De plus les pics à **756 cm⁻¹** et à **691 cm⁻¹** correspondent à la phase cristalline et à la phase amorphe, respectivement. Ils indiquent que le PLA plastifié par PEG, possède une morphologie semi-cristalline[50].

La figure 3. 5 présentes les spectres FTIR de mélange PLA/PEG à différents taux de CaCO₃ dans la région 4000-400 cm⁻¹.

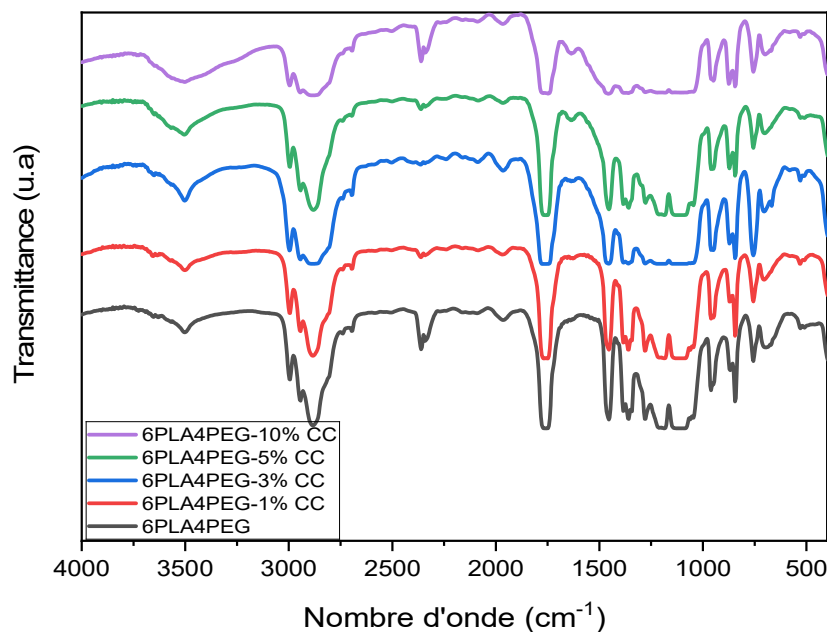


Figure3. 5: Spectres FTIR des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC.

On observe un élargissement progressif de la bande d'absorption située vers 3200–3800 cm⁻¹, associée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles terminaux (–OH), suggérant la présence de groupes –OH à la surface des particules de CaCO₃ ou des interactions de type hydrogène entre le mélange polymérique (PLA/PEG) et les carbonates

de calcium. Parallèlement, la bande autour de 2885 cm^{-1} , associée aux vibrations d'étirement C–H des chaînes polymères, diminue avec l'augmentation de la teneur en CaCO_3 , ce qui peut traduire une modification de la mobilité ou de l'organisation des chaînes polymères. On observe également une diminution de l'intensité de la bande d'élongation du groupement C=O vers 1757 cm^{-1} dans les composites PLA/PEG/ CaCO_3 suggérant une interaction spécifique du C=O avec les particules minérales, confirmant l'existence d'interactions interfaciales. Cependant, les pics caractéristiques du carbonate de calcium, attendus à $1430\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$, 875 cm^{-1} , 744 cm^{-1} , et 713 cm^{-1} , ont été masqués (ou superposés) par les bandes du mélange PLA/PEG.

3.2.3. La Diffraction de Rayons X (DRX°)

La figure 3. 6 présente les diffractogrammes de rayons X des bio-nanocomposites PEG/PLA à différentes compositions en CaCO_3 .

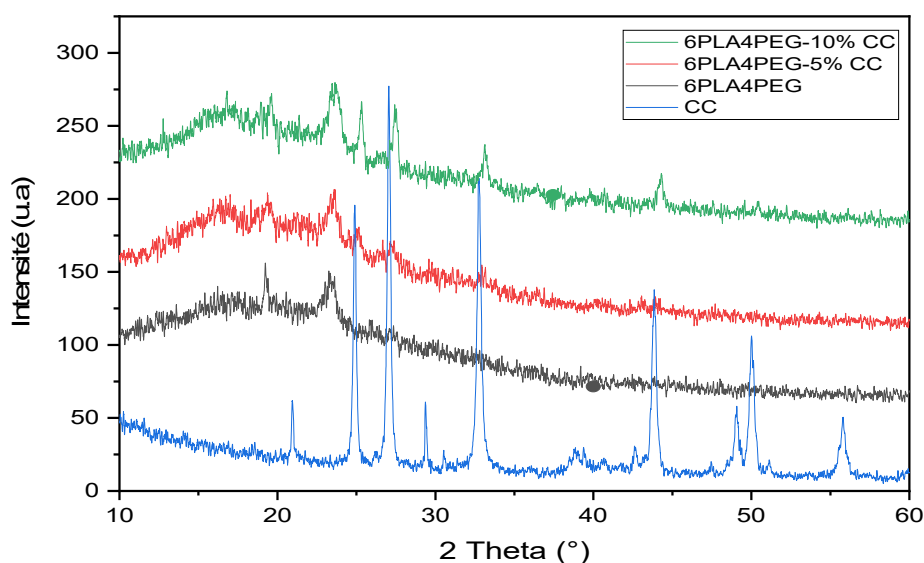


Figure3. 6: Diffractogrammes de rayons X des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC.

La diffraction des rayons X réalisée sur le composite 6PLA/4PEG, présente des pics de diffraction caractéristiques à $2\theta = 19,30^\circ$, $23,26^\circ$ correspondants aux plan (120), (032), respectivement, associés au PEG[51],[52] ,[53]. On distingue également un halo relatif à la phase amorphe du PLA[52].

L'addition de CaCO_3 révèle la présence des pics de cristallins à $2\theta = 25,33^\circ$ et $27,49^\circ$ caractéristique de la vétérite[40, 42, 43]. On note également une augmentation légère des intensités de diffraction avec l'augmentation de taux de CaCO_3 . Traduisant une cristallisation plus marquée de la phase minérale.

Par ailleurs, un déplacement de tous les pics de diffractions caractéristiques, avec une variation moyenne de l'ordre de $0,40\text{--}0,46^\circ$, vers des angles 2θ plus élevés, est observé (Figure 3. 7). Ce décalage est généralement attribué à une réduction des distances interréticulaires, et donc à une compression du réseau cristallin, traduisant de fortes interactions interfaciales entre les nanoparticules de CaCO_3 et la matrice polymère.

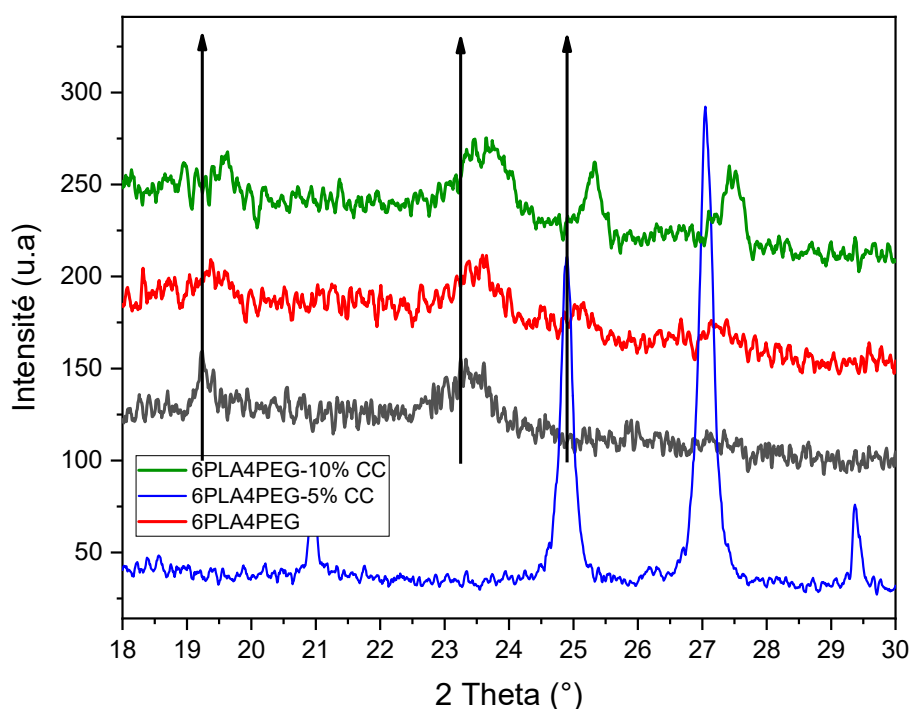


Figure3. 7: Diffractogrammes de rayons X des films 6PLA4PEG, 6PLA4PEG-5%CC et 6PLA4PEG-10%CC dans l'intervalle 18-30 de 2CC.

3.2.4. Spectroscopie Ultraviolet Visible :

Les spectres UV-Visible des films bio nanocomposites PLA/PEG, avec différentes teneurs en carbonates de calcium CaCO_3 , sont présentés dans la Figure 3. 8.

Ces courbes montrent une évolution progressive des propriétés optiques du matériau.

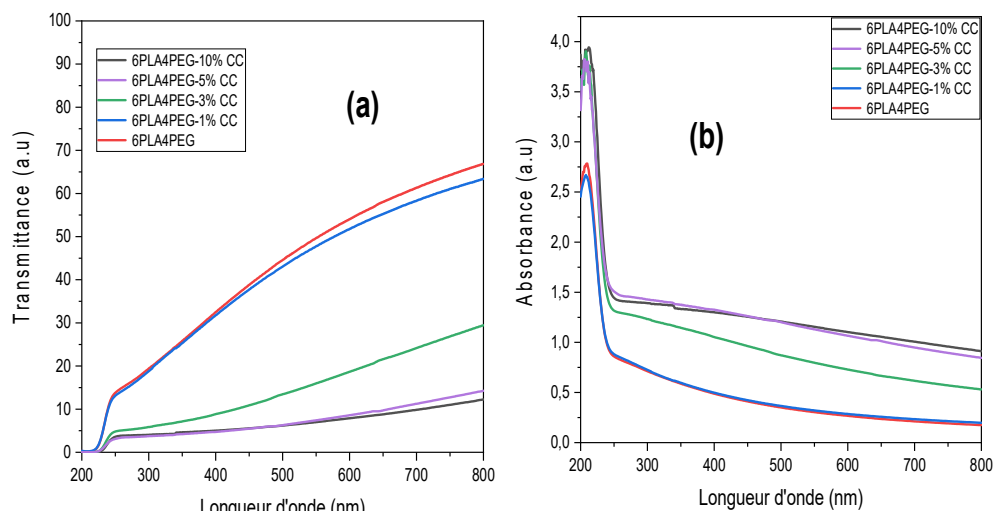


Figure3. 8: Spectres UV-Visible des films bio-nanocomposites 6PLA4PEG à 1%, 3%, 5% et 10% en CC. (a) transmittance et (b) absorbance.

Le film PLA/PEG (60/40) montre une transmittance élevée dans la région visible (400–800 nm), traduisant une bonne transparence optique du matériau, en accord avec les propriétés intrinsèques du PLA et du PEG[54].

L'ajout de carbonate de calcium (CaCO_3) à différentes concentrations (3%, 5 %, 10 %) induit une évolution notable du comportement optique :

- Une diminution progressive de la transmittance dans la zone UV, traduisant une amélioration de la capacité de protection contre les UV.
- Une augmentation de l'absorbance, particulièrement marquée dans la région UV (en dessous de 350 nm), pouvant être liée à la diffusion de la lumière par les particules de CaCO_3 ou à des interactions avec la matrice polymère.

Ces résultats suggèrent que l'ajout de CaCO_3 , bien qu'étant un minéral non absorbant dans l'UV à l'état pur, peut jouer un rôle dans la réduction de la transparence UV par effet de diffusion ou interaction de surface. Cela confère au film une fonctionnalité optique supplémentaire, utile notamment dans les domaines de l'emballage alimentaire ou de la protection de matériaux sensibles à la lumière.

La mesure à 600 nm permet d'évaluer la transparence des films dans le domaine

visible. Le tableau 3. 2 présentes les résultats de la transmittance à 600 nm.

Tableau3. 2: Transmittance lumineuse des bio-nanocomposites à 600 nm

Bio-nanocomposites	T% à 600 nm
6PLA4PEG	56,2
6PLA4PEG-1%CC	51,3
6PLA4PEG-3%CC	18,7
6PLA4PEG-5%CC	8,6
6PLA4PEG-10%CC	7,1

Le film 6PLA4PEG montre une transmittance élevée, ce qui reflète une bonne clarté optique. En revanche, lorsque la teneur en CaCO_3 augmente (1 %, 3 %, 5 % et 10 %), la transmittance diminue progressivement. Bien que cela réduise la clarté visuelle, cela peut aussi améliorer la capacité de filtration des UV. Ce type de comportement est intéressant pour les applications nécessitant une certaine opacité ou une protection contre la lumière, comme les emballages de produits sensibles à la lumière.

3.2.5. Analyse des propriétés rhéologiques à l'état gel

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de propriétés rhéologiques des mélanges de 6PLA4PEG à 0%, 1%, 3%, 5 % et 7% en poids de CaCO_3 .

La figure (3.9) présente les courbes d'écoulement du mélange PLA/PEG et ces composites PLA/PEG/ CaCO_3 à différentes concentrations.

La viscosité (η) des nanocomposites obtenus montre clairement une augmentation dans le domaine de basses fréquences, d'autant plus élevée que la dispersion est bonne [55] (Figure 3. 9). A haute fréquence, toutes les courbes montrent que la viscosité complexe du mélange PLA/PEG chargé diminue linéairement avec l'augmentation de la fréquence, ce qui a donné lieu à un comportement connu sous le nom de non-Newtonien.[56].

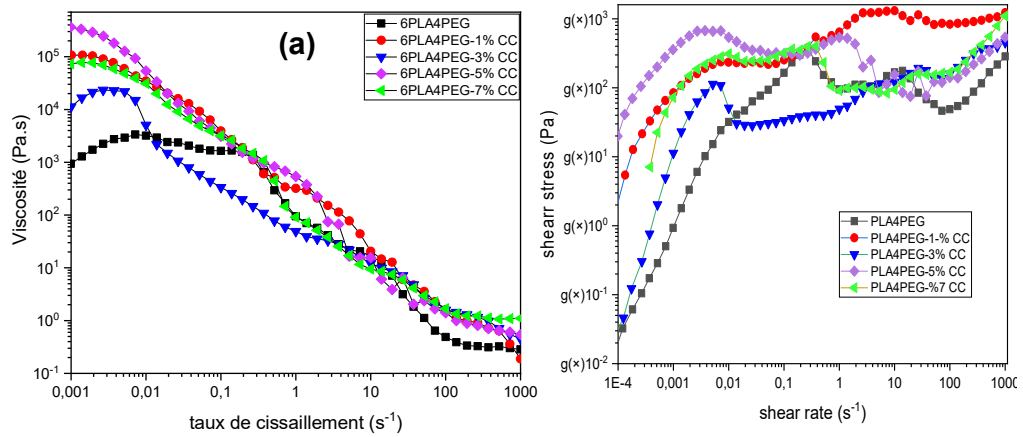


Figure3. 9: Viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des gels 6PLA4PEG xCC.

On observe que les échantillons contenant 1 % et 5 % de CaCO_3 présentent une viscosité plus élevée que le mélange 6PLA/4PEG, peut être attribué à une bonne dispersion des nanoparticules de CaCO_3 et à l'apparition d'interactions physiques entre la CaCO_3 et les chaînes polymères, qui limitent leur mobilité. Des études antérieures ont montré que la présence de charges, surtout lorsqu'elle est bien dispersée, peut entraîner la formation d'un réseau tridimensionnel de type « filler network », provoquant une augmentation de la viscosité à faible sollicitation[56]. Cette structure réduit le volume libre disponible pour le mouvement des chaînes, entraînant un durcissement de la matrice polymérique. On remarque aussi que l'ensemble des courbes de l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sont représentées par deux plateaux newtoniens au faible et fort cisaillement lié par un régime rhéofluidifiant.

L'évolution de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la fréquence montre qu'à faibles fréquences, la contrainte augmente progressivement, ce qui montre un comportement viscoélastique dominée par la phase visqueuse. L'ajout de carbonate de calcium CaCO_3 entraîne une augmentation notable de la contrainte de cisaillement, particulièrement visible à faible fréquence, ce qui traduit une meilleure rigidité du matériau et une structuration renforcée du mélange 6PLA4PEG-xCC. Cette augmentation est marquée à 5% en carbonate de calcium CaCO_3 , traduisant une meilleure dispersion et une interaction plus forte entre la matrice et les particules de CC. À hautes fréquences, la contrainte suit une tendance quasi linéaire pour tous les échantillons, ce qui confirme le comportement

pseudoplastique du système typique des matériaux non newtoniens. Cela reflète une diminution de la viscosité sous l'effet de la sollicitation, ce qui est favorable pour les procédés de mise en forme.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation de films biodégradables à base de PLA/PEG renforcés par des nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO_3), synthétisées par microémulsion inversée. L'objectif principal était d'améliorer les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de la matrice polymère, en vue d'applications potentielles dans le domaine de l'emballage.

Les analyses spectroscopiques (FTIR) ont confirmé la présence d'interactions intermoléculaires entre les groupes fonctionnels du polymère (groupements C=O et OH) et les charges minérales. Un élargissement de la bande OH et une atténuation de la bande C=O ont été observés, indiquant des interactions de type liaison hydrogène avec la surface des particules de CaCO_3 .

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont révélé un léger décalage des pics vers les grands angles 2θ , traduisant une réduction des distances inter réticulaires. Ce phénomène est associé à une compression du réseau cristallin, résultant des interactions interfaciales entre les nanoparticules et la matrice polymère. Ce décalage, observé de façon cohérente pour différents taux de charge, confirme l'intégration des charges minérales au niveau nanométrique.

L'analyse UV-Visible a montré une diminution de la transmittance optique avec l'augmentation de la teneur en CaCO_3 , traduisant une opacification progressive des films. Bien que la clarté visuelle diminue, cette propriété peut être avantageuse pour des applications de protections contre la lumière.

L'étude rhéologique a mis en évidence un comportement pseudoplastique favorable des bio-nanocomposites à la mise en forme, ainsi qu'un renforcement de la matrice PLA/PEG lié à la bonne dispersion des nanoparticules de CaCO_3 .

L'ensemble des résultats obtenus montre que l'incorporation contrôlée de nanoparticules de CaCO_3 permet de moduler les propriétés structurales, optiques et

d'interaction des films PLA/PEG. Ces bio-nanocomposites présentent un bon compromis entre transparence, cristallinité et interactions polymère-charge, ce qui les rend prometteurs pour des applications dans le domaine de l'emballage écologique.

Au-delà de ses implications scientifiques, ce mémoire témoigne d'un véritable parcours d'apprentissage. Il nous a offert l'opportunité de relier la théorie à la pratique, de confronter nos hypothèses à la réalité expérimentale, et de développer une méthode de travail rigoureuse et autonome. Chaque difficulté rencontrée fut une leçon, chaque résultat une source d'analyse et de remise en question. Ce projet nous a permis d'acquérir des compétences concrètes en formulation, en instrumentation, mais aussi en gestion de projet, en analyse critique et en communication scientifique.

Nous sommes fières d'avoir contribué, à notre échelle, à la dynamique actuelle vers des matériaux plus intelligents, plus responsables et plus durables. Nous espérons que cette étude constituera un socle solide pour des recherches futures dans les domaines des emballages bio-sourcés, des nanocomposites écologiques, ou encore des systèmes à propriétés optiques et mécaniques modulables.

Ce travail n'est pas une fin, mais une impulsion : celle de poursuivre la recherche avec passion, curiosité et engagement envers les enjeux de demain.

References

- [1] S.H. K.S. Abid Nadira, ,Hamid Marwa,Messoudi Zineb,Gheraissa Aissa, Amélioration de la qualité des films biodégradables à base de PLA pour l’emballage alimentaire Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED, 2022, p. 54.
- [2] S.D. B. GHOUINI, Étude comparative des performances du PLA et PVC, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA.
- [3] E.d.p.b. D. NOUANI, Scientifique Ecole Nationale Polytechnique, 2016, p. 61.
- [4] P.d.f. M.J.L.A.C. Vert, (2002) 79.
- [5] S.D.D.B. Laichi Houria Roumaissa. Ould Rebai Meriem Elaboration et caractérisation d’un bionanocomposite à base de PEG/PLA/TiO₂., Blida, 2023, p. 68.
- [6] N.R.N. K.M. Nampoothiri, R.P.J.B.t. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, 101(22) (2010) 8493-8501.
- [7] A. Kumar, et al. (2023). "PLA/PS blends with compatibilizers: Improving miscibility for food packaging applications." Food Packaging and Shelf Life, 37, 101-110. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101110.
- [8] H. Wang, et al. (2023). "Thermal and mechanical properties of PLA/PEG blends for biomedical applications." Polymers, 15(2), 182. DOI : 10.3390/polym15020182.
- [9] Y. Li, et al. (2021). "Preparation and properties of PLA/PMMA blends for optical applications." Polymer Bulletin, 78(4), 2275-2287. DOI : 10.1007/s00289-020-03358-3.
- [10] X. Zhang, et al. (2021). "Effect of PEG on the crystallization and mechanical properties of PLA/PEG blends." Materials Science and Engineering C, 121, 111848. DOI : 10.1016/j.msec.2020.111848.
- [11] H. Chen, et al. (2023). "Improving optical and mechanical properties of PLA/PMMA blends for medical applications." Materials Science and Engineering C, 138, 112569. DOI : 10.1016/j.msec.2023.112569.
- [12] J. Yang, et al. (2020). "Morphology and properties of PLA/PMMA blends: A review." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 58(12), 1067-1078. DOI : 10.1002/pola.29271.
- [13] Enhancement of PLA/PCL Blends Compatibility using Lysine Triisocyanate as a Crosslinking Agent" - Journal of Applied Polymer Science.
- [14] P. Blends of Thermoplastic Starch and Polylactic Acid: Structure, and Applications" - Polymer Engineering & Science, 2019.
- [15] C. Liu, et al. (2022). "Synthesis and characterization of PLA/PEG blends for controlled drug release." Journal of Applied Polymer Science, 139(2), e52478. DOI : 10.1002/app.52478.
- [16] w.c.c.f.w.-a.-c.-n.-a.-c.-g.u.s.c.c.A.J. What Are Carbon Nanotubes? A Complete Guide." CNanotube.
- [17] R. Dadi, Synthèse de nanoparticules d ‘oxydes métalliques et leur activité antibactérienne, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2019.
- [18] P. Turon, L.J. Del Valle, C. Alemán, J.J.A.S. Puiggalí, Biodegradable and biocompatible systems based on hydroxyapatite nanoparticles, 7(1) (2017) 60.

- [19] A.K.H. Al-Nafiey, Reduced graphene oxide-based nanocomposites: Synthesis, characterization and applications, Doctoral dissertation, Lille 1, 2016.
- [20] B.M. Leong Y., Ishak Z., Ariffin A., Pukanszky B. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 3315–3326.
- [21] A.A. sman M., Suter U. Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites. *Polymer* 2004, 45, 1177–1183.
- [22] J.L. Sabzi M., Atai M., Ghasemi I. PLA/sepiolite and PLA/calcium carbonate nanocomposites: a comparison study. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 129, 1734–1744.
- [23] D.S. Sitthi D., Karnik T., Jim S. Effect of calcium carbonate on crystallization behavior and morphology of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Key Eng. Mater.*
- [24] S.d.C.J. Rocha D., de Oliveira S., dos Santos Rosa D. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO₃ films into agriculture. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46660.
- [25] K. Helanto, Talja, R., & Rojas, O. J. (2021). Effects of talc, kaolin and calcium carbonate as fillers in biopolymer packaging materials. *JOURNAL OF POLYMER ENGINEERING*, 41(9), 746-758. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2021-0076>.
- [26] X. Zhou, Wang, L., & Zhang, W. (22 octobre 2024). Renforcement par charges rigides dans des composites PLA-Carbonate de calcium. ResearchGate. <https://www.researchgate.net/publication/32994187>.
- [27] P.S.G.K. Ankit Pundir, Sanjay Kumar Nayak. Effect of Nanocalcium Carbonate Content on the Properties of PLA Nanocomposites. *J of Composites and Biodegradable Polymers* 2017,5 (1) ,26-33. <https://doi.org/10.12974/2311-8717.2017.05.01.4>.
- [28] B.M. W. M. Aframehr, P. Heidarian, T. Behzad, M. Sadeghi, R. Bagheri, Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties and biodegradability of polylactic acid, *Fibers. Polym.*, 18 (2017) 2041-2048.
- [29] Y.F.T. Nashwan Q. Mahmood, Mohammed Hikmat, Mohammed S. Abdulsatar, Peter Baumli. *Journal of Engineering*, 2024, Volume 30, Issue 3, Pages 1-14.
- [30] S.T. Qian K, Tang T, Zhang S, Liu X, Cao Y. Preparation and characterization of nano-sized calcium carbonate as controlled release pesticide carrier for validamycin against *Rhizoctonia solani*. *Microchimica Acta* 2011, 173:51-57.
- [31] G.R.S.o.p.c.c.n.u.m.e.m.C.J. 2004, 66:745-750.
- [32] I.M. Shafiu Kamba A, Tengku Ibrahim TA, Zakaria ZaB. A pH-Sensitive, Biobased Calcium Carbonate Aragonite Nanocrystal as a Novel Anticancer Delivery System. *BioMed research international* 2013, 2013:1-10.
- [33] F.H. Ueno Y, Takagi Y, Ueno A, Mizushima Y. Drug-incorporating calcium carbonate nanoparticles for a new delivery system. *J Controlled Release* 2005, 103:93-98.
- [34] Z.A. Islam KN, Ali M, Hussein MZB, Noordin M, Loqman M, et al. Facile synthesis of calcium carbonate nanoparticles from cockle shells. *J Nanomate* 2012, 2012:1-5.
- [35] S.W. Huber M, Loher S, Maciejewski M, Krumeich F, Baiker A. Flame synthesis of calcium carbonate nanoparticles. *Chem Commun* 2005:648-650.
- [36] F.M. Rigby S, Van Der Walle CF. Engineering silica particles as oral drug delivery vehicles. *Curr Pharm Des* 2008, 14:1821-1831.
- [37] H.L.S.o.c.c.n.b.r.p.u.a.h.p.j.h.C.E.J. Casanova H, 175:569-578.
- [38] J. Tao, FTIR and Raman studies of structure and bonding in mineral and organic-mineral

composites.

- [39] B.P. H. Madupalli, M.M.J.J.o.s.s.c. Tecklenburg, Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite, 255 (2017) 27-35.
- [40] M.D. P. Ranjane, P. S. Kulkarni, J. Appl. Polym. Sci. 2023, 140(41), e54533. <https://doi.org/10.1002/app.54533>.
- [41] M.S. B. Myska, K. Hurle, B. Demmert, R. Detsch, A. R. Boccaccini, S. E. Wolf, RSC Adv. 2019, 9, 18232.
- [42] X.S. X. Luo, Y. Cao, L. Song, X. Bu, RSC Adv. 2020, 10, 7976.
- [43] K.K. Y. Kezuka, K. Eguchi, M. Tajika, Minerals 2017, 7, 7.
- [44] P. SCHERRER, Nach. Ges. Wiss. Göttingen (1918) 98.
- [45] C. Alkan, Günther, E., Hiebler, S., Ensari, Ö. F., & Kahraman, D., Polyethylene glycol-sugar composites as shape stabilized phase change materials for thermal energy storage. , Polymer Composites, ((2012).) 33(10), 1728-1736. .
- [46] B.W. Chieng, Azowa, I. N., Wan Md Zin, W. Y., & Hussein, M. Z., Effects of graphene nanoplatelets on poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites. , Advanced Materials Research, ((2014).) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1024.136>.
- [47] B.W. Chieng, Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Hussein, M. Z., Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly (ethylene glycol): Mechanical, thermal and morphology properties., Journal of Applied Polymer Science. (2013) 4576-4580.
- [48] B.W. Chieng, Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., & Hussein, M. Z. (2013). Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of nanofiller on the mechanical properties. Int.J. Mol. Sci, 14(10), 20005–2001.
- [49] N. Sundar, Stanley, S. J., Kumar, S. A., Keerthana, P., Kumar, G. A., Development of dual purpose, industrially important PLA-PEG based coated abrasives and packaging materials., Journal of Applied Polymer Science, ((2021)) 138(21), 50495.
- [50] H.N. V. Katiyar, Polymer Chemistry (2010) 1491–1500,.
- [51] L. Jia, Zhang, W. C., Tong, B. & Yang, R, Crystallization, mechanical and flame-retardant properties of poly(lactic acid) composites with DOPO and DOPO-POSS, Chinese Journal of Polymer Science ((2018)) 36, 871–879
- [52] E.H. Ozdemir, J., Characterizations of PLA-PEG blends involving organically modified montmorillonite, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ((2017)) 127, 343–349.
- [53] M.S.A.S. Shah, Nag, M., Kalagara, T., Singh, S., & Manorama, S. V., Silver on PEG-PU-TiO₂ Polymer Nanocomposite Films : An Excellent System for Antibacterial Applications, Chemistry of Materials ((2008)) 2455–2460.
- [54] L.F. Iglesias Montes ML, Dominici F, Torre L, Cyras VP, Manfredi LB and Front. Chem., 26 March 2019 | <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00157>.
- [55] F.P.L. Mantia, M. Morreale, R. Scaffaro, S.R.a.m.b.o.L.c.c.n.a.m.J.A.P.S. Tulone, 127, 2544–2552.
- [56] S.M. Bhasney, A. Kumar, V. Katiyar, Microcrystalline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological, mechanical, thermal and rheological properties; 2019., (2019).