

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des sciences**  
**Département de chimie**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Organique**

**THÈME :**

# **Synthèse et caractérisation des nanocomposites multicouches**

Présenté par

**BEKKOUCHE Yousra et AISSAOUI Walid**

Soutenue le 13-07-2022, devant le jury composé de :

Mr. M. Kars	Maitre de conférences	USD Blida 1	Président
Mr. A. Ouradi	Maitre de conférences	USD Blida 1	Examinateur
Mme. T. Benkacem	Maitre de conférences	USD Blida 1	Promotrice
Mr. S. Hammani	Maitre de conférences	USD Blida 1	Co-Promoteur

**Blida1, Juillet 2022**

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire du département de chimie, faculté des sciences, université Saad Dahleb.

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour faire ce modeste travail.

Nos sincères remerciements à Mme BENKACEM et Mr HAMMANI pour nous avoir encadrés et pour nous avoir soutenus avec enthousiasme pendant toute

cette année, nous leur sommes reconnaissants pour leurs disponibilités, leurs précieux conseils et leur assistance, on leur remercie pour la confiance qu'ils nous ont accordée pendant la réalisation de notre mémoire.

Nous remercions les membres de jury, Mr. M. KARS et Mr. A. OURADI pour avoir acceptés d'examiner ce mémoire, et nous profitons pour leur exprimer toutes nos considérations

C'est avec un grand plaisir que nous remercions notre chef d'option, qui était présente durant notre cursus autant qu'organiciens à nous motivés et nous encouragés, Mme SALHI NASSIMA.

On tient particulièrement à remercier Monsieur DJALAB Abdelkader pour son aide et ses encouragements, (Merci infiniment Khalou pour tout ce que vous m'avez donné comme conseils, livres, matériels... mais surtout d'être le meilleur oncle).

Nous adressons nos vifs remerciements à Mme KASMI responsable de laboratoire de chimie à Blida, pour nous avoir accueillis dans son laboratoire

Nous exprimons nos remerciements à l'équipe des trois laboratoires pour avoir facilité notre travail

Ainsi que madame Daikhi et madame Nachida Bensemmane qui nous ont beaucoup aidés.

Nous remercions ainsi tous nos camarades et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

## Dédicaces

الشكر والحمد لله

“ LAST BUT NOT LEAST, I WANNA THANK ME!, I WANNA THANK ME FOR BELIEVING IN ME, I WANNA THANK ME FOR DOING ALL THIS HARD WORK, I WANNA THANK ME FOR HAVING NO DAYS OFF, I WANNA THANK ME FOR NEVER QUIT”

Je défie ce modeste travail :

A ma chère **OUMMI** et mon cher **PAPA**, les sources de mes efforts, à ceux qui étaient toujours là pour moi, me pousser vers le haut et m'aider  
Je les remercie pour leurs sacrifices et le dévouement pour mon bonheur.

<3

A ma « unique sœur » RADIA.

A mon cher oncle Abdelkader Djalab et ma chère tante, et toute ma famille.

A mon cher Nani.

A mes copines Ikram, Chaima, Amel, Anfel, Lydia, Kahina, Samar, Salima, Chahinez.

A tous mes amis(e) de notre promo 2021-2022

A Rouïba.

A tous les gens qui m'ont soutenue durant mon cursus, et toute personne qui m'a aidée de loin ou de près.

A mon cher binôme Walid.

Yousra

## Dédicaces

الشكر والحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Je dédie ce mémoire

A mes parents qui ont éclairé mon chemin et qui m'ont encouragé et soutenu  
tout au long de mes études

A mes frères et mes sœurs

A mes meilleurs amis (Mohamed, Youcef, Billel et  
Abd AL-Karim)

A mes chères amies (Fayçal, islâm, Yazid, Farid, Yasmine, Nachida, Celina,  
Romaïssa, Fadia, Anfel, Nour El Houda, Lydia et Hiba)

A tous mes condisciples de la promotion Chimie Organique

A mon binôme BEKKOUCHE YOUSRA qui m'a supporté et m'a fait confiance  
tout au long de ce travail.

A toute la famille : AISSAOUI

A toute la famille : BEKKOUCHE

A notre promotrice Mme. T. BENKACEM et notre Co-promoteur  
M.S.HAMMANI

A nos chers enseignants sans aucune exception Je dédie ce travail !

Walid

## Résumé

L'introduction de nanoparticules inorganiques dans la matrice des polymères a créée des nanocomposites et révolutionné le monde des matériaux. Notre travail actuel consiste à utiliser des nanocomposites à base de polymères biodégradables : acide poly lactique (PLA) et le polyéthylène glycol (PEG) combinés avec des nanoparticules de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Les avantages de ces polymères sont la dégradabilité et la biocompatibilité. Le  $\text{TiO}_2$  est synthétisé à partir d'isopropoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) par la méthode sol-gel et est utilisé dans la production des films à partir des nanocomposites, sur des substrats de verre sous forme de sandwichs PLA-( $\text{TiO}_2$ / PEG)–PLA, puis déterminer leurs propriétés structurelles et optiques. Ces films présentent un intérêt évident dans de nombreux domaines techniques car le dioxyde de titane est un matériau (agent de protection) intéressant du fait de son inertie chimique et de sa stabilité mécanique.

**Mots clés :** Nanocomposites, Polyacide lactique, Polyéthylène glycol,  $\text{TiO}_2$ , Sol-Gel, Films, Biodégradables, Sandwichs.

## Abstract

The introduction of inorganic nanoparticles into the matrix of polymers has created nanocomposites and revolutionized the world of materials. Our current work consists of using nanocomposites based on biodegradable polymers: polylactic acid (PLA) and polyethylene glycol (PEG) combined with nanoparticles of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). The advantages of these polymers are degradability and biocompatibility.  $\text{TiO}_2$  is synthesized from titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) by the sol-gel method and used in the production of films from nanocomposites, on glass substrates in the form of sandwiches PLA-( $\text{TiO}_2$ / PEG)– PLA, then determine their structural and optical properties. These films are interesting in many technical fields because titanium dioxide is an interesting material (protective agent) because of its chemical inertness and its mechanical stability.

**Keywords:** Nanocomposites, Polylactic acid, Polyethylene glycol,  $\text{TiO}_2$ , Sol-Gel, Films, Biodigradables, Sandwiches.

## ملخص

أدى إدخال الجسيمات النانوية غير العضوية في مصفوفة البوليمرات إلى ظهور مركبات نانوية وأحدث ثورة في عالم المواد.

يتكون عملنا الحالي من استخدام المركبات النانوية القائمة على البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي: حمض polylactic (PLA) (البولي إيثيلين جلايكول) PEG (جنبًا إلى جنب مع جزيئات نانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم) TiO<sub>2</sub>. مزايا هذه البوليمرات هي قابلية التحلل والتوافق الحيوي.

يتم تصنيع TiO<sub>2</sub> من أيزوبروبوكسيد التيتانيوم) 4 (Ti (OCH (CH<sub>3</sub>) 2) بطريقة sol-gel ويستخدم في إنتاج الأفلام من المركبات النانوية، على ركائز زجاجية في شكل شطائر PLA - (TiO<sub>2</sub> / PEG) - PLA، ثم تحديد خصائصها الهيكلية والبصرية.

هذه الأغشية مثيرة للاهتمام في العديد من المجالات التقنية لأن ثاني أكسيد التيتانيوم مادة مثيرة للاهتمام (عامل وقائي) بسبب خمولها الكيميائي واستقرارها الميكانيكي.

**الكلمات المفتاحية:** مركبات نانوية، حمض عديد حمض اللبنيك ، بولي إيثيلين جلايكول ، TiO<sub>2</sub> ، سول-جيل ، أفلام ، مواد قابلة للتحلل ، سندويشات.

## Liste des symboles et abréviations

**PVD : (Physical Vapor Deposition)**

**CVD : (Chemical Vapor Deposition)**

**TiO<sub>2</sub> : dioxyde de titane**

**NP(s) : nanoparticule (s)**

**UV : ultra-violet**

**FTIR : infrarouge à transformé de fourrier**

**DRX : la diffraction des rayons X**

**PLA : Polylactique acide**

**(Ti (OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) : isopropoxyde de titane**

**PEG : Polyéthylène glycol**

**ZnO : oxyde de zinc**

**HNO<sub>3</sub> : acide nitrique**

**CHCl<sub>3</sub> : Chloroforme**

**D : diamètre moyen des cristallites.**

**$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X utilisés, k : facteur qui dépend de la forme des cristallites pris égale à 0.9  $\theta$  : abscisse angulaire du maximum de la raie.**

**B : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian**

**Å : Ångström (Unité de Longueur)**

**I% : le pourcentage relatif de la présence de la forme**

**I (110) : l'intensité du pic du rutil**

**I (101) : l'intensité du pic d'anatase**

## Liste des figures

Figure I. 1 : Utilisation de nanoparticules dans les objets du quotidien.....	5
Figure I. 2 : Structure de l'acide poly (lactique). .....	8
Figure I. 3 : Structure de polyéthylène glycol (PEG). .....	9
Figure I. 4 : Différents procédés d'élaboration de nanoparticules. ....	11
Figure II. 1 : Organigramme de la préparation de nano particules de TiO <sub>2</sub> par procédé sol-gel...15	
Figure II. 2 : Organigramme de la préparation de nanocomposites de PLA-TiO <sub>2</sub> / PEG-PLA... .17	
Figure II.3 : Le film de composite PLA-(PEG/TiO <sub>2</sub> )-PLA .....	18
Figure III. 1 : Diffractogramme de rayons X de TiO <sub>2</sub> -550 (A= Anatase, R = Rutile) .....	21
Figure III. 2 : Diffractogrammes de rayons X des films PLA-PEG/xTiO <sub>2</sub> -PLA étudiés. ....	23
Figure III.3 : Spectres FTIR des nanopoudres de TiO <sub>2</sub> . .....	24
Figure III. 4 : Spectres FTIR du composite PLA-PEG-PLA. ....	25
Figure III. 5 : Spectres FTIR des nanocomposites PLA-PEG/xTiO <sub>2</sub> -PLA.....	25
Figure III. 6 : Spectres FTIR des nanocomposites PLA-PEG/xTiO <sub>2</sub> dans l'intervalle 1600-400 cm-1) .....	26

## Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique. ....	6
Tableau I. 2 : Applications potentielles des nanocomposites hybrides oxydes étalliques/polymères.....	12
Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse du TiO <sub>2</sub> . ....	14
Tableau II. 2 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse des nanocomposites .....	16
Tableau II. 3 : La composition des nanocomposites préparés. ....	18
Tableau III. 1 : Valeurs des tailles des grains (nm) de TiO <sub>2</sub> -550. ....	22

# *Table des matières*

<b>Remerciement</b>	
<b>Dédicaces</b>	
<b>Résumé</b>	
<b>Table des matières</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Liste des symboles</b>	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Revue bibliographique</b>	
<b>I.1 Les nanoparticules.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1 Définition .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2 Propriétés des nanoparticules .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.3 Applications des nanoparticules .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Les nanoparticules de Dioxyde de Titane.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.1 Généralités sur le TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.2 Propriétés du Dioxyde de Titane .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.1 Propriétés physico-chimiques .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.2 Propriétés structurales .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.3 Les propriétés optiques .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.4 Propriétés électroniques .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.3 Applications du Dioxyde de Titane .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3 Généralité sur les polymères .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3.1 Le polyacide lactique .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3.1.1 Propriétés du PLA.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1.2 Applications.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2 Le polyéthylène glycol.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2.1 Propriétés du PEG.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.2.2 Applications.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4 Procédé Sol-Gel .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1 Définition .....</b>	<b>9</b>

I.4.2	Principe .....	9
I.4.3	Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel .....	10
□	La synthèse du « Sol » .....	10
□	La formation du « Gel » .....	10
□	La réaction d'hydrolyse .....	10
□	La condensation .....	10
I.4.4	Les avantages du sol-gel .....	10
I.5	Les nanocomposites Hybrides organiques/inorganiques .....	11
I.5.1	Définition .....	11
I.5.2	Les propriétés.....	11
I.5.3	Voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique .....	11
I.5.4	Applications des nanocomposites.....	11

## Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

II.1	Synthèse du TiO <sub>2</sub> par le procédé sol-gel.....	14
II.1.1	Préparation des échantillons.....	14
II.2	Les nanocomposites PLA-PEG/xTiO <sub>2</sub> -PLA.....	15
II.2.1	Préparation des solutions.....	17
II.2.2	Préparation des nanocomposites.....	18
II.3	Techniques de caractérisation.....	18
II.3.1	Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).....	18
II.3.2	Diffraction des rayons X.....	19

## Chapitre 3: Résultats et discussions

III.1	La diffraction des rayons X .....	21
III.2	Détermination de la taille des grains.....	22
III.3	Caractérisation par diffraction des rayons-X des films .....	23
III.4	Analyse par FTIR.....	23
III.4.1	Caractérisation nanoparticules de TiO <sub>2</sub> synthétisée .....	23
III.4.2	Caractérisation des nanocomposites PLA-PEG/xTiO <sub>2</sub> -PLA synthétisés .....	24
	Conclusion générale.....	28
	Références .....	30

## Introduction générale

La révolution des nanotechnologies connaît actuellement un développement important en manipulant la matière à l'échelle nanométrique pour créer des matériaux, des dispositifs ou des systèmes fonctionnels, exploitant de nouveaux phénomènes et des propriétés dues à la taille des particules (Bensaude-Vincent, 2010).

Au cours des deux dernières décennies, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux, les nanocomposites hybrides organiques-inorganiques à faible proportion de composés inorganiques. Ce sont des matériaux proches des polymères. Ils possèdent des propriétés très intéressantes, car ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les composent. Aujourd'hui, Les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc...

Parmi les diversités des nanocomposites, notre travail est focalisé sur la préparation des nanocomposites multicouches à base d'acides poly lactique PLA et du polyéthylène glycole PEG, avec ajout de  $TiO_2$  à faible pourcentage en poids. Le choix du dioxyde de Titane, a été motivé par l'utilisation de ce dernier dans différents domaines d'industrie tels que l'alimentation, les médicaments, la sécurité, les vêtements de protection, les textiles, l'automobile, les cosmétiques, les dispositifs électroniques et optique, etc. Les polymères utilisés ont été choisis de manière protectrice de l'environnement (Biopolymère). L'élaboration des nanocomposites multicouches, ont donc un intérêt particulier, d'où la protection de phase dispersée ( $TiO_2$ ), le renforcement des films, la protection anti-UV, etc. Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est dédié essentiellement à une revue bibliographique qui comporte des généralités sur les nanoparticules, en particulier le  $TiO_2$ , sur les nanocomposites hybrides organique-inorganique ainsi que leurs voies d'élaborations. Puis les caractéristiques des polymères utilisés ainsi que leurs applications actuelles et envisagées seront détaillées. La technique de synthèse des nanoparticules, le procédé sol-gel sera présenté. Enfin un état de l'art sera donné sur les mélanges composites à base du PLA-PEG/  $TiO_2$ .

Le deuxième chapitre résume les matériels et méthodes utilisés dans notre travail : Focalisé dans un premier temps sur les conditions d'obtention du TiO<sub>2</sub> puis de différentes méthodes en vue de l'élaboration du film composite multicouche PLA-(TiO<sub>2</sub>/PEG)-PLA. Les principales techniques expérimentales de caractérisations utilisées au cours de ce travail seront décrites.

Le troisième chapitre, présente les différents résultats obtenus pour cette étude et leur discussion.

Enfin, une conclusion générale permettra de faire le point sur les résultats obtenus. Des perspectives mettront en lumière de futurs axes de recherche.

## **Chapitre I : Revue bibliographique**

### **I.1 Les nanoparticules**

#### **I. 1. 1 Définition :**

Les nanoparticules sont des objets nanométriques (nano-objets) à trois dimensions à l'échelle du nanomètre, dont la taille varie de 1 à 100 nanomètres. Les nanoparticules ne sont pas inventées par l'homme. De nombreux matériaux naturels doivent leurs propriétés aux nanostructures ou à l'inclusion de nanoparticules dans leur matrice (Bensaude-Vincent, 2009).

#### **I. 1. 2 Propriétés des nanoparticules :**

Les NPs présentent de nouvelles propriétés qui sont complètement différentes des matériaux en vrac. La réduction de taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, électroniques et de surface.

Les NPs se caractérisent par leur forte réactivité, qui est liée à leur taille, c'est-à-dire que le rapport surface/volume augmente lorsque la taille des particules diminue. Les propriétés optiques des nanoparticules sont également intéressantes. Comme leur taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible, ils réduisent l'absorption de la lumière. En couches minces, ils apparaissent transparents. Certains, comme les oxydes métalliques de diamètre compris entre 30 et 80 nm, sont utilisés comme filtres solaires en raison de leur capacité à absorber les rayons UV (Bourouba Lamis, 2017).

#### **I. 1. 3 Applications des nanoparticules :**

Les nanoparticules se retrouvent dans l'industrie, l'électronique, l'informatique, le domaine de la santé, etc.

##### ➤ **Nanotextile :**

La nanotechnologie appliquée aux textiles confère des propriétés d'imperméabilité, antitaches... Par exemple : les chaussettes anti-odeurs aux nanoparticules d'argent, des peluche antiallergiques...

##### ➤ **Nanocosmétique :**

Les crèmes solaires contenant des nanoparticules de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc ont l'avantage de ne plus laisser de traces blanches sur la peau. Le fonds de teint contient des combinaisons de nanoparticules de dioxyde de silicium et de dioxyde de zinc pour retenir les enzymes qui causent la peau sèche et rugueuse. Les nanoparticules se retrouvent également dans les crèmes anti-rides, les dentifrices, les compléments alimentaires.

➤ **Nanomatériaux**

Dans l'industrie automobile, les nanomatériaux peuvent réduire le poids des véhicules de 20 à 50% réduisant, ainsi, la consommation de carburant. Le corps est également mieux protégé, grâce aux nanopeintures qui résistent aux rayures.

De nombreux articles de sport contiennent des nanomatériaux. Exemple : Les raquettes de tennis ont plus de solidité grâce aux nanotubes de carbone.

➤ **Nanoparticules et santé**

Les nanoparticules sont déjà utilisées dans l'imagerie médicale - agents de contraste pour IRM, imagerie optique, etc. (Clatot, 2010).

La figure I. 1 présente les applications industrielles réalisées avec des nanoparticules.

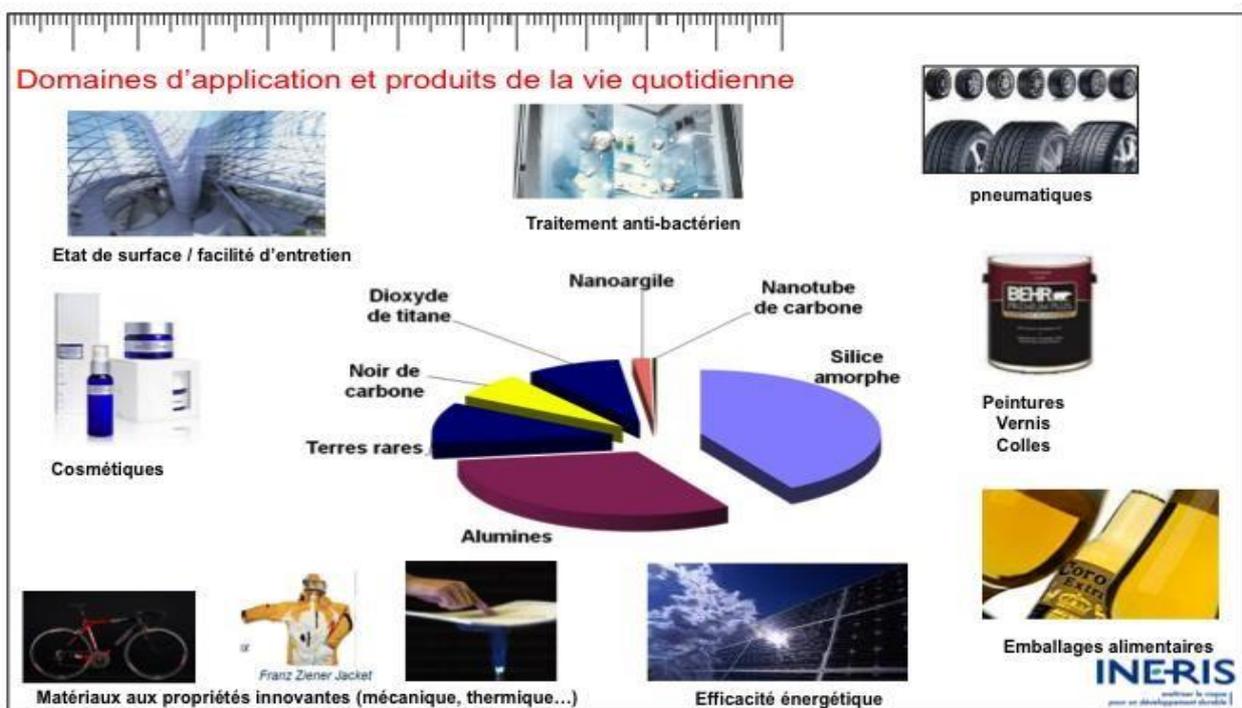


Figure I. 1 : Utilisation de nanoparticules dans les objets du quotidien. (Frejafon, 2015).

**I.2 Les nanoparticules de Dioxyde de Titane :**

**I.2. 1. Généralités sur le TiO<sub>2</sub> :**

Le cinquième élément le plus abondant sur terre à partir du titane est le dioxyde de titane, avec un taux de production de 7 200 000 tonnes par an. Il est recherché pour ses propriétés, sa stabilité biologique et chimique (Romero, 2013).

Le TiO<sub>2</sub> continue d'être étudié et utilisé dans des applications fondamentales telles que la photocatalyse, la production d'hydrogène, les dispositifs photovoltaïques, les détecteurs de gaz, etc. Ses propriétés, non toxique pour l'environnement et son coût relativement faible en font le matériau de choix (Simon, 2011).

**I.2. 2. Propriétés du Dioxyde de Titane :**

**I. 2. 2. 1 Propriétés physico-chimiques :**

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est une substance inorganique solide blanche, ininflammable et insoluble dans les solutions courantes. Il est non toxique et chimiquement stable : il ne réagit pratiquement pas avec d'autres matériaux à des températures modérées. Il ne réagit pas avec l'oxygène, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'ammoniaque. Il n'est pas soluble dans l'eau, les acides organiques et les acides inorganiques. Le tableau I.1 regroupe les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique (BLANCHART, 2019):

**Tableau I. 1 : Les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique.**

Masse molaire	79,8658 g.mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	1855°C
Température d'ébullition	2 500-3 000°C
Dureté Mohs	anatase 5,5-6, rutile 6-7
Permittivité relative moyenne	anatase 45 ; rutile 127
Indice de réfraction dans l'air	anatase 2,55 ; rutile 2,75

Le dioxyde de titane a une surface hydrophile. L'hygroscopicité augmente avec la surface spécifique

**I. 2. 2. 2. Propriétés structurales :**

Le dioxyde de titane est principalement présent sous trois phases cristallines : Rutile, Anatase et Brookite. À des pressions élevées, le TiO<sub>2</sub>, il a un diagramme de phase riche avec de multiples séquences de conversion de phase, les conversions du rutile et d'anatase sont converties en Columbite (Romero, 2013).

L'anatase est la phase la plus stable à l'échelle nanométrique, tandis que le rutile est la phase thermodynamiquement stable au-delà de l'échelle nanométrique dans des conditions normales de pression et de température. (Simon, 2011).

**I. 2. 2. 3. Les propriétés optiques :**

La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, qui elle-même dépend de la structure cristallographique. Le dioxyde de titane cristallise sous trois formes : rutile, brookite et anatase, et il est un semi-conducteur avec des bandes interdites plus larges. Les gaps entre le rutile, l'anatase et la brookite sont indirectes, leurs valeurs sont de 3,02 eV, 3,23 eV et 3,10 eV. Avec ces valeurs de gap, les différentes structures du TiO<sub>2</sub> ont des indices de réfraction élevés, qui ont pour valeurs : rutile (2,605-2,903), anatase (2,561-2,488) et brookite (2,583-2,700) (Hanane, 2020).

**I. 2. 2. 4. Propriétés électroniques :**

Les propriétés électroniques du dioxyde de titane varient selon la forme polymorphe étudiée. Les mailles cristallines des trois principales phases du TiO<sub>2</sub> conduisent à différentes

structures électroniques ayant des bandes interdites dont la largeur varie avec la forme allotropique de  $\text{TiO}_2$  : 3,0 eV pour le rutile, 3,2 eV pour l'anatase, et 3,1 eV pour la brookite. Ces valeurs sont associées à une forte absorption dans le domaine ultraviolet (S. Amaria, 2018).

### I.2. 3. Applications du Dioxyde de Titane :

L'utilisation principale du dioxyde de titane est le pigment blanc, car il n'absorbe presque pas de lumière incidente dans la région visible du spectre (380–700 nm). Le dioxyde de titane a un fort pouvoir de diffusion de la lumière et diffuse la lumière incidente de trois manières : réflexion de surface, réfraction et diffraction dans le cristal (Wu, 2021).

Parmi divers matériaux photo-catalytiques à oxyde semi-conducteur,  $\text{TiO}_2$  est largement utilisé pour le contrôle de la pollution en raison de sa grande stabilité physique (M. Yurddaskal). Les films minces de dioxyde de titane ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années avec leurs propriétés photochimiques et électroniques distinctives, résultant en leur utilisation de l'application électronique en tant que films  $\text{TiO}_2$  denses utilisés dans les transistors de champ et la mémoire d'accès om, et dans les diodes Schottky, les technologies de détection médicale, et des couches antireflet dans celles solaires. On mentionne également des applications dans l'industrie de la peinture ainsi que dans les produits pharmaceutiques, la céramique et certains appareils électriques. IL est utilisé comme tampon dans les appareils électroniques minces et comme matériau auxiliaire dans les systèmes multi-magnétiques (Z. ZLAA, 2014). IL est largement utilisé dans de nombreux domaines. Le  $\text{TiO}_2$  peut être utilisé comme revêtements de biocapteurs, matériaux médicaux biologiques, et la purification des eaux.

D'autre part, la structure rutile du film mince  $\text{TiO}_2$  est largement décrite comme un matériau de compatibilité sanguine favorable et peut être efficace pour la fabrication de valves cardiaques artificielles.

### I.3 Généralité sur les polymères :

Depuis les années 1940 les polymères synthétiques sont devenus prédominants dans la majorité des secteurs de l'industrie. Des composés d'origine pétrolière polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou poly(chlorure de vinyle) PVC sont depuis lors les références, notamment pour les « packagings », du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques et protectrices et de leur faible coût de production. Cependant ils posent des problèmes en termes de ressources, de toxicité des usagers et d'environnement (il leur faut des siècles pour se dégrader) (Julien Arbellini, 2018).

#### I. 3. 1. Le polyacide lactique :

L'acide poly lactique ou connu sous le nom du PLA est un polyester thermoplastique biodégradable, biocompatible et bio recyclable, Figure I.2. L'acide polylactique est un polymère biosourcé par opposition aux polymères d'origine fossile plus courants (pétrole principalement).

C'est le chimiste Théophile-Jules Pelouze qui a synthétisé le premier PLA en 1845. Un procédé de synthèse industrielle a ensuite été breveté en 1954 par la société chimique DuPont. Dans les années 1960 et 1970, ce **polymère** a été développé pour des applications biomédicales.

Il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament, en raison de sa capacité à être dégradé en conditions physiologiques (Julien Arbellini, 2018).

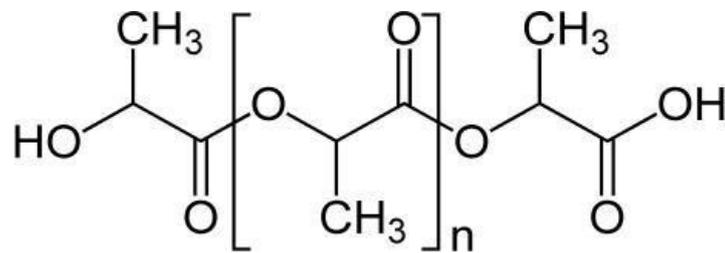


Figure I. 2 : Structure de l'acide poly (lactique).

### I. 3. 1. 1. Propriétés du PLA :

Le PLA est caractérisé par une très haute rigidité et une faible élongation à la rupture. Tout comme le polystyrène, il est très cassant sous sa forme pure. C'est un polymère semicristallin avec une température de fusion d'environ 175°C pour la phase cristalline et une température de transition vitreuse d'environ 60°C pour la phase amorphe. Il a d'excellentes propriétés optiques, un faible voile, une brillance élevée et est un matériau très brillant et transparent. Il est également très perméable à la vapeur d'eau, ce qui en fait le matériau de choix pour des applications telles que les textiles ou les emballages de légumes frais, mais cela limite considérablement son utilisation dans des emballages plus "étanches" tels que les produits secs (Christian PENU, 2017).

Les PLA ne sont pas solubles dans l'eau, l'alcool (éthanol, méthanol), l'éther isopropylique et les hydrocarbures non substitués (A. Södergårdet M. Stolt, 2002).

### I. 3. 1. 2. Applications :

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales comme les fils de suture, des broches orthopédiques en raison de sa biocompatibilité et de sa biorésorbabilité (décomposition naturelle dans l'organisme humain) (Mamata Singhvi, 2013).

Les applications typiques du PLA incluent : tous les différents types d'emballages, tels que les sacs à provisions, les fourchettes et cuillères jetables et divers vêtements jetables (pascal, 2021), il est aussi utilisé dans la papeterie, les conteneurs, le domaine médicale. Le PLA et ses copolymères sont utilisés dans le domaine biomédical sous forme d'implants ou de dispositifs.

### I. 3. 2. Le polyéthylène glycol :

Les polyéthylènes glycols (PEG) sont des oligomères ou polymères hydrophiles synthétisés à partir d'oxyde d'éthylène. Les dérivés hétéro et homo-bifonctionnels du PEG conviennent particulièrement bien comme agents de réticulation.

Sa formule chimique générale est présentée comme suite : HOCH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH.

Ici, le 'n' est inférieur d'une unité au nombre d'unités d'oxyde d'éthylène utilisées pour construire la molécule et le diéthylène glycol est le membre le plus bas de la série.

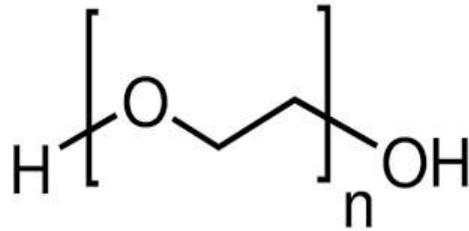


Figure I. 3 : Structure de polyéthylène glycol (PEG).

### I. 3. 2. 1. Propriétés du PEG :

Les PEG 100 à 700 sont des liquides à température ambiante, des solides mous entre 1000 et 2000, et les PEG avec MW > 2000 sont des solides cristallins durs avec un point de fusion d'environ 63°C.

La polarité élevée du PEG augmente l'hydrophilie et donc la solubilité dans l'eau. Une solubilité élevée du PEG a également été observée dans la plupart des solvants organiques et inorganiques et a formé une monocouche à l'interface air-eau.

Le bas point de fusion du PEG est très important dans les mélanges préparés par extrusion à chaud. Le PEG présente une stabilité chimique plus faible ainsi qu'une stabilité chimique et radiochimique (D'souza, 2016).

Le PEG possède de nombreuses propriétés intrinsèques qui peuvent être importantes pour les applications industrielles (Feu, 2014).

Le PEG est totalement soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'éthanol, le tétrahydrofurane et l'acétone. Il n'est pas soluble dans les hydrocarbures tels que l'hexane ou le cyclohexane. Sa solubilité dépend de la température de la solution.

### I.3. 2. 2. Applications :

Les applications biologiques dans la chimie des PEG reçoivent actuellement le plus d'attention (Zalipsky, 1997), il est aussi utilisé dans la biochimie, l'analyse, la purification, la fonctionnalisation de surface, les sciences des matériaux (bio-, nano-) et l'hydrogel, etc. (La PEGylation : définition, principes, méthodes et avantages, 2016).

## I.4. Procédé Sol-Gel :

### I. 4.1 Définition :

Les procédés «sol-gel», correspondant à l'abréviation solution-gélification. C'est un procédé souple de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO<sub>2</sub>, elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alkoxyde de Ti (IV)) suivie d'une condensation. Une suspension colloïdale est alors formée (le sol) puis on observe une transition vers un gel solide après perte du solvant et polymérisation totale. En ajustant les conditions de réactions (pH, solvant, ajout d'amines), plusieurs nanostructures peuvent être formées : nanoparticules de taille et forme contrôlées (H.K. Schmidt, 1998).

### I. 4. 2 Principe :

La méthode sol-gel permet la production de polymères inorganiques à des températures proches de la température ambiante (20-150°C) par une simple réaction chimique.

L'un des avantages de ce procédé est que ces précurseurs sont présents dans une variété de métaux et de non-métaux. Ils sont liquides ou solides et sont le plus souvent solubles dans les solvants courants. Par conséquent, il est possible de préparer un mélange homogène de monomères (précurseurs) ou d'oligomères (Procédé sol-gel. Science.net).

### I. 4. 3 Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel :

La réaction sol-gel se fait en deux étapes : la synthèse du « Sol » puis la formation du « Gel » :

#### ➤ La synthèse du « Sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

#### ➤ La formation du « Gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aqua-gel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel (H.Schmidt, 1985), (Porque, 1998).

#### ➤ La réaction d'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation (Scherer, 1990).

#### ➤ La condensation

La seconde étape est la condensation. Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître. Le gel est constitué d'un réseau plus ou moins dense de liaisons M-O-M et contient les solvants à l'intérieur d'un système de pores ouverts ou fermés. Les réactions d'hydrolyse et de condensation tendent à se produire simultanément (MAMMERI, 2006) et de nombreux facteurs

(pH, température, nature du solvant, type de l'alkoxyde précurseur, rapport [eau / M-(OR) n], ...) influencent les cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

### I. 4. 4 Avantages du sol-gel :

Parmi les avantages, ce procédé permet de traiter tous types de substrats (métaux, inorganiques et même polymères), et les conditions opératoires incluses dans ce procédé sont compatibles avec la chimie organique (Vandenberghé, Bruno).

Les revêtements sol-gel sont destinés à modifier les propriétés de surface pour leur conférer de nouvelles propriétés (coloration, antireflet, absorption UV, réflectance, isolation, auto nettoyage...). De plus, les matériaux hybrides qui combinent inorganiques et organiques offrent une variété de nouvelles possibilités et sont utilisés dans une variété de domaines (Belmehdi, 2014).

### I.5 Les nanocomposites Hybrides organiques/inorganiques :

#### I.5.1 Définition :

Les matériaux hybrides résultent typiquement de l'assemblage de deux matériaux, une partie inorganique et une partie organique, où au moins un des composants est situé dans la gamme de taille nanométrique. Cette combinaison de différents matériaux confère souvent de nouvelles propriétés au matériau (propriétés mécaniques, optiques et thermiques, densité, couleur, hydrophobicité...) et offre une construction ingénieuse de matériaux naturels.

#### I.5.2 Propriétés des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides présentent généralement de meilleures propriétés mécaniques et thermiques lorsque les charges inorganiques sont uniformément dispersées dans la matrice organique et que les deux composants sont liés par des interactions fortes. Cependant, contrôler la dispersion des nanoparticules dans la matrice n'est pas aisé car elles ont tendance à s'agréger les unes aux autres (Dalila, 2020).

#### I.5.3 Voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique :

La figure I.4 représente les différents d'élaboration des matériaux nanocomposites.



Figure I.4 : Différents procédés d'élaboration de nanoparticules.

#### I.5.4 Applications des nanocomposites :

Les principales applications potentielles des nanocomposites hybrides oxydes métallique/polymères sont données dans le tableau I. 2.

**Tableau I.2: Applications potentielles des nanocomposites hybrides oxydes métalliques/polymères.**

<b>Nanocomposies</b>	<b>Applications</b>	<b>références</b>
<b>PE haute densité/TiO<sub>2</sub></b>	Réparation osseuse	(Hashimoto M, 2006)
<b>PLA/ TiO<sub>2</sub></b>	Biorecognition des médicaments anticancéreux	(Aleksandra Bužarovska, 2012)
<b>Chitosane/TiO<sub>2</sub></b>	Photocatalyseur et agent antibactérien	(Yuvaraj Haldorai, 2013)
<b>Poly (amide-imide)/TiO<sub>2</sub></b>	Membranes composites pour la séparation des gaz	(Wypych, 2009)
<b>Poly (succinate de butylène)/TiO<sub>2</sub></b>	Photocatalyseur	(Masahiro Miyauchi, 2008)

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

Ce chapitre présente les modes opératoires de la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane et des nanocomposites PLA-PEG/TiO<sub>2</sub>-PLA à différente teneur en TiO<sub>2</sub>, ainsi que les produits et le matériel utilisés. Cette partie est suivie d'une description des techniques de caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus.

## II. 2. Synthèse du TiO<sub>2</sub> par la méthode sol-gel :

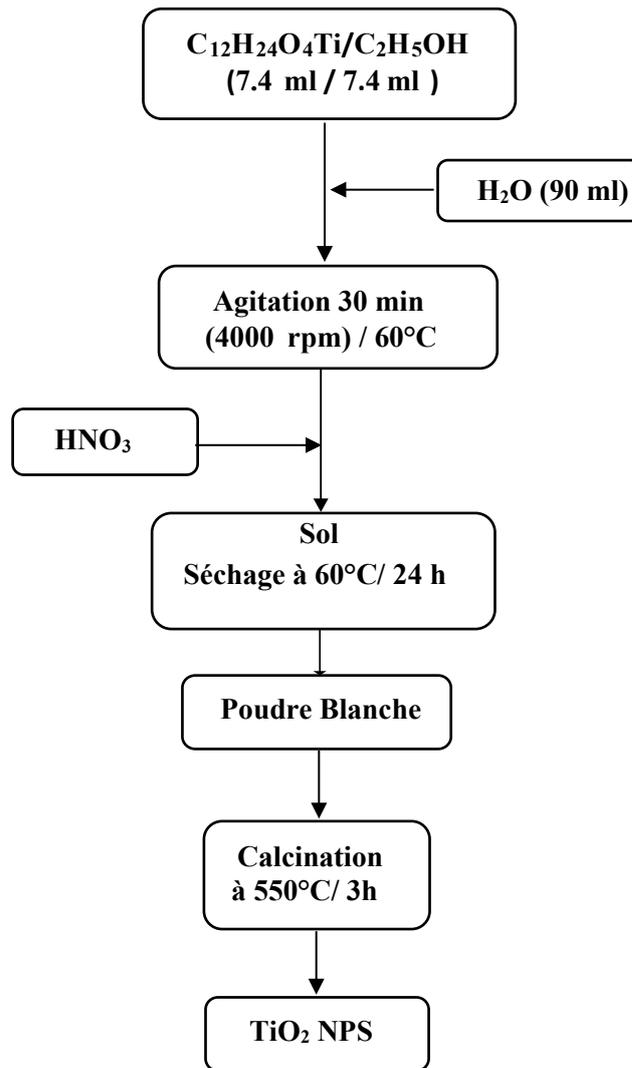
Le tableau suivant présente une fiche technique sur les différents produits utilisés dans cette étude.

**Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse du TiO<sub>2</sub>.**

Produits	Données physico-chimiques	Sécurité
<b>Ethanol</b> <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b> (Aldrich 99 %)	Formule : C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O Masse molaire : 46.07g/mol T <sub>F</sub> : -114°C T <sub>eb</sub> : 78°C Densité : 0.789g/ml à 20°C Solubilité : eau Forme : liquide incolore	Danger 
<b>Acide nitrique</b> <b>HNO<sub>3</sub></b> (Panreac 65%)	Formule : HNO <sub>3</sub> Masse molaire : 63.01 g/mol T <sub>F</sub> : - 42°C T <sub>eb</sub> : 120.5°C Densité : 1.41 g/ml à 20°C Solubilité : eau Forme : liquide	
<b>Tétraisopropoxyde de titane</b> <b>Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b> (Aldrich ≥ 97 %) TTIP	Formule : C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti Masse molaire : 284.219g/mol T <sub>F</sub> : 17 °C T <sub>eb</sub> : 232 °C Densité : 0,96 g/cm <sup>3</sup> Solubilité : éther, éthanol, benzène et chloroforme	

### II. 2. 1 Préparation des échantillons :

Nous avons synthétisé des nanoparticules du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> par le procédé sol-gel (**Figure II. 1**). Le précurseur organométallique utilisé est l'isopropoxyde de titane Ti (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>



**Figure II. 1 : Organigramme de la préparation de nano particules de  $TiO_2$  par procédé sol-gel.**

Un mélange de  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  dilué dans un volume égal d'éthanol est mis sous agitation pendant 30 minutes ; une quantité d'eau distillée avec un rapport molaire eau/alcoxyde égal à 200 est ajoutée. Cette solution, portée à 60 °C, est peptisée par de l'acide nitrique dont le rapport molaire  $H^+/Ti$  est égal à 0,2. Ces conditions permettent tout d'abord d'activer la réaction d'hydrolyse. Inversement, elles ralentissent les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation. La suspension est maintenue sous agitation. Le solvant est éliminé par simple évaporation. Une dernière étape consiste en un traitement thermique à 550 °C dans un four à moufle **Nabertherm**, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un palier de trois (3) heures à la température 550°C, pour assurer l'élimination des groupements organiques.

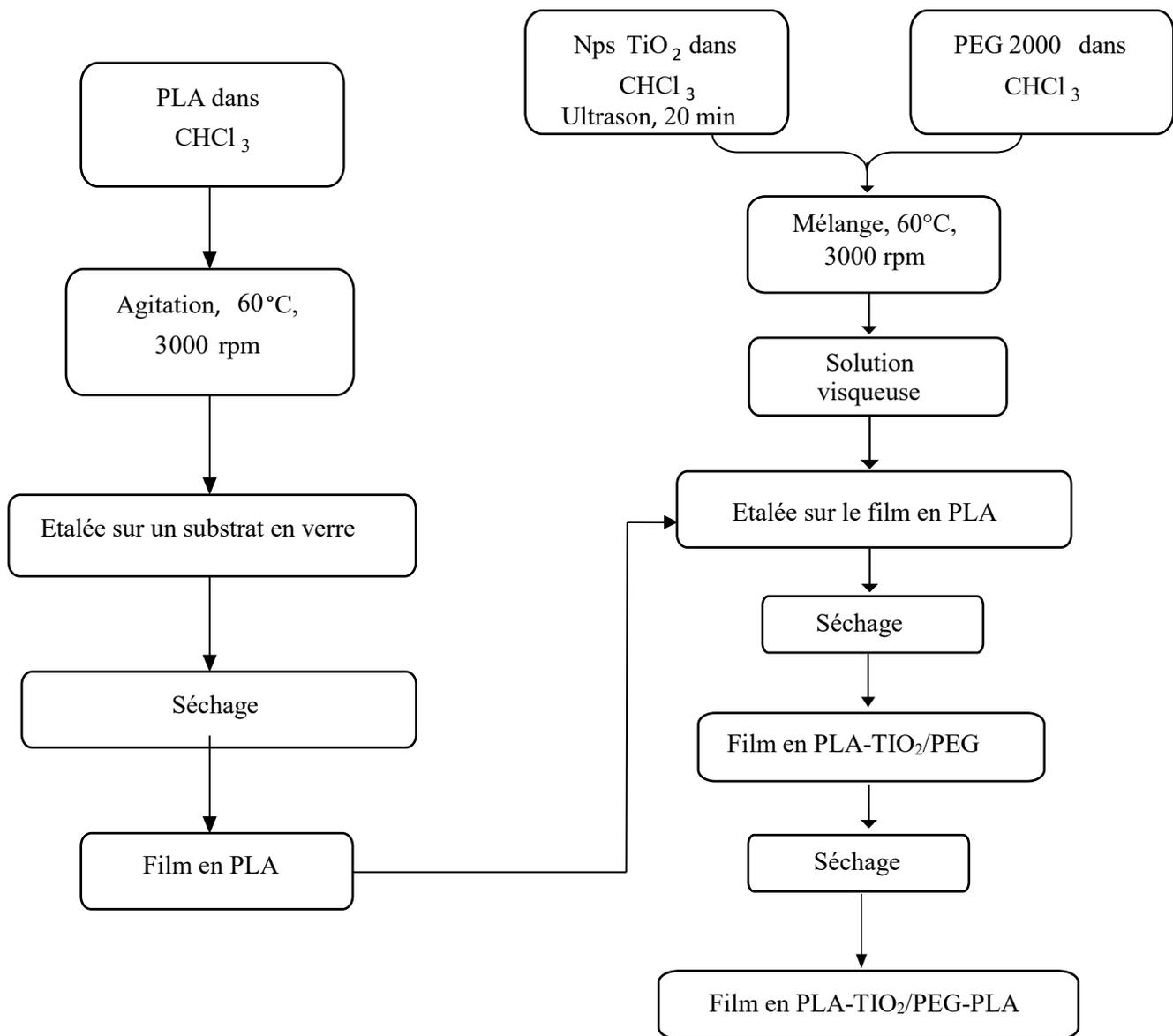
### II. 3. Les nanocomposites PLA-PEG/x $TiO_2$ -PLA

Le tableau suivant présente les différents produits utilisés dans la synthèse des nanocomposites:

**Tableau II. 2 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse des nanocomposites  
PLA-PEG/TiO<sub>2</sub>-PLA**

Produits	Données physico-chimiques	sécurité
<b>PEG</b>	Formule : C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O Masse molaire : 63.01 g/mol T <sub>F</sub> : 64- 66°C T <sub>eb</sub> : >250°C Densité : 1.27 g/ml à 25°C Solubilité : eau Forme : solide	Danger 
	<b>PLA</b> (Allemagne)	Formule : (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> Masse molaire : 90.08g/mol T <sub>F</sub> : 176°C T <sub>eb</sub> : 60 °C Density : 1.25-1.28 g/cm <sup>3</sup> Solubilité : soluble dans THF, chloroforme, dichlorométhane Forme : solide
<b>Chloroforme</b> (France)	Formule : CHCl <sub>3</sub> Masse molaire : 119.38 T <sub>eb</sub> : 61,1 °C Densité (20/4) : 1.488 Solubilité : 1,488 Forme : liquide	

Pour la préparation de nanocomposites PLA-(PEG/TiO<sub>2</sub>)-PLA nous avons utilisé la méthode de coulée, l'organigramme (Figure II. 2) résume les étapes de préparation :



**Figure II. 2 : Organigramme de la préparation de nanocomposites de PLA-TiO<sub>2</sub> / PEG-PLA**

### II. 3. 1 Préparation des solutions

La solution de PLA a été préparée en dissolvant 0.8 g de PLA dans 20 ml de chloroforme sous agitation à 60 °C, jusqu'à ce que ce dernier prenne la forme du gel. Les solutions TiO<sub>2</sub> / PEG en proportions variables (1%, 3%, 5%, 7% massique de dioxyde de titane) ont été préparés comme suit :

Dans un bécher nous avons dissous 0,2 g de PEG dans 20 ml de chloroforme sous agitation à 60 °C pendant 20 minutes. Dans 20 ml de chloroforme nous avons dispersé une masse de TiO<sub>2</sub> par agitation par ultrasons pendant 20 min. Ensuite les deux solutions (TiO<sub>2</sub>/PEG) ont été mélangées. Le mélange est maintenu sous agitation à 60 °C jusqu'à l'évaporation du solvant et l'obtention d'un mélange visqueux.

### II. 3. 2 Préparation des nanocomposites

La solution de PLA a été déposée sur des substrats en verre par la méthode de coulé, puis laissé sécher à la température ambiante. Des films transparents ont été obtenus. Nous avons utilisé la même méthode pour déposer les mélanges TiO<sub>2</sub>/PEG sur des films en PLA.

Des nanomatériaux composites (PLA-TiO<sub>2</sub>/PEG-PLA) déposés sous formes de sandwichs ont été obtenus par la méthode de coulée.



Figure II.1 : Le film de composite PLA-(PEG/TiO<sub>2</sub>)-PLA

La composition de nos nanocomposites est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 3 : La composition des nanocomposites préparés.

Produits/Pourcentages	1%	3%	5%	7%
PLA (g)	0.8	0.8	0.8	0.8
PEG (g)	0.2	0.2	0.2	0.2
TIO2 (g)	0.01	0.03	0.05	0.07
Chloroforme	20	20	20	20

### II. 4. 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.

#### II. 4. 1. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) :

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'étude des interactions entre un rayonnement et la matière. Bien que le spectre IR soit spécifique d'une molécule donnée, cette technique est plutôt exploitée pour l'identification de groupes fonctionnels.

L'étude par spectroscopie infra rouge a été réalisée sur un appareil de type SHIMADZU FTIR-8900 avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et un nombre de scans égal à 4. Le domaine spectral étudié s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , et les spectres sont obtenus par la technique de transmission sur des pastilles translucides ou des films. Les pastilles sont obtenues par dispersion d'environ 1% de poudre dans une matrice KBr et compression du mélange à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une pression de 10 kPa.

### II. 4. 2. Diffraction des 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 D2 PHASER BRUKER.

L'échantillon est balayé par un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda\text{ K}\alpha = 1,541\text{ \AA}$  produit par une anticathode de cuivre. Les données sont collectées dans une gamme angulaire.

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

Dans cette partie, nous présentons les résultats issus de la caractérisation des matériaux ;  $\text{TiO}_2$ , obtenus par le procédé sol-gel, calciné à  $550^\circ\text{C}$  et les films PLA-PEG/ $\text{TiO}_2$  ; obtenus par la méthode de coulée au solvant. Les différents échantillons préparés sont désignés par  $\text{TiO}_2$ -550 où 550 exprime la température de calcination et PLA-PEG/x $\text{TiO}_2$ -PLA, x exprime la fraction massique de  $\text{TiO}_2$  utilisée, = 1, 3, 5 ou 7%.

### III.1 La diffraction des rayons X :

La caractérisation par DRX de la poudre de  $\text{TiO}_2$ -550 (calciné à  $550^\circ\text{C}$ ), nous a permis de déterminer sa structure cristalline d'une part et d'autre part d'estimer la taille des grains ainsi que le taux de cristallinité. La figure III. 1 présente le diffractogramme de rayons X de  $\text{TiO}_2$ -550.

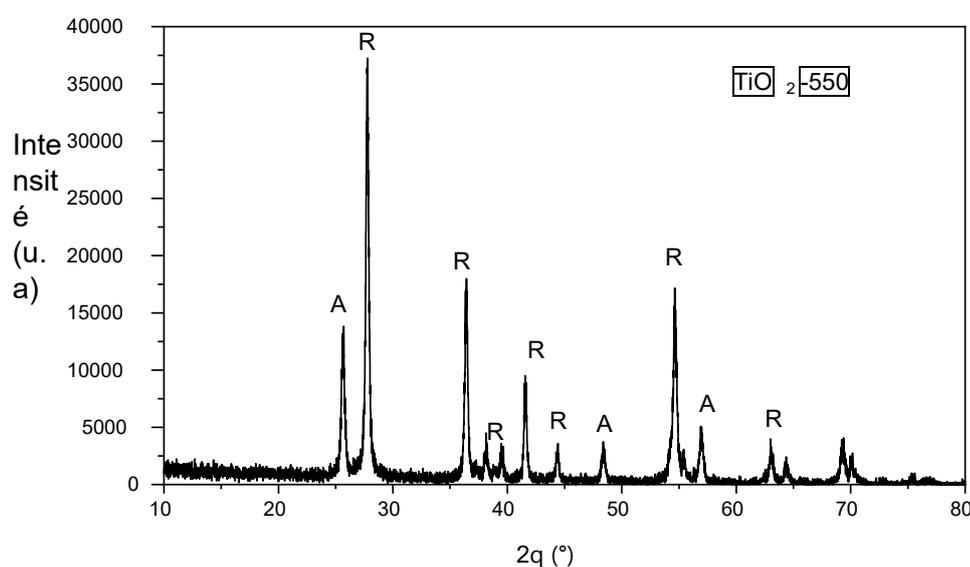


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X de  $\text{TiO}_2$ -550 (A= Anatase, R = Rutile)

Rappelons que la transformation Anatase  $\rightleftharpoons$  Rutile est irréversible (James Owenstone and Kazumichi Yanagisawa. 1999).

Généralement la transformation de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  en phase rutile s'observe dans le domaine de température  $600 - 1000^\circ\text{C}$  (Khakpash, Simchi, & Jafari, 2012). D'après quelques auteurs, la cristallisation de  $\text{TiO}_2$  commence dès  $60^\circ\text{C}$ , l'anatase se forme aux environs de  $600^\circ\text{C}$ , au-dessus de cette température il y a coexistence des deux phases (Anatase / Rutile), au-dessus de  $700^\circ\text{C}$  la poudre se transforme en rutile (DL Gomathi, 1999) (S. Sugapriya S. L., 2015) ont montrés que les premières cristallites de la phase rutile s'observent après calcination à  $800^\circ\text{C}$ .

Dans notre cas, le diffractogramme obtenu montre que l'on est en présence des deux structures connues de  $\text{TiO}_2$ , en l'occurrence : l'anatase, et le rutile.

Le pourcentage relatif de la présence de la forme rutile par rapport à la forme anatase a été calculé à partir de la relation suivante (Nolan, 2009) :

$$\%Rutile = \frac{1}{1 + 0,8 [I_A(101)/I_R(110)]} \quad [3 - 1]$$

Où,

$\%Rutile$  : Le pourcentage relatif de la présence de la forme rutile,

$I_R(110)$  : L'intensité du pic du rutile (110),

$I_A(101)$  : L'intensité du pic d'anatase (101).

On peut noter que la phase Rutile représente la phase majoritaire des cristallites (76,49 %).

### III.2 Détermination de la taille des grains :

Les valeurs de la taille des grains calculée à partir de l'équation de Scherrer (Scherrer, 1918) (eq. 2. 1) sont regroupées dans le Tableau III. 1.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [3 - 2]$$

D : diamètre moyen des cristallites.  $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X utilisés,

k : facteur qui dépend de la forme des cristallites pris égale à 0.9 dans notre cas en supposant qu'on a des grains pratiquement sphériques.  $\theta$  : abscisse angulaire du maximum de la raie.

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$

Si on utilise la largeur intégrale, largeur du rectangle ayant même surface et même hauteur que la raie, le diamètre calculé est un diamètre moyen.

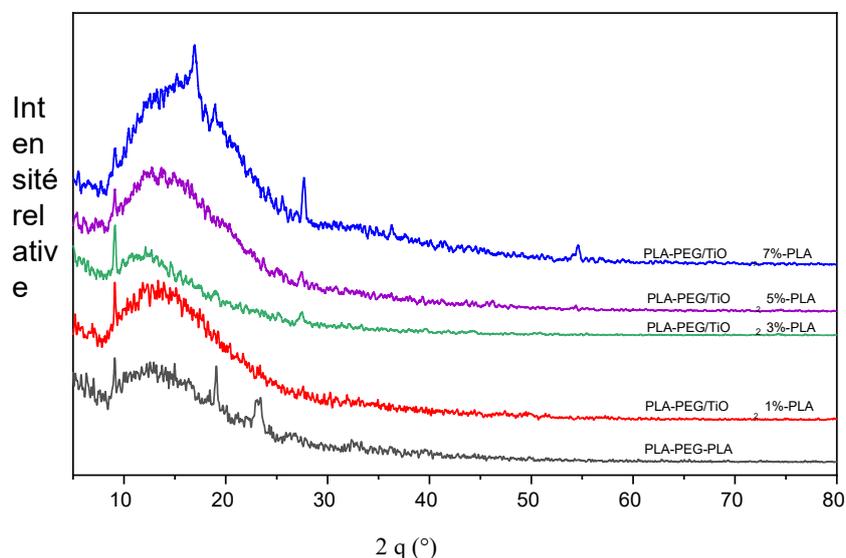
**Tableau III. 1 : Valeurs des tailles des grains (nm) de TiO<sub>2</sub>-550**

TiO <sub>2</sub> *Phase	2 théta (deg)	Intensite *(u.a)	FWHM	D (nm)
Anatase	25,64	4507	0,37	21,61
	48,39	765	0,32	27,14
	63,05	663	0,30	30,31
Rutile	27,65	11736	0,33	24,675
	36,26	5189	0,32	25,75
	41,57	2296	0,29	28,54
	44,37	582	0,26	32,19
	54,63	5848	0,41	21,33
	56,94	1345	0,36	25,00
	69,30	1068	0,40	23,59

La taille moyenne des cristallites varie de 21 à 32 nm, de manière générale, il faut bien noter que la poudre obtenue est de taille nanométrique.

### III.3 Caractérisation par diffraction des rayons-X des films :

La figure III. 2 présente les diffractogrammes de rayons X des films PLA-PEG/TiO<sub>2</sub>-PLA à différentes compositions en TiO<sub>2</sub>.



**Figure III. 2 : Diffractogrammes de rayons X des films PLA-PEG/xTiO<sub>2</sub>-PLA étudiés**

La diffraction des rayons X réalisée sur le film PLA-PEG-PLA, présente des pics de diffraction, de faibles intensités, pour  $2\theta = 19.05^\circ$  et  $23.22^\circ$  associés au PEG. Un léger pic à  $9.4^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondant au PLA. On distingue néanmoins une large bande entre  $9^\circ$  et  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) centrée à  $16.5^\circ$  relative au polymère amorphe PLA (Li F-J, 2015).

On remarque la disparition des pics caractéristique du PEG, dès la concentration 1 % en masse de TiO<sub>2</sub>. Une nette augmentation du halo entre  $10^\circ$  et  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) dû la phase amorphe, caractéristiques du PLA est observée. A partir de 3 % en masse de TiO<sub>2</sub>, le pic de diffraction principal de la phase Rutile (pour  $2\theta = 27.65^\circ$ ) est visible. De plus, lorsque la proportion de TiO<sub>2</sub> augmente, d'autres pics de diffraction, pour  $2\theta = 36.26^\circ$  et  $54.63^\circ$  apparaissent.

### III.4 Analyse par FTIR :

#### III.4.1 Caractérisation nanoparticules de TiO<sub>2</sub> synthétisée :

La figure III. 3. présente le spectre infrarouge obtenu pour le TiO<sub>2</sub>-550 entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . L'examen détaillé du spectre nous a permis de détecter différentes bandes d'absorption.

L'identification a été effectuée par analogie à d'autres études (Nolan, 2009), (Kadam A. N., 2014), (Samya El-Sherbiny, 2014).

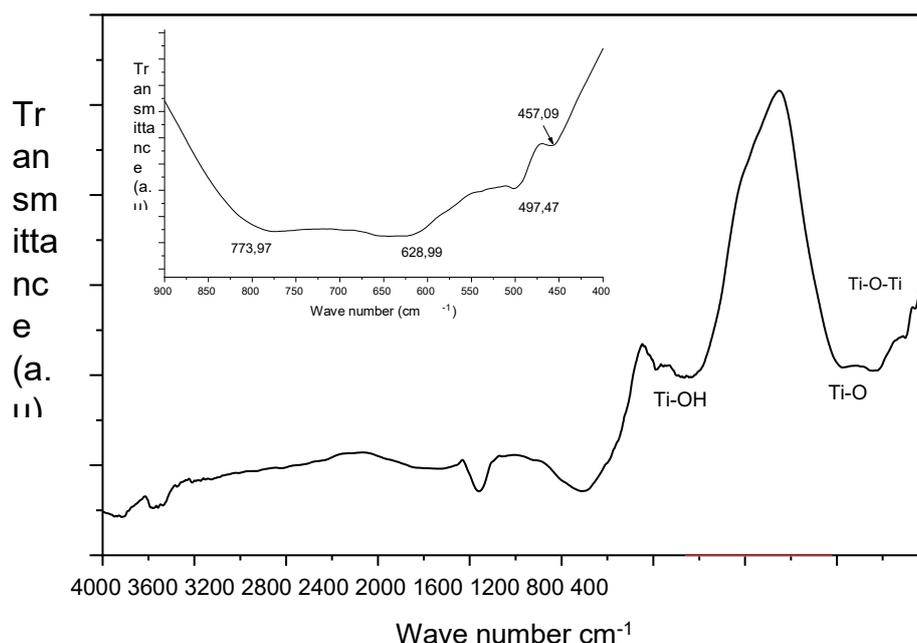


Figure III.3 : Spectres FTIR des nanopoudres de TiO<sub>2</sub>.

Comme le montre le spectre FTIR du TiO<sub>2</sub>-550, la large bande de transmittance observée dans la gamme 400-900 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations d'étirement Ti-O et Ti-O-Ti. La bande d'absorption située à 2340 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de vibration asymétrique de la liaison C=O du CO<sub>2</sub> adsorbé sur la surface.

Les bandes à 1425 cm<sup>-1</sup> proviennent de la vibration d'étirement des groupes carboxyle. La présence des ions hydroxyle dans la structure a été confirmée par la bande d'absorption dans la région de 3500-3800 cm<sup>-1</sup> et les pics à 1600 cm<sup>-1</sup>, 1434 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux modes de vibration d'étirement et de flexion des O-H adsorbés à la surface du TiO<sub>2</sub> (R. Verma., 2016), (Jaykrushna Das, 2010).

#### III.4.2 Caractérisation des nanocomposites PLA-PEG/xTiO<sub>2</sub>-PLA synthétisés :

Le spectre IRTF du composite PLA-PEG-PLA est présenté dans la Figure III.4. Il est caractérisé par la présence de bandes d'absorption nettes et intenses à 1754 cm<sup>-1</sup> et 1103 cm<sup>-1</sup> caractéristiques aux modes de vibrations d'élongation des groupements C=O et (C-O, C-O-C).

- Le pic d'absorption à 3503 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode de vibration d'élongation des liaisons hydroxyle terminaux.
- Les bandes d'absorption situées vers 2868 cm<sup>-1</sup>, 2945 cm<sup>-1</sup>, et 2995 cm<sup>-1</sup>, attribuées aux modes de vibrations d'élongations de la liaison C-H. des méthyles (CH<sub>3</sub>) de PLA et des (CH<sub>2</sub>) de PEG

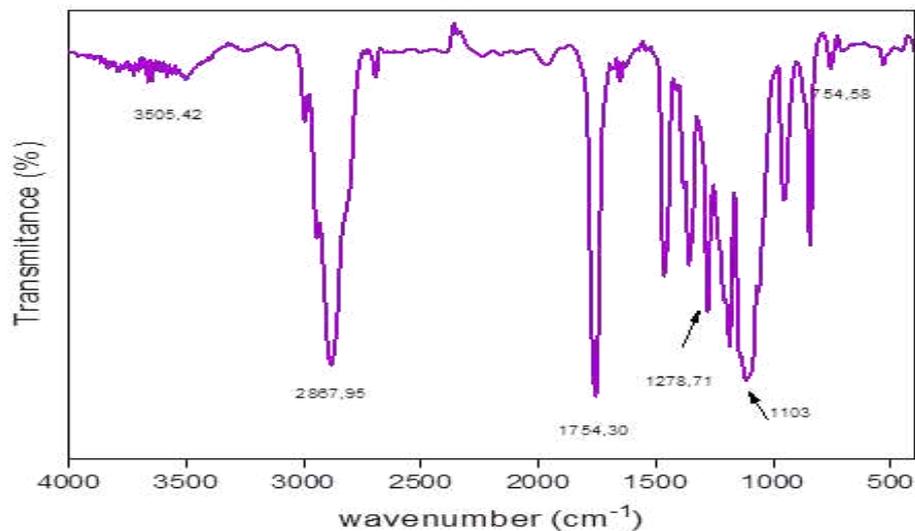


Figure III.4 : Spectres FTIR du composite PLA-PEG-PLA.

La figure III.5 représente les spectres FTIR de films nanocomposites à différents taux de TiO<sub>2</sub> dans la région 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

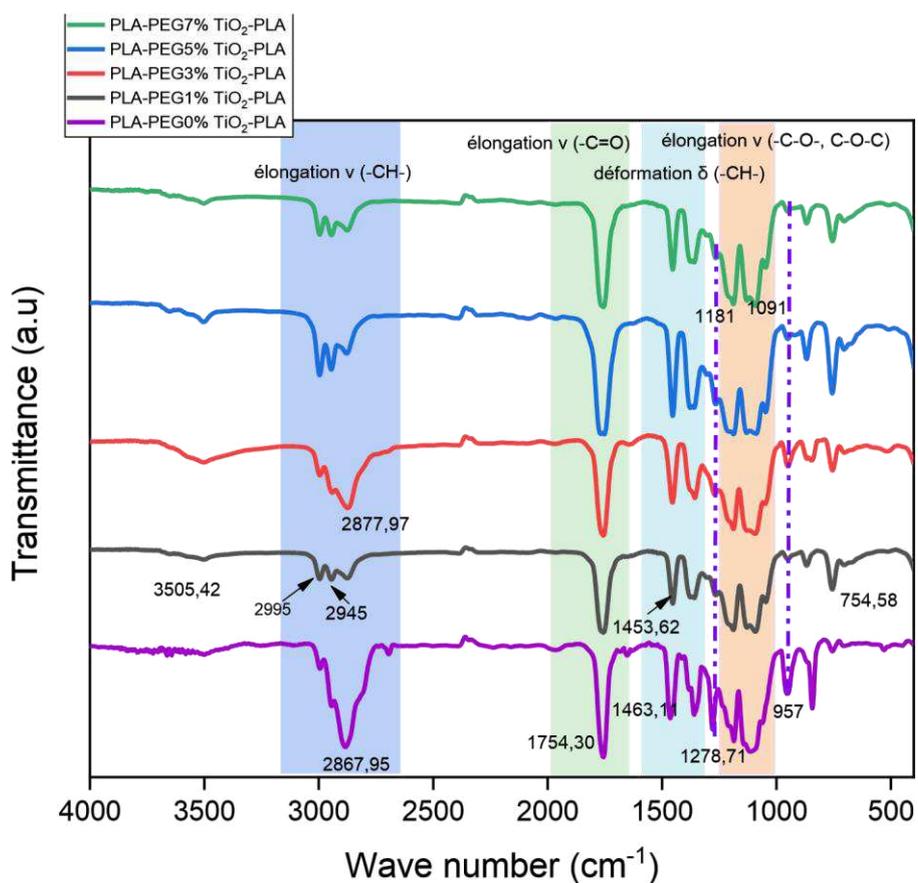


Figure III.5 : Spectres FTIR des nanocomposites PLA-PEG/xTiO<sub>2</sub>-PLA.

Bien que, les bandes d'absorption présentes dans le composite à 0% de TiO<sub>2</sub> soient observées dans le spectre du nanocomposites **PLA-PEG/xTiO<sub>2</sub>-PLA**, elles présentent néanmoins des différences en termes de forme et d'intensité.

Les principales différences sont observées pour les bandes d'absorption caractéristiques à 957 et 1278 cm<sup>-1</sup> d'où leurs intensités diminuent dès la proportion 1 % en TiO<sub>2</sub> (Figure III. 6).

De même, dans la région du mode d'élongation des CH<sub>2</sub> entre 2600 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup>, la bande à 2867 cm<sup>-1</sup> diminue avec la teneur croissante en TiO<sub>2</sub>.

Le pic d'absorption située à 754 cm<sup>-1</sup> a été bien détecté, après l'ajout des NPs de TiO<sub>2</sub>, qui peut être attribué au mode de vibration de déformation de la liaison Ti-O caractéristique des phases anatase et/ou rutile du TiO<sub>2</sub> de même pour le pic à 870 cm<sup>-1</sup>. De plus, on ne note aucune évolution en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>, peuvent être dus aux interactions faibles entre les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et les chaînes PEG interférence (Anjna Thakur, 2017) (Ali Olad S. B., 2013).

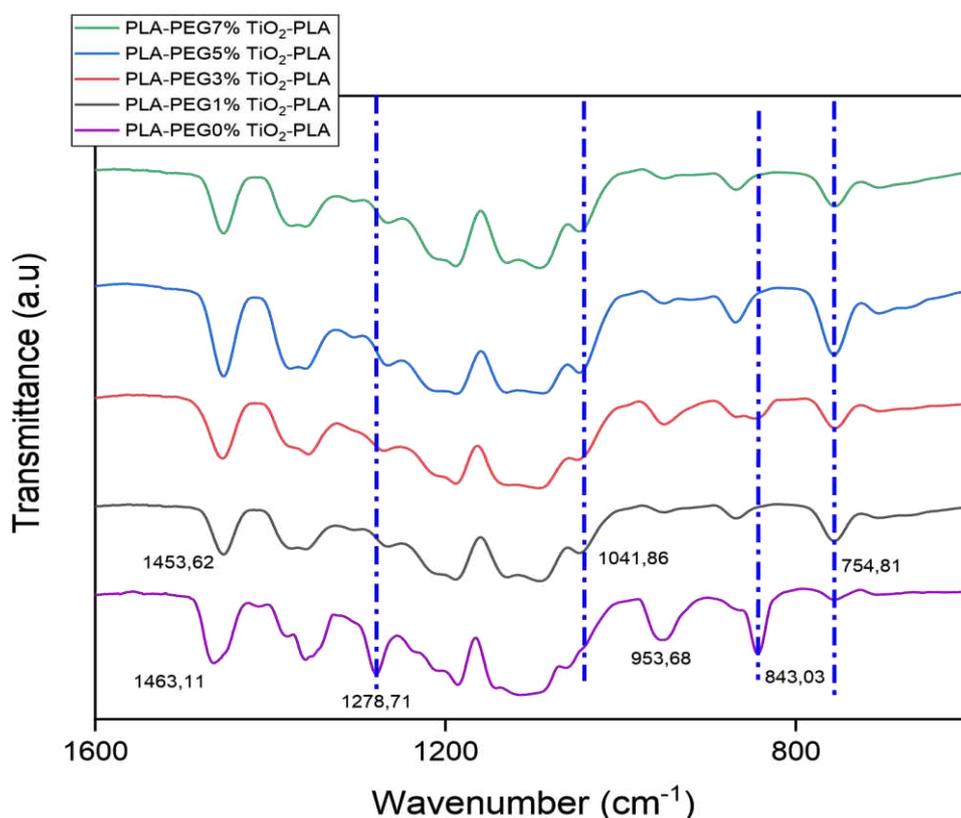


Figure III.6 : Spectres FTIR des nanocomposites PLA-PEG/xTiO<sub>2</sub> dans l'intervalle 1600-400 cm<sup>-1</sup>)

## **Conclusion générale et perspectives**

L'élaboration des nanocomposites multicouches a un intérêt particulier dans différents domaines d'applications. Cette étude est une première dans notre laboratoire pour la préparation de ce type de films.

La caractérisation structurale de TiO<sub>2</sub>-550 par la diffraction des rayons X, a montré la coexistence des deux types de phases de TiO<sub>2</sub> : l'anatase (23,51%), et la rutile (76,49%) comme phase majoritaire. D'autre part les résultats de la spectroscopie infrarouge indiquent la présence des groupements chimiques Ti-O et Ti-O-Ti, du coup ceci confirme la pureté de Dioxyde de titane calciné.

Par ailleurs, les spectres FTIR obtenus avec différents rapports pondéraux PEG/TiO<sub>2</sub> ont montrés la présence des différents pics d'absorption caractéristiques du PLA-PEG-PLA et TiO<sub>2</sub> dans nos films nanocomposites. Ceci confirme l'incorporation des NPs de TiO<sub>2</sub> dans la matrice PEG. La caractérisation par diffraction des rayons X des films PLA-PEG/xTiO<sub>2</sub>-PLA montre la disparition des pics caractéristiques du PEG ainsi qu'une nette augmentation du halo du PLA entre 10° et 30° (2 $\theta$ ) sont observées à partir de 1% en masse de TiO<sub>2</sub>. A partir de 3 %, le pic de diffraction principal de la phase rutile (2 $\theta$  = 27.65°) devient visible, et augmente avec la proportion de TiO<sub>2</sub>.

Afin de compléter cette étude expérimentale, plusieurs travaux pourraient être menés.

D'un point de vue analytique, des techniques complémentaires pourraient être mises en œuvre pour étudier les propriétés optiques de nos matériaux. Des analyses par spectrophotométrie UV ont été entamées dans le cadre de ce travail sans qu'il soit achevé. Cette partie sera par la suite réalisée.

Pour une future étude nous mettrons les suggestions suivantes :

La caractérisation des matériaux obtenus par :

- La Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse gravimétrique (ATG) et Analyse différentielle (ATD).

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

Références bibliographiques

- Aleksandra Bužarovska, A. G. (2012). Biodegradable Poly(L-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: Thermal Properties and Degradation. *J Appl Polym Sci*, 255-610. doi:10.1002/app.34729
- Ali Olad, S. B. (2013, february 08). Effect of polyaniline as a surface modifier of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the properties of polyvinyl chloride/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *chinese journal of polymer science*(31), 481-494. doi:https://doi.org/10.1007/s10118-013-1236-5
- Anjna Thakur, P. T. (2017, january 1). Morphological, Optical and Thermal Properties of (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Embedded (PVC/PE)<sub>1-x</sub> (Where x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3,0.4 and 0.5) Blend Nanocomposites. *springer proceeding in physics*, 89. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-29096-6\_11
- Aronica, c. (2009, 10 28). *diffraction des rayons x- techniques et études des structures cristallines*. Récupéré sur culture sciences physique: <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/diffraction-rayons-x-techniques-determination-structure.xml>
- Auras2, J. A.-A. (2016, mars 11). Thermal properties of ZnO and bimetallic Ag–Cu alloy reinforced poly(lactic acid) nanocomposite films. *J Therm Anal Calorim*. doi: 10.1007/s10973-016-5402-1
- Belmehdi, F. (2014, avril 16). *Sol-gel : Un procédé issu de la chimie douce*. Récupéré sur [veillechimie.imist.ma](http://veillechimie.imist.ma): <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>
- Bensaude-Vincent, B. ( 2010). Nanotechnologies : une révolution annoncée. *2009/12 Tome 411*, 605 à 616.
- Bensaude-Vincent, B. ( 2009). Nanotechnologies : une révolution annoncée. *2009/12 Tome 411*, 605 à 616.
- BLANCHART, P. ( 10 juin 2019 ). Dioxyde de titane - Propriétés et applications. *L'expertise technique et scientifique de référence*.

- Bourouba Lamis, B. H. (2017). Elaboration et caractérisation des nanoparticules et leur utilisation pour le dopage des matrices polymériques de PSU. *Mémoire de master chimie appliquée*, 6-7.
- Christian PENU, M. H. (2017, juillet 10). Acide polylactique (PLA). *techniques-ingenieur*. doi:<https://doi.org/10.51257/a-v1-am3317>
- Clatot, A.-P. (2010, février 23). *nanoparticules au quotidien des applications extrêmement diverses*. Récupéré sur lesechos.fr: <https://www.lesechos.fr/2010/02/nanoparticules-au-quotidien-des-applications-extremement-diverses-438842>
- D'souza, A. a. (2016, 09 13). Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 1257-1275.
- Dalila, O. (9-Nov-2020). Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone : Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. *Thèse de Doctorat*, 14.
- Dalila, O. (9-Nov-2020). Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone : Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. *Thèse de Doctorat*, 13.
- Daniela Hutanu, M. D. (2014). Recent Applications of Polyethylene Glycols (PEGs) and PEG Derivatives. *Modern Chemistry & Applications*, 2(2). doi: 10.4172/2329-6798.1000132
- DL Gomathi, G. K. (1999). Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hydroxy-azo-benzene using various heat treated TiO<sub>2</sub> as the photocatalyst. *Chemistry*, 121(2), 141-145.
- Dominique DI BENEDETTO, P. B. (2007, Mars 10). *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*. Consulté le mars 01, 2009, sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometrie-atomique-et-spectrometrie-moleculaire-42707210/spectrophotometrie-d-absorption-dans-l-ultraviolet-et-le-visible-p2795/principes-p2795v2niv10001.html>
- Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel*. (2009, 04). Récupéré sur RESCOLL : <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>

- EAG laboratories.* (s.d.). (Eurofins) Récupéré sur <https://www.eag.com/fr/techniques/spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>
- El-Sherbiny, S. Morsy, F. Samir, M. Fouad, O.A. (2014). Synthesis, characterization and application of
- Feu, K. e. (2014, 06 16). Polyethylene glycol (PEG) as a reusable solvent medium for an asymmetric organocatalytic Michael addition. Application to the synthesis of bioactive compounds. *reen Chemistry*, 3169-3174.
- Frejafon, E. (05-10-2015). Nano-objets naturels, anthropiques ou produits intentionnellement - quels sont les risques ? *culture sciences physique*.
- GUITOU, M.-A. (2014). NANOPARTICULES ET SANTE : DES APPLICATIONS AUX RISQUES POTENTIELS L'EXEMPLE DU TiO<sub>2</sub>. *UNIVERSIT DE BORDEAUX*, 28.
- H.K. Schmidt, E. G.-P. (1998). The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* volume, 397-404. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1008660909108>
- H.Schmidt. (1985). New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1-3), 681-691. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90388-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90388-6)
- Hanane, M. (30 septembre 2020). Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane. *Mémoire De Master Physique des matériaux*, 10-11.
- Hashimoto M, T. H. (2006, 03 09). Enhancement of mechanical strength of TiO<sub>2</sub>/high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment. *Materials Research Bulletin*, 515-524.
- J. Das, F. S. Freitas, I. R. Evan, A. F. Nogueira and D. Khushalani, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 4425.
- James Ovenstone and Kazumichi Yanagisawa *Chem. Mater.* (1999), 1. 2.-2.

- Jaykrushna Das, F. S. (2010). A facile nonaqueous route for fabricating titaniananorods and their viability in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal Of Materials Chemistry*(20), 4425. doi:10.1039/B921373B.
- Julien Arbellini, S. J.-L. (2018, mai 03). *L'acide Polylactique : PLA*. Récupéré sur wordpress.com: <https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/03/le-poly lactide-pla/>
- Kadam, A. N. (2014, 07 06). Preparation of N doped TiO<sub>2</sub> via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion. *Spectrochimica acta*.
- Khakpash, N., Simchi, A., & Jafari, T. (2012, Mars). Adsorption and solar light activity of transition-metal doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles as semiconductor photocatalyst. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 23(3), 659-667. doi:10.1007/s10854-011-0466-y
- L.Gomathi, G. ...-1.
- La PEGylation : définition, principes, méthodes et avantages*. (2016, septembre). Récupéré sur interchim.com: [https://blog\\_fr.interchim.com/pegylation/](https://blog_fr.interchim.com/pegylation/)
- Le PLA : quel est ce plastique biosourcé et biodégradable*. (2021, avril 02). Récupéré sur carbiolice: <https://www.carbiolice.com>
- Li F-J, Z. S.-D.-Z.-Z. (2015). Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends. *Polym Adv Technol* , 26, 465–475. doi:<https://doi.org/10.1002/pat.3475>.
- M. Yurddaskal, D. H.-n.-2.-2.
- Mamata Singhvi, D. G. (2013). *RSC Advances*(33), 13558-13568. doi:<https://doi.org/10.1039/C3RA41592A>
- MAMMERI, F. (2006, décembre 15). Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel. *Univ. Pierre et Marie Curie*.
- Masahiro Miyauchi, Y. L. (2008). Enhanced Degradation in Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and Biodegradable Polymer. *Environ Sci Technol*, 42-4551.

- Mero, A. G. (2009). PEG: a useful technology in anticancer therapy, in *PEGylated Protein Drugs: Basic Science and Clinical Applications*. F.M. Veronese, Editor, 255-271.
- Mrabet, D. (2008). Synthèse de matériaux nanocomposites par assemblage de nanoparticules métalliques (Au, Cu) et d'oxydes de métaux (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) pour application en catalyse. *corpus.ulaval.ca*, 6.
- Myers, R. A. (1957, may 1). Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *5*(25), 760–762. doi:<https://doi.org/10.1021/ac60125a006>
- N. Khakpash, A. S.-6.
- Nanomatériaux, nanoparticules. Terminologie et définitions*. (2014, 08 08). (Santé et sécurité au travail) Récupéré sur <https://www.inrs.fr>
- Nicholas T. Nolan, M. K. (2009, August 14). Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol–Gel-Synthesized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(36), 16151–16157.
- Nolan, N. P.-t.-r.
- pascal. (2021, avril 30). *Inconvénients et domaines d'applications du PLA et ABS*. Récupéré sur symbioz.one: <https://symbioz.one/inconvenients-et-domaines-dapplications-du-pla-et-abs/>
- Porque, J. (1998). Développement de dispositifs optiques intégrés à base de matériaux organiques-inorganiques. *Thèse de doctorat en Électronique, optronique et systèmes*.
- procédé sol-gel . (2014, 04 25). *Logo FranceTerme* . Récupéré sur <http://www.culture.fr/franceterme/terme/CHIM496>
- Procédé sol-gel - Définition et Explications - Techno-Science.net*. (s.d.). Récupéré sur techno-science.net: <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Procede-sol-gel.html>
- R. Verma, A. A. (2016). Interactions of titania based nanoparticles with silica and green-tea: Photo-degradation and-luminescence. *Journal of colloid and interface science* *475*, 82-95.
- Romero, A. M. (2013). Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. *HAL open science*, 17.

- S. Amaria. (2018). *étude des propriétés de Tio,Nio,O. guelma.*
- S. Sugapriya, S. L. (2015). Changement de phase sur TiO<sub>2</sub> nanoparticules par recuit. *Nano Vision*, 121-126.
- S. Sugapriya, S. L.-.
- S.Gazout, S. *Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO<sub>2</sub> pur et dopées par Ag préparées par Sol-Gel* . Oum el Bouaghi,2018: ,Mémoire de Master .
- Sajid I. Mogal, V. G. *Single-Step Synthesis of Silver-Doped Titanium*. Eng.
- Salahuddin, N.
- Samya El-Sherbiny, F. M. (2014, march 02). Synthesis, characterization and application of TiO<sub>2</sub> nanopowders as special paper coating pigment. *Appl Nanosci* , 305-313. doi:<https://doi.org/10.1007/s13204-013-0196-y>
- Scherer, C. B. (1990). The physics and chemistry of sol gel processing. *Academic Press Boston*.
- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 98.
- SCHERRER, P. N.
- Shady Farah, D. G. (2016, december 05). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Adv Drug Deliv Rev*, 367-392. doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012
- Simon, P. (2011). Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés. *HAL open science*, 9.
- Vandenbergh, B. *Le procédé sol-gel - Cetim*. Récupéré sur [cetim.fr: https://www.cetim.fr/content/download/118069/3447548/version/1/file/V2\\_Procede+sol+gel.pdf](https://www.cetim.fr/content/download/118069/3447548/version/1/file/V2_Procede+sol+gel.pdf)
- Verchère, H. D. (20 January 2017 ). Etude de couches de chromatation sur acier revêtu par spectroscopies FTIR et Raman ; application aux propriétés d'adhérence. *metallurgical-research*, 92, Number 5, Mai 1995(Rev. Met. Paris ), 645 - 659.

Wu, X. (2021). Applications of Titanium Dioxide Materials. (H. M. Ali, Éd.) *IntechOpen*.  
doi:10.5772/intechopen.99255

Wypych, P. H. (2009, mars). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.* 12 (1).

Y. C. Zhang, J. N.

Yuvaraj Haldorai, J.-J. S. (2013, septembre 19). Novel chitosan-TiO<sub>2</sub> nanohybrid: Preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties. *Polymer composites*, 327-333.

Z. ZLAA, M. S.-B. (s.d.).

Zalipsky, S. a. (1997). Introduction to Chemistry and Biological Applications of Poly(ethylene glycol), in Poly(ethylene glycol). *American Chemical Society*, 255-271.