

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : Génie des Polymères

Intitulé du mémoire

**Elaboration de films polymériques à partir d'un dérivé  
cellulosique**

**Préparé par :**

SERIRI Abdel Nacer

EL-KECHEBOUR Chourouk

**Encadré par :**

Dr. FETTAKA Mohamed

Année universitaire 2022/2023

## RESUME

Dans cette étude, une approche pratique pour la préparation de films composites multifonctionnels en introduisant des charges nanométriques dans une matrice polymère a été proposée. Les films nanocomposites ont été préparés en quatre étapes distinctes. La première étape consiste à préparer des films sans oxyde de zinc (ZnO) et CTAB. La deuxième étape consiste à incorporer des nanoparticules de ZnO (ZnO NP) dans une matrice polymère (HPC). La troisième étape consiste à ajouter du CTAB à la matrice de polymère d'hydroxypropylcellulose (HPC). Enfin, la quatrième étape consiste à ajouter à la matrice de polymère d'hydroxypropylcellulose (HPC) à la fois du ZnO et du CTAB.

Les résultats montrent que les films fabriqués à partir d'HPC avec un pH de 5 sont clairs. La transparence des films contenant le dispersant (CTAB) indique une totale compatibilité entre l'HPC et le CTAB aux concentrations utilisées. En revanche, la transparence réduite des films contenant du ZnO révèle une incompatibilité complète entre l'HPC et le ZnO aux concentrations utilisées. Toutefois, les films contenant à la fois le dispersant (CTAB) et le ZnO présentent une totale compatibilité entre l'HPC, le CTAB et le ZnO aux concentrations utilisées.

Cette étude est prometteuse et ouvre des perspectives intéressantes pour la poursuite des recherches dans ce domaine, en vue d'acquiescer une meilleure compréhension des propriétés des films composites.

L'étude sera complétée par les analyses suivantes : spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-vis et microscope optique.

**Mots clés :** Nanocomposite, nanoparticule, films polymériques, HPC, ZnO, CTAB.

## ملخص

في هذه الدراسة، تم اقتراح نهج عملي لإعداد أغشية مركبة متعددة الوظائف عن طريق إدخال حشوات نانوية في مصفوفة بوليمر. تم تحضير أفلام المركبات النانوية في أربع خطوات متميزة. الخطوة الأولى هي تحضير الأفلام بدون أكسيد الزنك (ZnO) و CTAB. تتكون الخطوة الثانية من دمج جزيئات ZnO النانوية (ZnO NP) في مصفوفة بوليمر (HPC). تتمثل الخطوة الثالثة في إضافة CTAB إلى مصفوفة بوليمر هيدروكسي بروبيل السليلوز (HPC). أخيرًا، تتمثل الخطوة الرابعة في إضافة كل من ZnO و CTAB إلى مصفوفة بوليمر هيدروكسي بروبيل سيليلوز (HPC).

تظهر النتائج أن الأفلام المصنوعة من HPC برقم هيدروجيني 5 واضحة. تشير شفافية الأفلام المحتوية على المشتت (CTAB) إلى التوافق التام بين HPC و CTAB بالتركيزات المستخدمة. من ناحية أخرى ، تكشف الشفافية المنخفضة للأفلام التي تحتوي على ZnO عن عدم توافق كامل بين HPC و ZnO بالتركيزات المستخدمة. ومع ذلك ، فإن الأفلام التي تحتوي على كل من المشتت (CTAB) و ZnO تظهر توافقاً تاماً بين HPC و CTAB و ZnO بالتركيزات المستخدمة.

هذه الدراسة واعدة وتفتح آفاقاً مثيرة للاهتمام لمزيد من البحث في هذا المجال، من أجل اكتساب فهم أفضل لخصائص الأفلام المركبة.

سيتم الانتهاء من الدراسة من خلال التحليلات التالية: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والميكروسكوب البصري.

**الكلمات الرئيسية:** مركب نانوي، جسيمات نانوية، أفلام البوليمر، HPC ، ZnO ، CTAB

## ABSTRACT

In this study, a practical approach for the preparation of multifunctional composite films by introducing nanoscale fillers into a polymer matrix was proposed. The nanocomposite films were prepared in four distinct steps. The first step involved preparing films without zinc oxide (ZnO) and CTAB. The second step consisted of incorporating zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) into a hydroxypropylcellulose (HPC) polymer matrix. The third step involved adding CTAB to the HPC polymer matrix. Finally, the fourth step included adding both ZnO and CTAB to the HPC polymer matrix.

The results show that films made from HPC with a pH of 5 are clear. The transparency of films containing the dispersant (CTAB) indicates complete compatibility between HPC and CTAB at the concentrations used. On the other hand, the reduced transparency of films containing ZnO reveals a complete incompatibility between HPC and ZnO at the concentrations used. However, films containing both the dispersant (CTAB) and ZnO demonstrate total compatibility between HPC, CTAB, and ZnO at the concentrations used.

These findings are promising and open interesting prospects for further research in this field, aiming to gain a better understanding of the properties of composite films.

The study will be complemented by the following analyses: infrared spectroscopy (IR), UV-visible spectroscopy, and optical microscopy.

**Basic words :** Nanocomposites, nanoparticles, polymer films, HPC, ZnO, CTAB.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers Dieu le Tout-Puissant pour nous avoir accordé la santé, la patience et la volonté nécessaires pour entreprendre et achever ce mémoire.

Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à **Dr. FETTAKA MOHAMED** pour son encadrement précieux tout au long de notre mémoire de fin d'études. Nous remercions également Mme IMESSAOUDA RACHIDA, ingénieure de laboratoire, pour son assistance à toutes les étapes de notre travail et pour nous avoir offert l'opportunité de réaliser ce projet.

Un grand merci également à nos familles pour leur soutien, tant sur le plan moral que financier, ainsi que pour leurs sacrifices. Leur présence et leur encouragement ont été essentiels pour notre réussite.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Nous les remercions chaleureusement pour leur aide et leur soutien tout au long de notre parcours académique.

## DEDICACE 1

*Je dédie ce modeste travail à ma chère maman, mon cher papa, et à tous ceux qui ont été à mes côtés,*

*Maman, tu es ma source d'inspiration et ma force motrice. Ton amour inconditionnel, ta sagesse et ton dévouement ont été les fondements de ma confiance en moi.*

*Papa, ton soutien inébranlable et tes conseils avisés ont été Inestimables pour moi. Tu m'as appris la persévérance, la discipline et la détermination.*

*À mes proches, mes amis et tous ceux qui ont cru en moi, je vous suis reconnaissant pour votre soutien indéfectible.*

SERIRI Abdel Nacer

## DEDICACE 2

*Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :*

*À celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour Incessible, à la mère des sentiments fragiles qui ma bénie par ces prières...ma chère maman.*

*À mon support dans ma vie, qui m'a appris m'a supporté et ma dirigé vers la gloire.....mon cher papa.*

*À mes chères sœurs.*

*À toutes les personnes de ma grande famille et à mes meilleures amies.*

*À tous ceux qui ont cru en moi.*

EL-KECHEBOUR Chourouk

## TABLE DES MATIERES

### RESUME

### Table des matières

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des abréviations

### Introduction..... 1

## CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Classification des polymères selon leur source.....	5
I.1.1. Polymères naturels .....	5
I.1.2. Polymères synthétiques .....	5
I.1.3. Les biopolymères et la biodégradabilité .....	5
I.2. Différentes familles des biopolymères.....	6
I.2.1. Polymères de synthèses .....	6
I.2.2. Polymères biodégradables .....	6
I.2.3. Biopolymères de biomasse .....	6
I.3. Utilisation des biopolymères.....	8
I.3.1. Applications médicales.....	8
I.3.2. Applications agricoles .....	9
I.3.3. Application dans l'emballage.....	10
I.4. Les polysaccharides.....	11
I.4.1. La cellulose .....	12
I.4.2. Les dérivés de la cellulose.....	13
I.4.3. Autres dérivés de cellulose.....	15
I.4.3.1. Nitrocellulose .....	15
I.4.3.2. Hydroxypropyl cellulose (HPC) .....	15
I.5. Les films polymères.....	15
I.5.1. Films à base de polysaccharides.....	16
I.5.2. Les films de HPC .....	16
I.6. Les matériaux composites.....	16

I.6.1. Le renfort .....	17
I.6.2. La matrice .....	17
I.7. Nanocomposites .....	18
I.7.1. Les renforts nanométriques.....	19
I.8. L'oxyde de zinc .....	19
I.8.1. Généralité sur l'oxyde de Zinc .....	20
I.8.3. Nanoparticules d'oxyde métalliques.....	20
I.9. Définition des nanomatériaux.....	21
I.10. Type des nanomatériaux.....	21
I.10.1. Les nano-objets .....	21
I.10.1.1. Les nanoparticules .....	21
I.10.1.2. Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes.....	21
I.10.2. Les matériaux nanostructures.....	22
I.11. L'intérêt d'incorporer les nano-objets dans les polymères .....	24
I.12. État de dispersion / distribution.....	24
I.12.1. Etat de dispersion .....	25

## **Chapitre II : Matière première, matériel et méthodes**

II.1. Présentation de la matière première .....	27
II.2. Choix du Solvant.....	27
II.3. Méthode de coulée des solvants.....	28
II.4. L'additif actif .....	29
II.5. Préparation de la solution tampon de pH5.....	30
II.5.1. Tri-sodium citrate .....	30
II.5.2. Acide citrique .....	31
II.5.3. Le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) .....	31
II.6. Préparation des films .....	32
II.6.1. Procédure.....	32
II.6.2. Protocole de travail .....	33
II.6.2.1. Fabrication des films sans ZnO et CTAB (films références).....	33
II.6.2. Fabrication des films avec CTAB .....	34
II.6.2.3. Fabrication des films avec ZnO .....	34
II.6.2.4. Fabrication des films avec ZnO et CTAB.....	34
II.6.3. Condition de préparation des films .....	35

II.7. Caractérisation et méthode analytique.....	36
II.7.1. Étude physico-chimique.....	36
II.7.1.1. Propriétés organoleptiques.....	36
II.7.1.2. Temps de séchage et épaisseur des films.....	36
II.7.1.3. Caractérisations par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR).....	37
II.7.1.4. La spectrophotométrie UV-Visible.....	38
II.7.1.5. Le microscope optique :.....	39
II.8. La bande interdite optique :.....	39
II.8.1. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	40
II.8.2 Détermination de coefficient d'absorption $\alpha$ .....	41

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1. Introductions.....	43
III.2. Techniques et caractérisations :.....	43
III.2.1. Caractérisations par microscope stéréoscopique (pour faible crossissement).....	43
III.2.2. Le mesure d'épaisseurs des films.....	45
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à réflexion totaleatténuée (ATR): .....	45
III.2.3.1. Effet de l'introduction du dispersant CTAB.....	47
III.2.3.2. Effet de l'introduction de ZnO.....	48
III.2.4. Evaluation des propriétés optiques par caractérisation UV-Visible :.....	49
III.2.4.1. Spectroscopie en transmittance :.....	49
III.2.4.2. Spectroscopie UV-Visible en absorbance.....	54
III.2.4.3. Détermination des bandes optiques interdites.....	55
<b>Conclusion général.....</b>	<b>59</b>

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I. 1: Classification des biopolymères. ....	7
Figure I. 2: Applications des polymères biosources dans le domaine médical. ....	9
Figure I. 3: Les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs. ....	10
Figure I. 4: L'emballage alimentaire et l'encapsulation médicale. ....	10
Figure I. 5: Formule chimique de la cellulose. ....	12
Figure I. 6: Hydrolyse enzymatique de la cellulose. ....	13
Figure I. 7: Structures chimiques de dérivés de la cellulose. ....	13
Figure I. 8: Acétate de cellulose. ....	14
Figure I. 9: Structure moléculaire de l'hydroxypropyl cellulose ou R peut- être H, CH <sub>2</sub> CH(OH) CH <sub>3</sub> . ....	15
Figure I. 10: Représentation schématique d'un matériau composite ....	17
Figure I. 11: Classification des composites selon la matrice. ....	18
Figure I. 12: Les catégories de nanocharges : (a)plaques ; (b) nanotubes et nanofibres et (c) nanoparticules ....	19
Figure I. 13: Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et (c) provenant de synthèse hydrothermale. ....	20
Figure I. 14: Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1. ....	23
Figure I. 15: Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion. ....	24

### Chapitre II : Matière première, matériel et méthodes.

Figure II. 1: Méthode de coulée des solvants. ....	28
Figure II. 2: Formule structurelle de tri-sodium citrate. ....	30
Figure II. 3: Formule structurelle de l'acide citrique. ....	31
Figure II. 4: Structure chimique de CTAB. ....	32
Figure II. 5: Appareil d'ultrasonication (BRANSON 2800). ....	35
Figure II. 6: Pier à coulisse digitale. ....	37
Figure II. 7: Spectromètre infrarouge Shimadzu. ....	37
Figure II. 8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. ....	38
Figure II. 9: Microscope optique. ....	39

### Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III. 1: Spectre FTIR(ATR) du film (HPC/Tampon+MeoH).....	46
Figure III. 2: Spectre FTIR (ATR) du film (HPC/Tampon+MeoH/CTAB).....	47
Figure III. 3: Spectre FTIR (ATR) du (HPC/Tampon+MeOH/CTAB/ZnO)..	48
Figure III. 4: Spectres UV-Visible en transmission des différents films. ....	50
Figure III. 5: Spectres UV-Visible en transmission des films (H2O). ....	51
Figure III. 6: Spectres UV-Visible en transmission des films (H2O/Tampon). ....	52
Figure III. 7: Spectres UV-Visible en transmission des films (Tampon).....	53
Figure III. 8: Spectres UV-Visible en transmission des films (Sans Tampon).....	53
Figure III. 9: Spectres UV-Visible en transmission des différents films. ....	54
Figure III. 10: Spectres UV-Visible en absorption des différents films.....	55
Figure III. 11: Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ .....	56
Figure III. 12: Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ .....	57

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I. 1: Présente les principales propriétés biopolymères. ....	6
Tableau I. 2: Origine des principaux polysaccharides. ....	11
Tableau I. 3: Principaux dérivés de cellulose. ....	14

### Chapitre II : Matière première, matériel et méthodes.

Tableau II. 1: Propriétés physico-chimiques de HPC. ....	27
Tableau II. 2: Propriétés physico-chimiques de méthanol. ....	28
Tableau II. 3: Propriétés physico-chimiques de ZnO. ....	29
Tableau II. 4: Propriétés physico-chimiques de tri-sodium citrate. ....	30
Tableau II. 5: Propriétés physico-chimiques de l'acide citrique. ....	31
Tableau II. 6: Propriétés physico-chimiques de CTAB. ....	32
Tableau II. 7: Tampon citrate. ....	33
Tableau II. 8: Composition des films contrôle sans ZnO et CTAB. ....	33
Tableau II. 9: Composition des films contrôle avec CTAB. ....	34
Tableau II. 10: Composition des films contrôle avec ZnO. ....	34
Tableau II. 11: Composition des films contrôle avec ZnO et CTAB. ....	34
Tableau II. 12: Récapitule l'ensemble des préparations réalisées dans cette partie expérimentale .....	36

### Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III. 1: Représente les images visuelles et microscopiques de la surface des films dopés en ZnO préparés à différents pH = 4, 5 et 6. ....	44
Tableau III. 2: Epaisseurs de films. ....	45
Tableau III.3 : récapitulatif des bandes d'absorption FTIR des liaisons caractéristiques de HPC, CTAB et ZnO. ....	49
Tableau III. 4: L'évolution des énergies interdites directes et indirectes. ....	57

## LISTE DES ABREVIATIONS

**AC** : Acide citrique.

**AuNPs** : nanoparticules d'or.

**CTAB** : Bromure de cetyltriméthylammonium.

**CMO** : Les composites à matrice polymère ou organique.

**Eq** : Equation.

**FTIR** : spectroscopie infrarouge à transformé de fourrie.

**HPC** : Hydroxypropyl cellulose.

**IR** : Infrarouge.

**MMCs**: Composites à matrice métallique.

**NPs**: Nanoparticules.

**PA** : Polyamide.

**PS** : Polystyrène.

**PVC** : Polychlorure de vinyle.

**S** : Surface.

**TSC** : trisodium-citrate.

**TCO** : oxyde conducteur transparent.

**USA** : les états unis.

**UV-Visible** : Ultraviolet visible.

**UV-Visible** : Ultraviolet visible.

**US** : Ultrasonication.

**ZnO** : Oxyde de zinc.

## INTRODUCTION

Les matières plastiques sont des produits essentiels et largement utilisés dans toutes les facettes de la vie (médicales, agricoles, l'emballage ...). Elles sont généralement produites à partir de ressources pétrochimiques. Toutefois, compte tenu de la rareté du pétrole dans le monde et des préoccupations environnementales croissantes ces dernières années, les polymères provenant des ressources renouvelables présentent des perspectives prometteuses en raison de leurs nombreux avantages. Ils peuvent remplacer les polymères synthétiques dérivés de sources fossiles et contribuer à la réduction de la pollution grâce à leur biodégradabilité. En effet, ces biopolymères ont connu une croissance significative ces dernières années dans divers domaines en raison de leur origine biologique et surtout de leur capacité à se biodégrader.

L'hydroxy propyl cellulose (HPC) est un tensioactif et Dérivé cellulosique non ionique hydrosoluble d'une macromolécule naturelle [1]. De par sa nature non toxique, biodégradable, biocompatible, dépendante du pH et sensible à la température, le HPC et ses matériaux composites.

Le HPC est un polymère couramment utilisé comme épaississant, liant et stabilisant. Il est également utilisé comme 3,5 émulsifiant et dispersant [1].

L'une des propriétés uniques du HPC est sa capacité à former des films clairs et flexibles qui résistent à l'humidité et à l'oxygène. Dans l'ensemble, l'hydroxypropylcellulose est un polymère polyvalent et largement utilisé qui offre une gamme de propriétés fonctionnelles dans diverses applications tel que l'industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, aux adhésifs, à la libération contrôlée de médicaments, etc. [2].

Par ailleurs, les nanomatériaux tels que les films polymériques sont une classe relativement nouvelle des matériaux ils ont attiré l'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications potentielles dans divers domaines. Ils envahissent de plus en plus le secteur de l'industrie en raison de l'extraordinaire apport qu'ils aux matériaux actuels. [3]

L'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés qui lui sont connues. En effet, le ZnO est non toxique et biocompatible,

relativement simple à synthétiser à de faibles coûts ; il est physiquement et chimiquement stable, bénéficiant d'une large bande interdite et d'une grande énergie de liaison d'exciton. Il possède aussi une bonne sensibilité aux variations des conditions environnementales auxquelles il est soumis.

L'oxyde de zinc (ZnO) a plusieurs applications potentielles dans le domaine des films polymères, en raison de ses propriétés optiques, électroniques et mécaniques uniques.

Une application importante du ZnO dans les films polymères est comme agent bloquant les UV, protégeant ainsi le matériau sous-jacent de la dégradation due à la photo-oxydation. Cela en fait un additif précieux pour des produits tels que les emballages alimentaires, où l'exposition aux rayons UV peut provoquer une dégradation et une détérioration. De plus, le ZnO a été étudié pour son potentiel en tant que couche barrière dans les films polymères, en raison de sa faible perméabilité aux gaz et à l'humidité. L'incorporation de ZnO dans les films polymères pourrait améliorer leur durée de conservation, leur durabilité et leur résistance aux facteurs environnementaux. Dans l'ensemble, l'utilisation de ZnO dans les films polymères est très prometteuse pour une gamme d'applications [2].

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

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

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

**Le premier chapitre de ce travail** sera consacré à une recherche bibliographique qui présentera les points clés liés au sujet. Ce chapitre permettra de clarifier les notions générales liées au travail et exposera les différentes composantes impliquées dans la préparation des

films.

**Dans le deuxième chapitre**, nous aborderons les différentes méthodes de formulation, de caractérisation et d'analyse expérimentale utilisées pour élaborer les films. Nous décrirons également les différents matériaux utilisés dans ce processus.

**Le dernier chapitre** présentera les résultats obtenus et offrira une discussion et une interprétation détaillées. Nous illustrerons les différentes conclusions que nous pouvons tirer de ces résultats.

Et on finira ce travail avec une conclusion générale.

# **CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES**

**I.1. CLASSIFICATION DES POLYMERES SELON LEUR SOURCE****I.1.1. Polymères naturels**

Les polymères naturels (également appelés biopolymères) comprennent la soie, le caoutchouc, la cellulose, la laine, l'ambre, la kératine, le collagène, l'amidon, l'ADN et la gomme laque. Les biopolymères remplissent des fonctions clés dans les organismes, agissant en tant que protéines structurales, protéines fonctionnelles, acides nucléiques, polysaccharides structuraux et molécules déstockage d'énergie) [5].

**I.1.2. Polymères synthétiques**

Les polymères synthétiques sont préparés par réaction chimique, souvent en laboratoire. Des exemples de polymères synthétiques comprennent le PVC (polychlorure de vinyle), le polystyrène, le caoutchouc synthétique, la silicone, le polyéthylène, le néoprène et le nylon. Les polymères synthétiques sont utilisés pour fabriquer des plastiques, des adhésifs, des peintures, des pièces mécaniques et de nombreux objets courants.

**I.1.3. Les biopolymères et la biodégradabilité**

Un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de biomacromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puis qu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [6].

Les biopolymères, dont le plus connu est la cellulose, sont des polymères issus d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Les propriétés des biopolymères méritent d'être considérés pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques.

**Tableau I. 1:** Présente les principales propriétés biopolymères.

<b>Biopolymères</b>	<b>Propriétés spécifiques</b>
Polymères à base d'amidon.	Antistatique, anticondensation, toucher naturel.
Polymères à base de cellulose.	Transparences, antistatiques.
Polymères à base de protéine.	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz.
Polymères à base d'huile.	Siccativités.
Polymères de synthèses (PLA).	Anticondensations, brillances, antibactériens.
Polyesters bactériens (PHA).	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau.

## **I.2. DIFFERENTES FAMILLES DES BIODEGRADABLES**

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes :

### **I.2.1. Polymères de synthèses**

Ce sont des polymères d'origine fossile.

### **I.2.2. Polymères biodégradables**

Ce sont des polymères d'origine fossile (issus de pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.

### **I.2.3. Biopolymères de biomasse**

Ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes :

- a) **Biopolymères issus de la faune et de la flore** : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
- b) **Biopolymères produits par polymérisation chimique** : cette famille est essentiellement constituée des PLA.
- c) **Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés** (PHA, PHV, PHBV) [7]

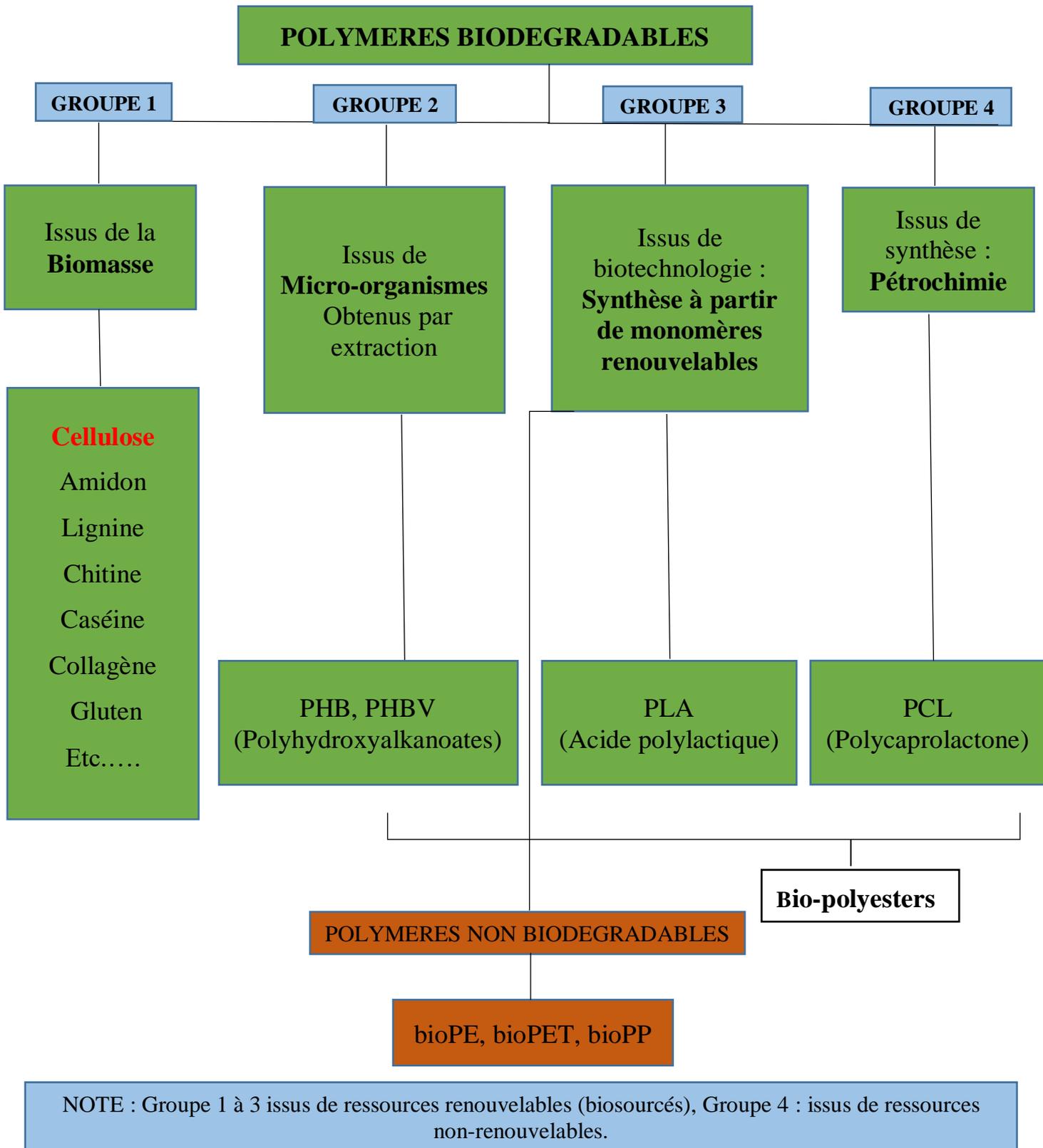


Figure I. 1: Classification des biopolymères.

**I.3. UTILISATION DES BIOPOLYMERES**

Les applications des biopolymères reposent sur leurs principales propriétés qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance de autres végétaux.

Le plus souvent, bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sports et aussi dans l’emballage alimentaire. Ces biopolymères sont aussi utilisés comme mousses et chipsd’emballage, vêtements textiles jetables ou dans le traitement des eaux polluées dans le cas de la chitine et du chitosan [8].

Mais les trois grands domaines d'application des biopolymères émergent sont :

- Le domaine médical.
- Le domaine agricole.
- L’emballage.

**I.3.1. Applications médicales**

Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme :

- Systèmes à libération contrôlée de substances actives.
- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire.
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments.
- Fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultants trouvent leurs applications :

- Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels.
  - Pour assurer la réparation de tissus.
  - Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse :le rein...)
- [9].



**Figure I. 2:** Applications des polymères biosources dans le domaine médical [10].

### **I.3.2. Applications agricoles**

Dans le domaine de l'agriculture, il est important de savoir les enjeux économiques et environnementaux. Les polymères biosourcés utilisés doivent remplir quelques critères, tels que la biodégradation et la durée de vie.

Parmi les applications, on trouve les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs pour favoriser la croissance des plantes et quand ils se photo dégradent dans les champs, cela évite le coût du ramassage. Ces films servent à :

- Conserver l'humidité.
- Réduire les mauvaises herbes.
- Augmenter la température du sol. Le but est d'améliorer la croissance des plantes.

Les polymères biosourcés sont utilisés aussi dans de nouvelles techniques de libération contrôlée des engrais [11] pour contrôler le taux de produits chimiques délivré, la période d'utilisation, la mobilité et l'efficacité du produit...etc. Les autres différentes applications sont le conditionnement de sols ; la protection de graines et la protection de plants. [11]



**Figure I. 3:** Les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs [12].

### **I.3.3. Application dans l'emballage**

L'utilisation continue des plastiques traditionnels dans le domaine de l'emballage conduit à un problème de gestion et de l'élimination de déchets ; ce qui permet aux matériaux polymères biosourcés, du fait de leur biocompatibilité, leur biodégradabilité et recyclabilité de s'accaparer d'une grande part dans ce secteur toujours en expansion ; comme dans l'emballage alimentaire, industriel et dans l'encapsulation médicale. Aussi, leur transparence et leur résistance aux sollicitations mécaniques consolident aussi l'utilisation des matériaux polymères biosourcés dans des secteurs spécifiques [11].



**Figure I. 4:** L'emballage alimentaire et l'encapsulation médicale [9].

#### I.4. LES POLYSACCHARIDES

Les polysaccharides représentent une famille caractéristique de ces polymères naturels, avec notamment la cellulose et l'amidon. Ces deux polymères sont formés par la répétition de la même unité glucopyranose, dans une conformation différente. Les enzymes responsables de l'hydrolyse de la liaison acétal (entre les unités monomères) ne seront donc pas les mêmes dans le cas des différents polysaccharides.

Les polysaccharides sont les biopolymères uniques avec une énorme diversité structurale. Des quantités énormes de polysaccharides sont formées par nombreux organismes, ils peuvent être d'origine végétale, c'est le cas de l'amidon, de la cellulose, des pectines ou des gommes. Ils peuvent également être issus des algues comme les alginates, les Carraghénanes, l'agar ou les fucanes, ou encore d'origine animale (héparine, chondroïtine), ou microbienne (Dextranes, xanthane) [13].

**Tableau I. 2:** Origine des principaux polysaccharides.

Origine des polysaccharides	Polysaccharides
Végétale.	Amidon. Cellulose .Pectines. Gommes.
Algale.	Alginates. Carraghénanes. Fucanes Agars.
Animale.	Héparines. Chondroïtines.
Microbienne.	Dextranes. Xanthanes.

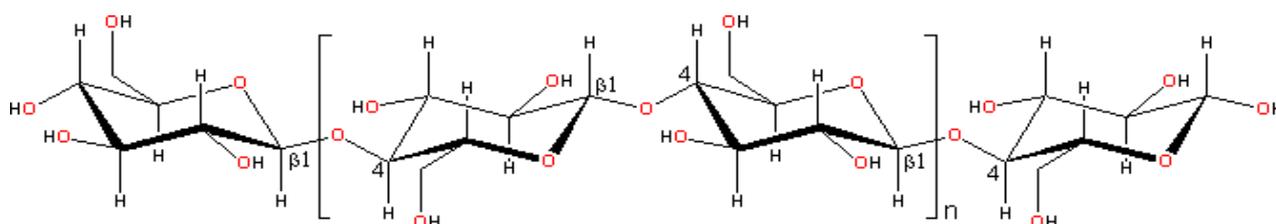
De Plus, les chaînes polysaccharidiques formées peuvent être linéaires ou ramifiées, les ramifications possibles étant d'autres unités monosaccharidiques, seules ou en chaînes. Lorsque ces monosaccharides peuvent être d'un deux, ou parfois plus de genres, les polysaccharides peuvent être classés de différentes façons : La cellulose, l'amidon, glycogène [14], la chitine et le dextran sont tous des polysaccharides de glucose, avec différente configuration [15],[16].

Les pectines sont composées d'un galactose et les tissus conjonctifs contiennent des deux polysaccharides, y a compris l'héparine [17].

### I.4.1. La cellulose

La cellulose est l'un des premiers polymères naturels connus. C'était découvert au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle et a été traité pour la première fois au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Cette macromolécule renouvelable, biodégradable et non toxique produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. La première description de la cellulose remonte à 1838, par ANSELME PAYEN qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de PAYEN [18].

La macromolécule de la cellulose est présente dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [19].



**Figure I. 5:** Formule chimique de la cellulose [20].

La cellulose est une macromolécule glucidique de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . C'est l'élément constitutif majeur du bois, du maïs. La cellulose, principal constituant des parois cellulaires végétales, est un polymère linéaire très long qui consiste en la répétition d'une seule unité monomère (**Fig.I.5**) Elle est donc particulièrement cristalline et insoluble dans tous solvants. La biodégradation de la cellulose procède par oxydation. Une des enzymes nécessaires est la peroxydase (**Fig.I.6**). Comme pour l'amidon, ses produits de dégradation sont inoffensifs pour l'environnement [21].

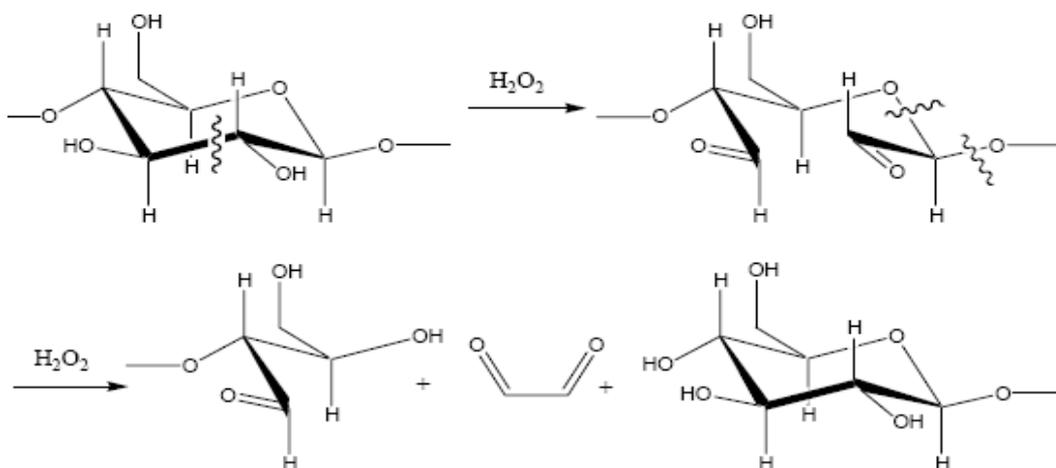


Figure I. 6: Hydrolyse enzymatique de la cellulose.

### I.4.2. Les dérivés de la cellulose

On peut citer quelques dérivés de la cellulose, tels que : l’hydroxypropylméthyle de cellulose et l’hydroxyéthyle de cellulose **Figure I.7**. En remplaçant des groupements OH de la cellulose par d’autres plus volumineux, on obtient une structure moins compacte qui peut faire des liaisons hydrogène avec les molécules d’eau environnantes, ce qui rend le polymère particulièrement hydrophile [22].

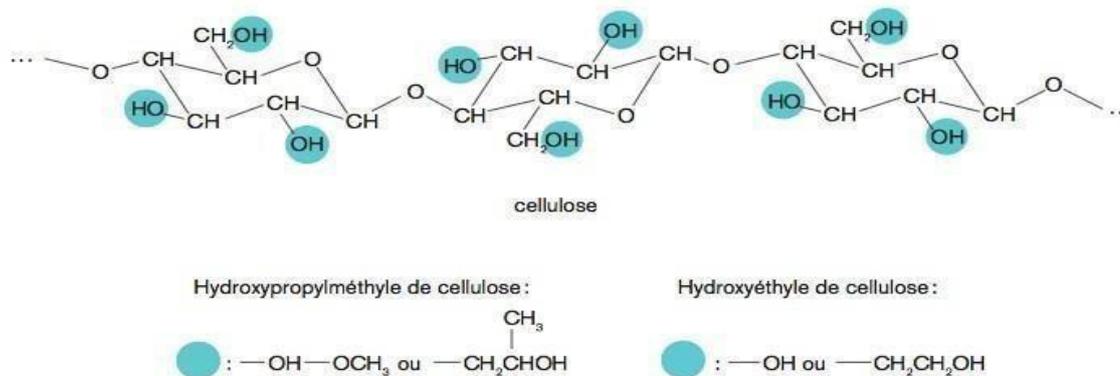
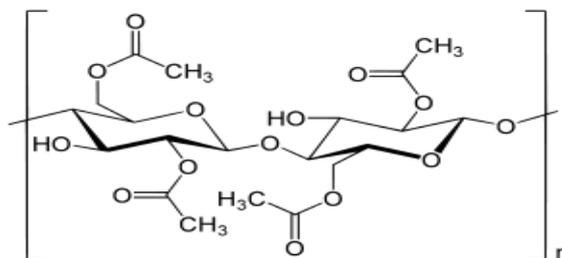


Figure I. 7: Structures chimiques de dérivés de la cellulose.

On peut obtenir aussi l’acétate de cellulose par une réaction d’acétylation de la cellulose qui réagit avec de l’anhydride acétique **Figure I.8**.

L'acétate de cellulose est hydrophile et possède un taux élevé d'absorption d'eau et aussi une faible stabilité thermique. Il est également cristallin. Son degré de dégradation varie selon le nombre de substitution des groupements hydroxyles de la chaîne cellulosique par les acétates.



**Figure I. 8:** Acétate de cellulose.

Il est utilisé dans les fibres textiles et lorsqu'il se trouve en solution, il est employé dans l'industrie du vernis ainsi que dans les films photographiques.

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs pour donner des dérivés cellulosiques possédant des propriétés propres.

Les principales familles de dérivés de la cellulose sont les éthers de cellulose les esters de cellulose. Le tableau suivant présente quelques exemples d'esters de cellulose.

**Tableau I. 3:** Principaux dérivés de cellulose.

<b>Ester de cellulose</b>	<b>Réactif</b>	<b>Groupe R</b>
Acétate de cellulose	Acide acétique et anhydrideacétique	H ou $-(C=O)CH_3$
Triacétate de cellulose	Acide acétique et anhydrideacétique	$-(C=O)CH_3$
Propionate de cellulose	Acide propanoïque	H ou $-(C=O)CH_2CH_3$
Acétopropionate de cellulose	Acide acétique et acide propanoïque	H ou $-(C=O)CH_3$ ou $-(C=O)CH_2CH_3$
Acétobutyrate de cellulose	Acide acétique et acide butyrique	H ou $-(C=O)CH_3$ ou $-(C=O)CH_2CH_2CH_3$

### I.4.3. Autres dérivés de cellulose

#### I.4.3.1. Nitrocellulose

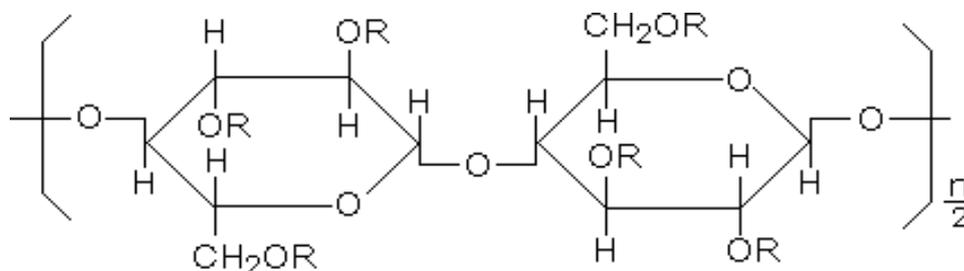
La nitrocellulose ou nitrate de cellulose est un ester de cellulose, explosif, dérivé de la cellulose. Il fut utilisé dans les munitions sous forme de fulmicoton, coton-poudre ou encore pyroxyle.

#### I.4.3.2. Hydroxypropyl cellulose (HPC)

L'hydroxypropylcellulose (HPC) est un polymère synthétique dérivé de la cellulose. Il a un large éventail de propriétés, comme être non toxique, non irritant et biodégradable.

Ces propriétés en font un matériau idéal pour de nombreuses applications dans les industries médicales, pharmaceutiques et alimentaires.

Le HPC est utilisé pour épaissir les liquides, stabiliser les émulsions et les suspensions, améliorer la fluidité des poudres et augmenter la viscosité des solutions. Il peut également être utilisé comme filmogène ou agent de revêtement dans divers produits. En plus de ses utilisations industrielles, l'hydroxypropylcellulose s'est également avérée avoir des avantages thérapeutiques potentiels pour les humains [23].



**Figure I. 9:** Structure moléculaire de l'hydroxypropyl cellulose ou R peut- être H, CH<sub>2</sub>CH(OH) CH<sub>3</sub>.

## I.5. LES FILMS POLYMERES

Les films polymères sont une classe polyvalente de matériaux qui ont été utilisés pour de nombreuses applications en raison de leurs propriétés uniques. Ces matériaux offrent des avantages tels qu'une excellente clarté optique, une résistance à la traction et une résistance chimique. Ils possèdent également d'excellentes propriétés de barrière et peuvent être adaptés pour fournir des capacités de thermoscellage.

De plus, les films polymères peuvent également être transformés en films minces qui peuvent être utilisés pour diverses applications d'emballage. En tant que tels, ces matériaux sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire et d'autres secteurs où la sécurité alimentaire est de la plus haute importance.

### **I.5.1. Films à base de polysaccharides**

Les films à base de polysaccharides, aussi appelés films à base d'hydrates de carbone, sont des polymères hydrophiles et présentent donc de très faibles propriétés barrières à l'humidité.

Une variété de polysaccharides et leurs dérivés ont été utilisés comme matrices filmogènes biodégradables. Ils comprennent l'amidon et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés, les alginates, les pectines, le carraghénane, le chitosane et diverses gommages [24].

La plupart des efforts pour améliorer les propriétés de ces films ont été, à l'origine, consacrée à la cellulose et à l'amidon. En tant que biopolymères, ces polysaccharides sont d'un intérêt primordial en raison de leur disponibilité et de leur coût relativement faible, mais la faible élasticité de ces matériaux est un inconvénient important qui limite leur application. Le mécanisme majeur de formation de films à base de polysaccharides est la rupture des segments polymères et la reformation des chaînes polymères dans la matrice filmogène ou dans le gel par évaporation d'un solvant et création de liaisons hydrogène [25].

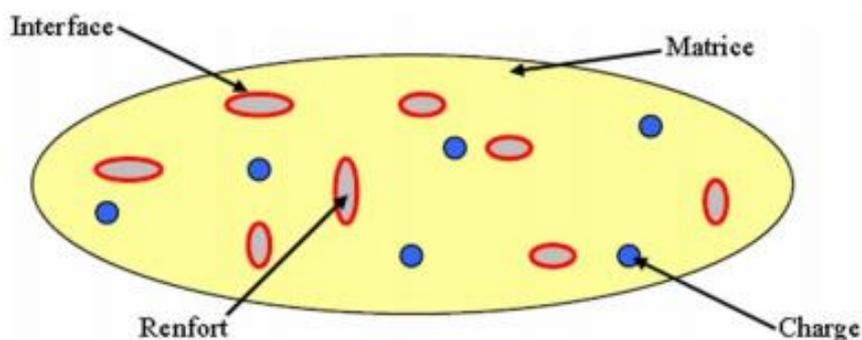
### **I.5.2. Les films de HPC**

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

## **I.6. LES MATERIAUX COMPOSITES**

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considérés ne possède séparément [26].

La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire **Figure I.10**. Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin d'en modifier une propriété telle que la tenue aux chocs, la résistance aux UV et la résistance au feu [27].



**Figure I. 10:** Représentation schématique d'un matériau composite [28]

### **I.6.1. Le renfort**

Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques).

Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus) [29].

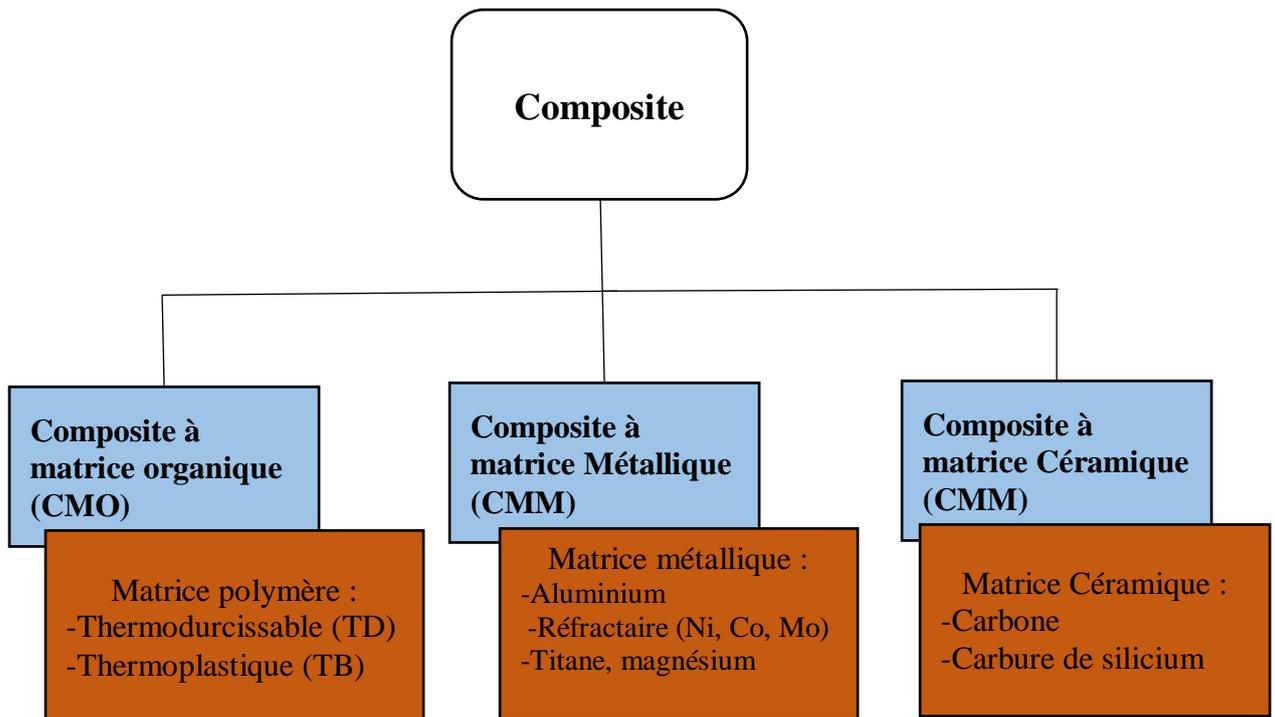
### **I.6.2. La matrice**

Dans un matériau composite, le terme matrice désigne la matière solide qui entoure les renforts pour former une masse compacte. Par ailleurs, les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques).

Le premier rôle de la matrice est de maintenir les renforts dans une forme compacte et de donner la forme voulue au produit final. Le solide formant la matrice peut être d'origine métallique, céramique ou polymère.

Ainsi, à partir de la nature de la matrice les matériaux composites sont classés en trois catégories :

- Les composites à matrice polymère ou organique (CMO)
- Les composites à matrice métallique
- Les composites à matrice céramique [30].



**Figure I. 11:** Classification des composites selon la matrice.

## I.7. NANOCOMPOSITES

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

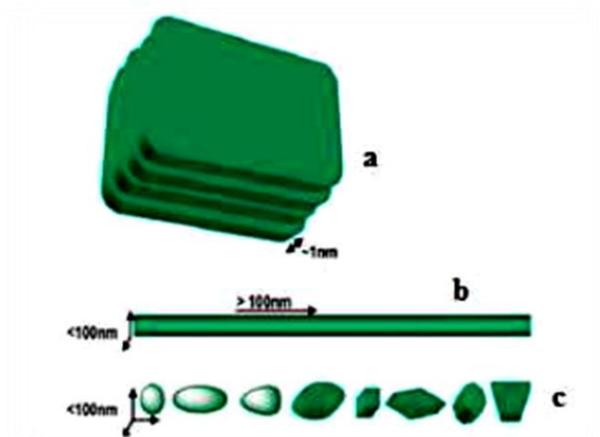
C'est notamment grâce à un rapport surface/volume élevé de leur renfort que les nanocomposites intéressent chercheurs et industriels. De fait, une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ainsi, un renfort de nanotubes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

La formulation des nanocomposites, en comparaison des microcomposites, implique une plus faible quantité de particules à introduire dans la matrice tout en obtenant de meilleures propriétés finales (mécaniques...).

D'une manière générale, les microcomposites sont chargés à hauteur de 40% à 60% en volume pour atteindre les propriétés mécaniques souhaitées. A la différence les nanocomposites nécessitent uniquement de 0,5% à 5% en volume de nanoparticules pour atteindre les mêmes objectifs. Cela s'explique par les surfaces spécifiques supérieures des nanoparticules comparées à celle des microparticules (pour une même masse de matière) [31,32].

### I.7.1. Les renforts nanométriques

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie : les plaques, les nanotubes et les nanofibres et enfin les nanoparticules **Figure I.12**



**Figure I. 12:** Les catégories de nanocharges : (a)plaques ; (b) nanotubes et nanofibres et (c) nanoparticules [33]

### **I.8. L'OXYDE DE ZINC**

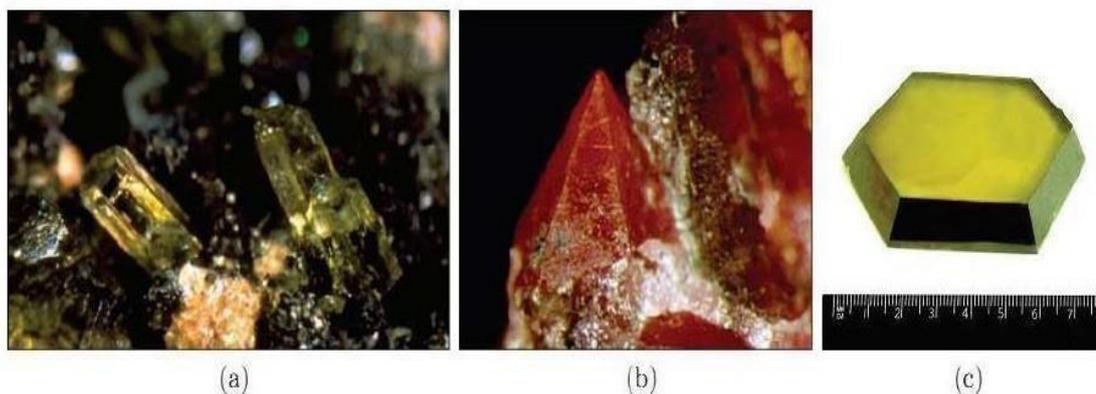
L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) dérivé du zinc, qui possède des propriétés remarquables. C'est un matériau très prometteur, dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. Il s'est imposé ces dernières années dans les technologies planaires comme oxyde conducteur transparent (TCO) pour les cellules solaires et photo électrochimiques [34].

### I.8.1. Généralité sur l'oxyde de Zinc

L'oxyde de Zinc est l'un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Déposé en films minces, il présente une conductivité électrique élevée couplée à une transparence optique [35].

Il se présente à l'état solide sous l'aspect d'un cristal orange ou sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle (Figure I.13). Il n'est ni combustible ni explosif en cas d'incendie [36].

La phase stable de ZnO est la structure hexagonale wurtzite et peut être décrite comme une superposition de plans alternés selon l'axe C composés d'ions  $O^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  coordonnés sous forme tétraédrale [37].



**Figure I. 13:** Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et (c) provenant de synthèse hydrothermale [36].

### I.8.3. Nanoparticules d'oxyde métalliques

Les nanoparticules sont constituées de plusieurs atomes métalliques et généralement sont définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [38]. Elles peuvent être dispersées dans l'eau (« hydrolats ») ou des solvants organiques (« organosols »), selon les conditions de préparation et les constituants des particules. Elles sont utilisées dans divers domaines allant du biomédicale, électronique, textile, cosmétique, revêtement, à celui des catalyseurs.

Les propriétés des nanoparticules (NPs), en particulier métalliques, comme surface volume élevé, stabilité, excellente biocompatibilité, faible toxicité [39], et la facilité de

fonctionnalisation rendent très attractifs pour des applications biomédicales [40-41]. Parmi eux, nanoparticules d'or (AuNPs) sont explorées intensivement pour leur inertie et cytotoxicité faible [42].

### **I.9. DEFINITION DES NANOMATERIAUX**

Selon la Commission de l'Union Européenne, on entend par « nanomatériau » un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm [43].

### **I.10. TYPE DES NANOMATERIAUX**

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux, à savoir :

#### **I.10.1. Les nano-objets**

Ils sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

##### **I.10.1.1. Les nanoparticules**

Qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules d'oxyde de zinc, de ferret de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, ...etc.

Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets :

Qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, ...).

##### **I.10.1.2. Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes**

Qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, ... etc.) [44].

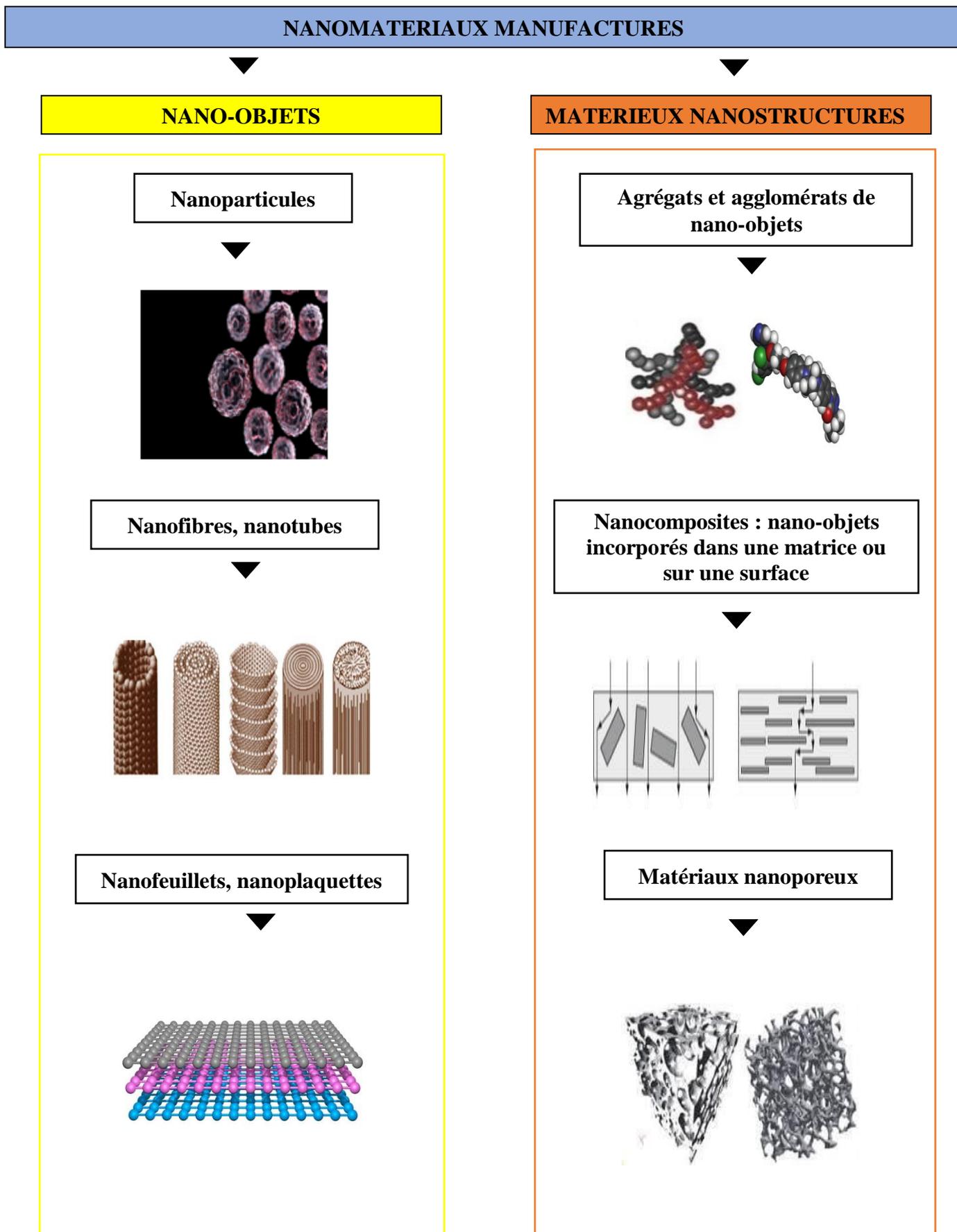
### **I.10.2. Les matériaux nanostructures**

Ils possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructures, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- **Les agrégats et agglomérats de nano-objets** : les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
- **Les matériaux nanoporeux** : ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux que présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.
- **Les nanocomposites** : ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique.

Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites. [45]

Les nanocomposites sont des matériaux composés d'au moins deux constituants, dotés de propriétés physiques et chimiques différentes, qui restent séparés au niveau microscopique mais comprennent collectivement un seul matériau physique possédant une dimension de phase inférieure à 100 nm. [46]



**Figure I. 14:** Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1 [47].

### I.11. L'INTERET D'INCORPORER LES NANO-OBJETS DANS LES POLYMERES

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

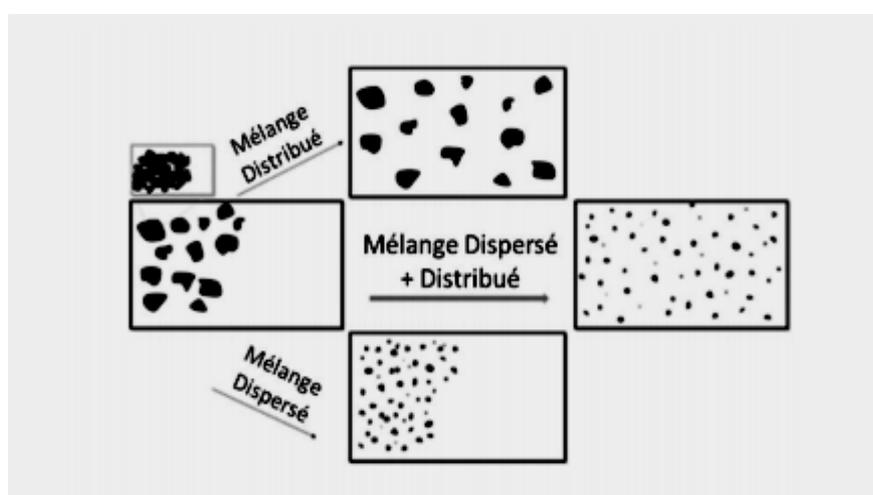
Du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le coût global de revient d'un nanocomposite diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes.

Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire [48].

L'utilisation de nanocharges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques.

### I.12. ÉTAT DE DISPERSION / DISTRIBUTION

La dispersion et la distribution des nanoparticules sont des données importantes dans l'étude des nanomatériaux. La dispersion désigne un niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution exprime leur homogénéité (ou répartition spatiale) dans l'échantillon [48]. (**Figure I.15**)



**Figure I. 15:** Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion [47].

### **I.12.1. Etat de dispersion**

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

Cependant, la difficulté d'obtention d'un état parfaitement dispersé des renforts au sein du polymère freine l'utilisation des nanoparticules dans certains domaines. Les phénomènes d'agglomération sont d'autant plus marqués que la particule est petite.

Si l'on prend pour exemple une particule sphérique, la relation (1) montre que plus le rayon de particule est faible plus la surface spécifique  $Sspe$  est élevée. Cette valeur de  $Sspe$  correspond au rapport de la surface totale de la particule (rugosité et porosité compris) sur la masse de celle-ci et s'exprime en  $m^2/g$  [48].

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

Avec  $\rho$  la masse volumique et  $r$  le rayon de la particule.

D'après l'étude de Donnait, plus la surface spécifique n'est pas élevée, plus l'énergie nécessaire pour disperser les particules sera élevée.

Yasser Zare, a finalement démontré numériquement, que l'agglomération ou l'agrégation de particules entraîne une diminution du volume effectif de surface disponible de particules dans le matériau ce qui entraîne une diminution des propriétés mécaniques finales.

Des études, cette fois expérimentales, confirment ces conclusions. Plus l'agglomération des renforts est importante, moins le matériau possèdera d'interfaces matrice/particule qui permettent le renfort de celui-ci [48].

**CHAPITRE II : MATIERE PREMIERE, MATERIEL  
ET METHODES.**

## II.1. PRESENTATION DE LA MATIERE PREMIERE

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

- L'hydroxypropyl cellulose **HPC (KLUCEL)**

Notre choix s'est porté sur les dérivés cellulosiques d'origine industrielle de la famille des éthers cellulosiques, à savoir l'hydroxypropylcellulose.

L'HPC est un éther de cellulose hydrosoluble, non ionique. Il associe une bonne solubilité dans les solvants organiques, une thermo plasticité et une tensioactivité.

**Tableau II. 1:** Propriétés physico-chimiques de HPC[23].

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	Variable en fonction du degré de substitution de l'hydroxypropyle sur la cellulose
Apparence	Poudre blanche à jaunâtre
Solubilité	Soluble dans l'eau froide et chaude, les alcools, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF)
Poids moléculaire	Variable en fonction du degré de polymérisation de la cellulose
Point de fusion	Non applicable (la HPC se décompose avant de fondre)
Densité	Environ 1,39 g/cm <sup>3</sup>
Indice de réfraction	Environ 1,5
Point d'éclair	Non applicable (la HPC n'est pas inflammable)

## II.2. CHOIX DU SOLVANT

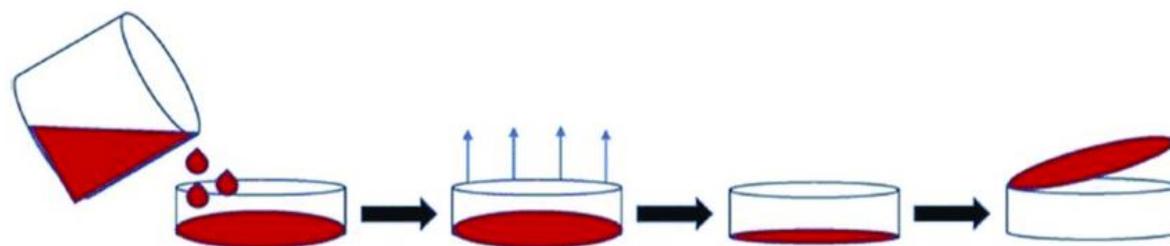
Nous avons sélectionné le méthanol comme solvant car il présente une excellente solubilité avec les fluides et permet d'obtenir des solutions claires à température ambiante, tout en favorisant un séchage rapide des films. En conséquence, le choix de ce solvant s'est imposé comme étant le plus approprié pour tous les types de KLUCEL HPC.

**Tableau II. 2:** Propriétés physico-chimiques de méthanol.

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	32,04 g/mol
Point de fusion	-97,6°C
Point d'ébullition	64,7°C
Densité	0,79 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Solubilité	Miscible avec l'eau et de nombreux solvants organiques
Structure moléculaire	Le méthanol est un alcool simple, avec un groupe hydroxyle (-OH) attaché à un atome de carbone méthyle (-CH <sub>3</sub> )

### II.3. METHODE DE COULEE DES SOLVANTS

La méthode de coulée des solvants, également appelée méthode d'évaporation du solvant, est une technique de fabrication de films minces à partir de solutions de polymères. Voici les étapes générales de la méthode de coulée des solvants :

**Figure II. 1:** Méthode de coulée des solvants.

1. Dissoudre le polymère dans un solvant approprié pour former une solution homogène. La concentration de la solution dépend du type de polymère et de la méthode de fabrication du film [49].
2. Préparer une surface propre et plane, telle qu'une plaque en verre, en la nettoyant avec un solvant et en la séchant.
3. Verser délicatement la solution de polymère sur la surface préparée. La solution doit être versée lentement pour éviter la formation de bulles d'air et pour assurer une répartition uniforme de la solution sur la surface.
4. Étaler la solution de polymère uniformément sur la surface en utilisant une spatule ou un rouleau de peinture. Cette étape est importante pour obtenir un film mince et homogène.

5. Laisser évaporer le solvant à température ambiante ou à une température contrôlée pour permettre au film de se former. La vitesse d'évaporation dépend du solvant utilisé et des conditions environnementales, telles que la température et l'humidité.

6. Une fois que tout le solvant a évaporé, le film mince peut être retiré de la surface et utilisé pour diverses applications.

La méthode de coulée des solvants est largement utilisée dans la production de films minces pour les applications de revêtement, d'électronique, de capteurs et d'autres domaines de recherche. Cette technique permet de produire des films minces de manière relativement simple et économique, avec une grande variété de polymères et de solvants disponibles [49].

#### II.4. L'ADDITIF ACTIF

Le film que nous produisons en utilisant de l'hydroxypropyl cellulose (HPC) sera mélangé avec des particules de dioxyde de zinc (ZnO).

**Tableau II. 3:** Propriétés physico-chimiques de ZnO.

Propriétés	Valeurs
Apparence	Poudre blanche à jaune clair
Conductivité Electrique	Semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 3,3 eV
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts et les bases fortes
Poids moléculaire	81,39 g/mol
Point de fusion	1 975 °C
Densité	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Propriétés optiques	Transparent dans le spectre visible, avec une forte absorption dans l'ultraviolet
Propriétés Photocatalytiques	Le ZnO peut être utilisé comme photocatalyseur pour dégrader les polluants organiques

## II.5. PREPARATION DE LA SOLUTION TAMPON DE PH5

Pour préparer une solution tampon de pH5, nous avons besoin de deux composants principaux.

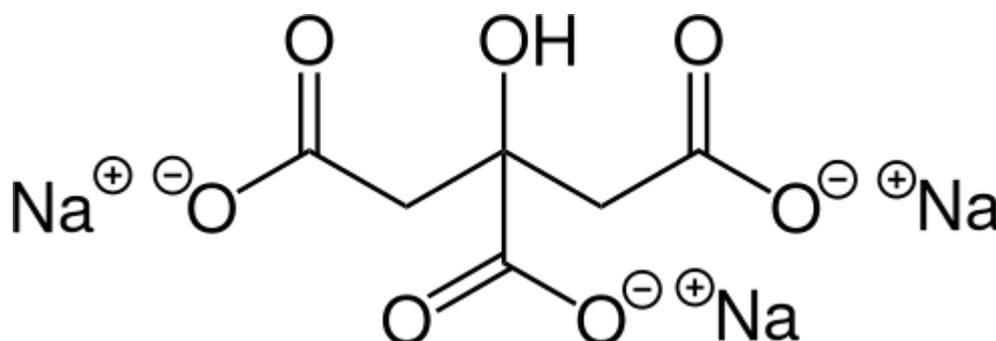
### II.5.1. Tri-sodium citrate

Le citrate trisodique, également appelé citrate de sodium tribasique, est une poudre granuleuse blanche qui est soluble dans l'eau mais insoluble dans l'éthanol. Le citrate trisodique peut être utilisé comme stabilisant d'émulsion dans diverses applications.

Le citrate trisodique est utilisé comme anticoagulant, comme régulateur de l'acidité et du pH dans l'industrie alimentaire, comme additif alimentaire pour améliorer la texture et la saveur des aliments, comme agent chélatant dans les détergents et les nettoyants, et dans d'autres applications industrielles telles que la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques. [50]

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

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
Apparence	Poudre blanche à granulés cristallins incolores
Poids moléculaire	258,07 g/mol
Solubilité	Soluble dans l'eau, insoluble dans l'éthanol
pH de la solution aqueuse à 25 °C	7-9



**Figure II. 2:** Formule structurale de tri-sodium citrate.

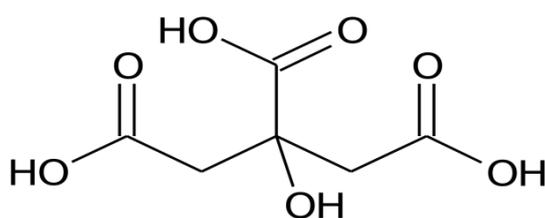
### II.5.2. Acide citrique

L'acide citrique est une fine poudre cristalline blanche. C'est un acide organique qui se trouve naturellement dans de nombreux fruits et légumes, tels que les agrumes, les groseilles à maquereau et les baies. Il peut également être produit par fermentation à partir de sucres. [51]

L'acide citrique a de nombreuses utilisations, notamment dans l'industrie alimentaire en tant qu'agent acidifiant, conservateur et aromatisant naturel. Il est également utilisé dans les produits de nettoyage et de soins personnels comme agent de chélation et régulateur de pH, ainsi que dans les industries pharmaceutique et cosmétique pour diverses applications. L'acide citrique est également utilisé dans la production de biocarburants et comme agent de détartrage pour les équipements de brassage. [52]

**Tableau II. 5:** Propriétés physico-chimiques de l'acide citrique.

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Apparence	Poudre cristalline blanche
Poids moléculaire	192,12 g/mol
Point de fusion	153 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éthanol et l'éther d'éthylique
pH de la solution aqueuse à 25 °C	Environ 2,2



**Figure II. 3:** Formule structurelle de l'acide citrique.

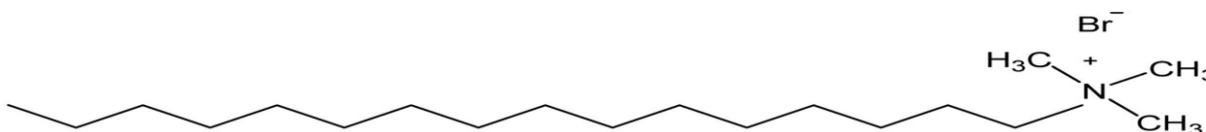
### II.5.3. Le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) est un composé quaternaire d'ammonium avec la formule chimique C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN. Il s'agit d'un solide cristallin blanc ou jaune pâle, soluble dans l'eau et l'éthanol. Le CTAB est un tensioactif cationique qui est souvent utilisé dans la préparation de nanoparticules et la synthèse de matériaux

inorganiques. Il est également utilisé comme agent de décontamination de surface et dans la purification d'acides nucléiques. Le CTAB peut être toxique s'il est inhalé ou ingéré en grandes quantités, il doit donc être manipulé avec précaution. [53]

**Tableau II. 6:** Propriétés physico-chimiques de CTAB.

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN
Apparence	Solide cristallin blanc ou jaune pâle
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'éthanol
Poids moléculaire	364,46 g/mol
Point de fusion	232-235 °C
Densité	0,98 g/cm <sup>3</sup> à 20 °C
Tension de surface	30,8 mN/m à 25 °C
Coefficient de partage octanol/eau	2,35 à pH 7
Conductivité électrique	5,5 ms/cm a 25 °c
Point d'éclair	> 100 °c (méthode fermée)



**Figure II. 4:** Structure chimique de CTAB.

## II.6. PREPARATION DES FILMS

### II.6.1. Procédure

Une solution tampon est une solution qui maintient son pH presque constant malgré les ajouts d'acide ou de base. Ce pouvoir tampon est dû à la présence d'un acide faible et de sa base conjuguée dans la solution, avec un pH proche du pKa du couple acide-base. Les solutions tampons peuvent être préparées de trois manières différentes : par mélange simple d'un acide faible et de sa base conjuguée, par réaction d'un acide fort avec une base faible, ou par réaction d'une base forte avec un acide faible.

Les solutions tampons sont essentielles pour étalonner les pH-mètres en laboratoire. Pour préparer une solution tampon de pH 5,4 et 6 par mélange de deux solutions, il convient de réaliser les étapes suivantes :

- Pour la solution d'acide citrique : dissoudre 4,8 g d'acide citrique dans une fiole jaugée contenant 250 ml d'eau distillée.
- Pour la solution de tri sodium citrate : dissoudre 7,35 g de tri sodium dans une fiole jaugée contenant 250 ml d'eau distillée.

Il est important de mesurer précisément les quantités de solutés pour obtenir une solution tampon avec une concentration précise et un pH optimal pour une application spécifique.

**Tableau II. 7:** Tampon citrate.

pH	Acide citrique (ml)	Tri-sodium citrate (ml)
4	147.5	102.5
5	87.5	162.5
6	28.75	221.25

Pour préparer la solution tampon à pH 5, on ajoute 165,5 ml de solution de tri sodium (TSC) à 87,5 ml d'acide citrique dans un bécher. Ensuite, on place la solution sous agitation magnétique pendant 10 minutes pour permettre une bonne homogénéisation. Après cette étape, la solution tampon est prête à être utilisée.

## **II.6.2. Protocole de travail**

### **II.6.2.1. Fabrication des films sans ZnO et CTAB (films références)**

Nous avons entamé la préparation des films de référence dépourvus de ZnO et CTAB à pH5.

**Tableau II. 8:** Composition des films contrôle sans ZnO et CTAB.

Nombre de solution	Solution (100 ml)	Condition
1	HPC/ (Tampon + méthanol)	Sans ultrason
2	HPC/ (L'eau distillée + méthanol)	Sans US

**II.6.2. Fabrication des films avec CTAB****Tableau II. 9:** Composition des films contrôle avec CTAB.

Nombre de solution	Solution (100 ml)	Condition
1	HPC/ (Tampon + méthanol) /0,1% CTAB	Sans US
2	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0,1% CTAB	Sans US

**II.6.2.3. Fabrication des films avec ZnO****Tableau II. 10:** Composition des films contrôle avec ZnO.

Nombre de solution	Solution (100 ml)	Condition
1	HPC/ (Tampon + méthanol) /0,025% ZnO	Avec US une fois (30 minutes à 40°C)
2	HPC/ (Tampon + méthanol) /0,025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)
3	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0,025% ZnO	Avec US une fois (30 minutes à 40°C)
4	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0,025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)

**II.6.2.4. Fabrication des films avec ZnO et CTAB****Tableau II. 11:** Composition des films contrôle avec ZnO et CTAB.

Nombre de solution	Solution (100 ml)	Condition
1	HPC/ (Tampon + méthanol) /0.1% CTAB/0,025% ZnO	Avec US une fois (30 minutes à 40°C)
2	HPC/ (Tampon + méthanol) /0.1% CTAB/0,025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)
3	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0.1% CTAB/0,025% ZnO	Avec US une fois (30 minutes à 40°C)
4	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0.1% CTAB/0,025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)

### II.6.3. Condition de préparation des films

Nous avons effectué la préparation des films à base de HPC en utilisant la méthode de coulée, qui est couramment utilisée au niveau du laboratoire et facile à mettre en œuvre. Nous avons préparé un mélange de méthanol et de solution tampon dans un rapport de 75/25, à partir duquel nous avons prélevé 20 ml et ajouté 0,025% de ZnO et 1,25 g de HPC. Nous avons ensuite procédé à une agitation magnétique à température ambiante pendant 20 minutes, avant de soumettre le mélange à des ultrasons (BRANSON 2800 **Figure II.5**) pendant 30 minutes à une température de 40°C.



**Figure II. 5:** Appareil d'ultrasonication (BRANSON 2800).

- La solution a été agitée magnétiquement pendant 24 heures afin de garantir l'homogénéisation du mélange. Ensuite, cette solution a été versée dans une boîte de Pétri en verre et séchée sous un couvercle moteur pendant 48 heures.
- En suivant les mêmes étapes, d'autres films ont été préparés, mais le mélange contenant du ZnO a été soumis à nouveau à des ultrasons pendant 30 minutes à une température de 40°C.
- Nous avons également envisagé l'ajout d'un dispersant, en l'occurrence le CTAB, en ajoutant une quantité de 0,1% de ce tensioactif à 100 ml de solution tampon et en l'agitant sous agitation magnétique à température ambiante pour obtenir une solution claire pendant une heure. Ensuite, nous avons ajouté 0,025% de ZnO et prélevé 20 ml du mélange pH5/CTAB/ZnO pour y ajouter 1,25 g de HPC et l'agiter sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 minutes. La solution a ensuite été soumise à une ultrasonication pendant 30 minutes à une température de 40 °C.

**Tableau II. 12:** Récapitule l'ensemble des préparations réalisées dans cette partie expérimentale

Nombre de solution	Solution (100 ml)	Condition
1	HPC/ (Tampon + méthanol)	Sans US
2	HPC/ (Tampon + méthanol) /0.1% CTAB	Sans US
3	HPC/ (Tampon + méthanol) /0.025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)
4	HPC/ (Tampon + méthanol) /0.1% CTAB/0.025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)
5	HPC/ L'eau distillée	Sans US
6	HPC/ (L'eau distillée + méthanol)	Sans US
7	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0.1% CTAB	Sans US
8	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0.025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)
9	HPC/ (L'eau distillée + méthanol) /0.1% CTAB/0.025% ZnO	Avec US deux fois (30 minutes à 40°C)

## II.7. CARACTERISATION ET METHODE ANALYTIQUE

### II.7.1. Étude physico-chimique

#### II.7.1.1. Propriétés organoleptiques

Les films ont été évalués visuellement pour l'apparence telle que la surface lisse, la transparence, la couleur.

#### II.7.1.2. Temps de séchage et épaisseur des films

Le temps de séchage est défini par le temps nécessaire pour que le gel/ solution se transforme en film. Après le séchage complet des films, on mesure leurs épaisseurs à l'aide d'un pied à coulisse digitale (**Figure II.6**).



**Figure II. 6:** Pier à coulisse digitale.

### **II.7.1.3. Caractérisations par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

La partie la plus riche en formations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  comprise entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$  soit  $\nu$  compris entre 0.04 et 0.4  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure II. 7:** Spectromètre infrarouge Shimadzu.

### II.7.1.4. La spectrophotométrie UV-Visible

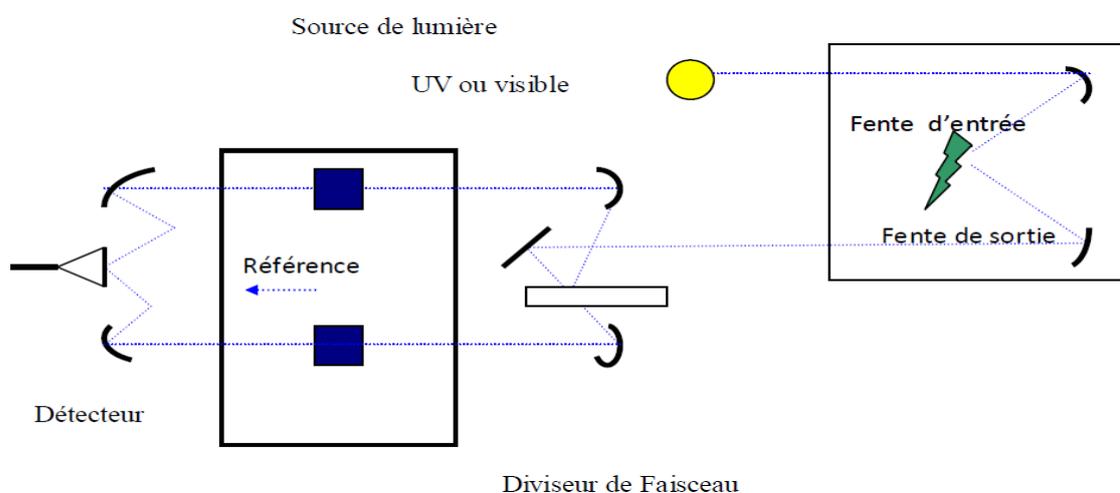
#### a) Définition :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [54].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [55].

#### b) Principe de la spectrophotométrie UV-visible :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (**Figure II.8**). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.



**Figure II. 8:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm - 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [56].

#### **II.7.1.5. Le microscope optique :**

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet : l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques.



**Figure II. 9:** Microscope optique.

Il existe des microscopes dits droits (objectif pointant vers le bas) et des microscopes dits inversés (objectifs pointant vers le haut) [57].

#### **II.8. LA BANDE INTERDITE OPTIQUE :**

L'utilisation de la spectroscopie UV-Visible pour étudier les bandes interdites optiques sur un film de HPC contenant du ZnO et du CTAB permet de caractériser les propriétés électroniques et optiques du matériau composite. Cependant, il convient de noter que le HPC lui-même est généralement considéré comme un matériau non absorbant dans la gamme du spectre UV-Visible, ce qui signifie qu'il n'a pas de bande interdite optique distincte dans cette plage d'énergie.

Le ZnO, en revanche, est un semi-conducteur qui présente une bande interdite optique dans la gamme du spectre UV-Visible. La spectroscopie UV-Visible peut être utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière par le ZnO et déterminer la largeur de sa bande interdite. Cela fournit des informations sur les propriétés optiques et électroniques du ZnO dans le film composite.

De même, le CTAB peut présenter une certaine absorption dans la gamme UV-Visible en raison de ses propriétés chimiques. La spectroscopie UV-Visible peut également être utilisée pour caractériser l'absorption du CTAB et évaluer son influence sur les propriétés optiques du film composite.

$$(E_g) = (h) \times (C) / (\lambda) \dots\dots\dots (1)$$

h : Constante de Planck (h) = 6,626×10<sup>-34</sup> Joules sec.

C : Vitesse de la lumière (C) = 2,99×10<sup>8</sup> mètre/sec.

λ : Longueur d'onde, Aussi 1eV = 1,6×10<sup>-19</sup> Joules.

La bande interdite optique (E<sub>g</sub>, en eV) peut être aussi calculée à l'aide des valeurs de bord d'absorption (bord λ, en nm) à partir des spectres d'absorption en utilisant l'éq. :

$$(E) = 1240/\lambda \dots\dots\dots (2)$$

**II.8.1. Détermination de la largeur de la bande interdite**

$$(ah\nu)^\gamma = K(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (3)$$

α : coefficient d'absorption.

h : constante de Planck.

ν : la fréquence du photon incident.

k : une constante de proportionnalité (qui est déterminée par l'indice de réfraction, les masses effectives des électrons et des trous ; cependant, elle est généralement prise égale à 1 pour les matériaux amorphes) [58].

E<sub>g</sub> : l'énergie de la bande interdite.

Le terme important est l'exposant γ, qui dénote la nature de la transition électronique, c'est-à-dire que lorsque γ = 2 c'est une transition directe autorisée, et lorsqu'il est égal à 1/2, c'est une transition indirecte autorisée.

-Pour l'énergie de bande interdite directe  $\gamma = 2$  et l'équation de Tauc peut être écrite comme.

$$(ahv)^2 = K(hv-E) \dots\dots\dots (4)$$

- Pour l'énergie de bande interdite indirecte  $\gamma = 1/2$  et l'équation de Tauc peut être écrite comme.

$$(ahv)^{1/2} = K(hv-E) \dots\dots\dots (5)$$

On Tracer le  $(ahv)^\gamma$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = hv$  (sachant que :  $hv$  (eV) =  $(hc/\lambda) = 1240/\lambda$  de  $nm$ ) de  $hv$  consiste à tester  $\gamma=2$  ou  $\gamma=1/2$  pour comparer ce qui fournit le meilleur ajustement et identifie ainsi le type de transition correct [59].

**II.8.2 Détermination de coefficient d'absorption  $\alpha$**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption, en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = 2,302 \times Abs \dots\dots\dots (6)$$

Abs : l'absorption de film.

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

**III.1. INTRODUCTIONS**

Ce chapitre rendra compte des résultats obtenus suite à la production des films et à l'application des méthodes d'analyse décrites précédemment. Ces résultats seront présentés de manière appropriée puis suivis d'une discussion pour en tirer des conclusions.

**III.2. TECHNIQUES ET CARACTERISATIONS :****III.2.1. Caractérisations par microscope stéréoscopique (pour faible grossissement)**

Les observations microscopiques de la surface des films permettent de mieux comprendre la structure des films après séchage, et soulignent l'influence du pH sur la formation des globules et la cristallisation des espèces dans la matrice des films d'HPC.

**Tableau III. 1:** Représente les images visuelles et microscopiques de la surface des films dopés en ZnO préparés à différents pH = 4, 5 et 6.

Ph	Les images visuelles	Les images par microscopiques	L'apparence visuelle des films obtenus
pH4			L'image du film révèle une très faible densité de globules de tailles différentes et une répartition aléatoire en surface et au sein du réseau HPC.
pH5			L'image du film présente une grande densité de globules et est tailles très proches. Ces globules sont repartis de manière homogène sur la surface et au sein du réseau d'HPC.
pH6			L'image du film révèle une faible densité des globules de taille différente et une répartition aléatoire sur la surface et au sein du réseau d'HPC.

Les micrographies des films révèlent la présence de points lumineux bien dispersés à travers les films d'HPC. Ces points lumineux pourraient se présenter en tant que foyers de cristallisation vu que le collodion ayant servi à la préparation des films contiendrait différentes espèces chimiques susceptibles de favoriser ce phénomène.

### III.2.2. Le mesure d'épaisseurs des films

L'épaisseur mécanique fait référence à l'épaisseur du matériau et est mesurée avec des instruments de précision tels que des pieds à coulisse numériques.

Les épaisseurs des films ont été prélevées en triplicata en optant à la fin pour une valeur moyenne. Nous avons ensuite trié les films présentant des épaisseurs similaires ne dépassant pas les 0,15 mm.

Sur la base des résultats, nous avons observé une très légère augmentation du volume des films contenant du tampon par rapport aux films contenant de l'eau. Ceci explique la survenue d'un très léger gonflement des films contenant le tampon.

**Tableau III. 2:** Epaisseurs de films.

Les films	Epaisseur(mm)
(HPC/H <sub>2</sub> O+MeOH)	0,06
(HPC/H <sub>2</sub> O+MeOH/ZnO)	0,06
(HPC/H <sub>2</sub> O+MeOH/CTAB)	0,05
(HPC/H <sub>2</sub> O+MeOH/CTAB/ZnO)	0,06
<b>Tampon à pH égale à 5</b>	
(HPC/Tampon+MeOH)	0,13
(HPC/Tampon+MeOH/ZnO)	0,12
(HPC/Tampon+MeOH/CTAB)	0,09
(HPC/Tampon+MeOH/CTAB/ZnO)	0,12

### III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR):

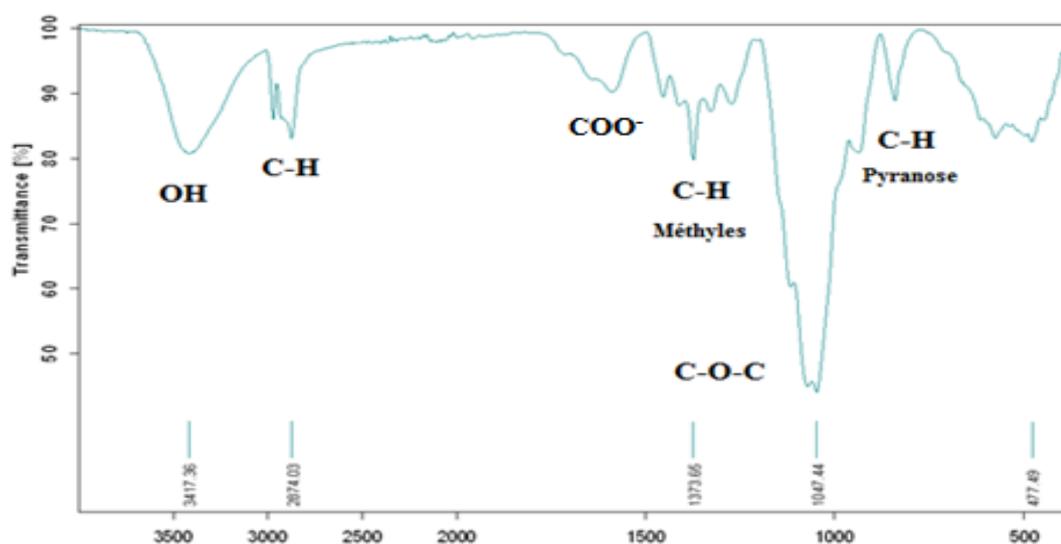
Conformément aux données de la littérature relative aux modes de vibration des groupements fonctionnels dans l'infrarouge, nous avons attribué les bandes d'adsorption enregistrées aux différentes fonctions existantes.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier FTIR(ATR) du HPC, enregistré dans la plage spectrale de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> pour tous les types de films, révèle une série de bandes d'absorption qui sont en accord avec la structure chimique.

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées dans ce spectre et qui correspondent à différentes liaisons chimiques présentes dans les films de HPC. Ces bandes d'absorption dans le spectre FTIR(ATR) fournissent des informations sur la composition et la structure chimique des films de HPC, permettant ainsi d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans le matériau.

Voici les attributions des principales bandes affectées à la structure du polymère (**fig III.1**):

1. La bande à  $3746\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons O-H. Cette bande est caractéristique des groupements hydroxyles (OH) présents dans les films de HPC.
2. Les bandes à  $2971$  et  $2875\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux liaisons C-H. Ces bandes sont typiques des vibrations des atomes de carbone (C) liés à des atomes d'hydrogène (H) dans les films de HPC.
3. La bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{C-H})$  des groupements méthyles ( $\text{CH}_3$ ) présents dans les films de HPC.
4. La bande à  $1050\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{C-O-C})$  des groupements éthers (C-O-C) présents dans les films de HPC.
5. La bande à  $945\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(\text{C-H})$  propre au cycle pyranose. Cette bande indique la présence de cycles pyranose dans la structure chimique du film HPC.



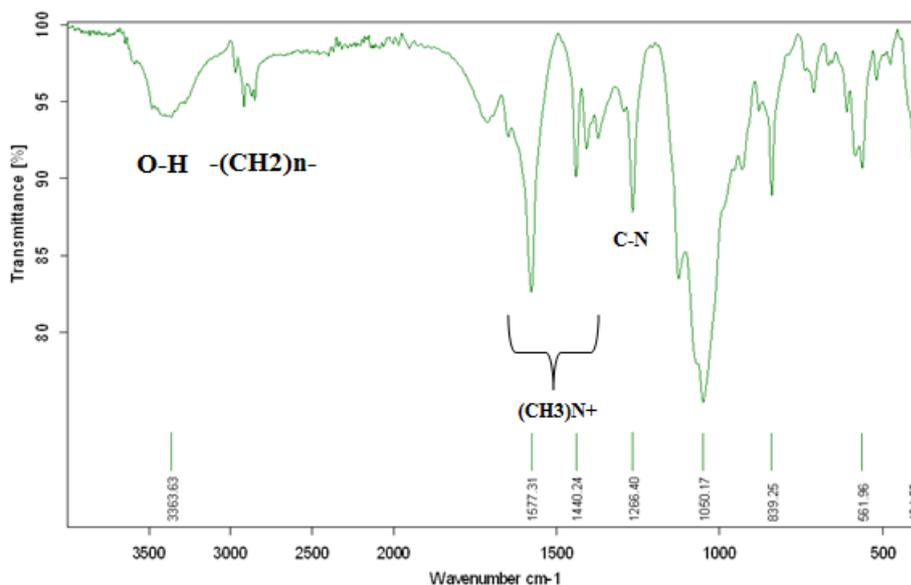
**Figure III. 1:** Spectre FTIR(ATR) du film (HPC/Tampon+MeOH).

Notons que l'incorporation du tampon donne lieu à l'apparition caractéristique des groupements carboxylates aux environs de  $1537\text{ cm}^{-1}$ .

### III.2.3.1. Effet de l'introduction du dispersant CTAB

Par ailleurs, l'introduction du dispersant CTAB devait faire apparaître le groupement ammonium qui lui est propre ainsi qu'une intensification de la bande attribuée aux groupements méthylène notamment avec ces seize carbones de la partie hydrophobe.

Les vibrations des groupements méthylènes  $-(CH_2)_n-$  symétriques et asymétriques sont signalées respectivement aux pics situés aux environs de 2850 et 2920  $cm^{-1}$ . Alors que ceux mentionnés sur la **figure III. 2** à environ 1480 et 1430  $cm^{-1}$  sont attribués aux vibrations de cisaillement C-H asymétriques et symétriques des liaisons caractéristiques du groupement ammonium du CTAB.



**Figure III.2:** Spectre FTIR (ATR) du film (HPC/Tampon+MeoH/CTAB).

Le mode d'étirement antisymétrique du groupe triméthylammonium pour le CTAB est identifié par un pic autour de 3020  $cm^{-1}$

### III.2.3.2. Effet de l'introduction de ZnO

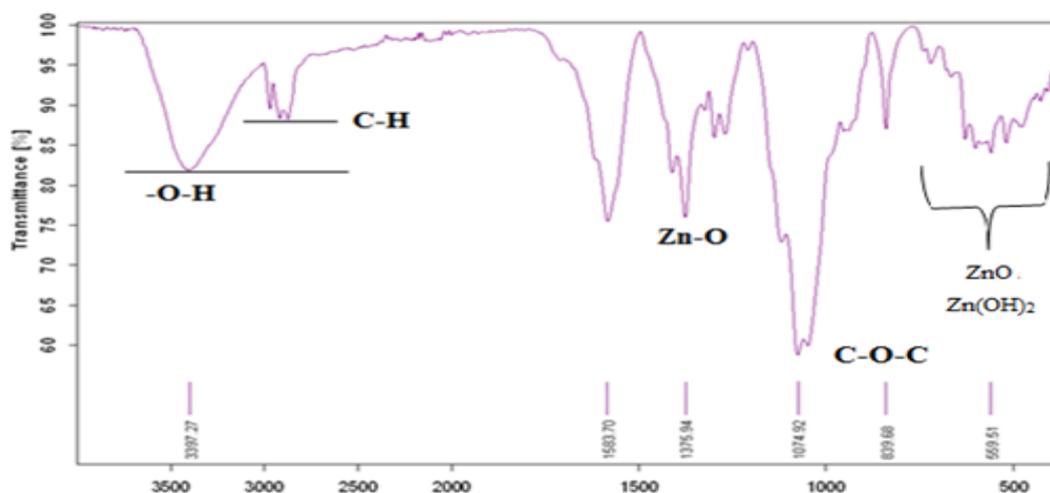


Figure III.3: Spectre FTIR (ATR) du (HPC/Tampon+MeOH/CTAB/ZnO).

Notons tout d'abord que l'intensification de la bande d'absorption située vers  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  correspond à l'étirement O–H des groupes hydroxyles situés à la surface des particules de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

L'apparition d'une nouvelle bande à  $1583\ \text{cm}^{-1}$ , définie comme une bande d'élongation de l'ion carboxylate liée à celle à  $1375\ \text{cm}^{-1}$ , indique la présence d'interactions entre des électrolytes tels que **l'acide citrique et le tricitrate de sodium avec ZnO**.

Ces interactions peuvent résulter de la présence de collodion, qui renforce la liaison entre le ZnO et les électrolytes, contribuant ainsi à la stabilité des particules de ZnO. Les bandes caractéristiques observées dans le spectre indiquent la présence de ZnO ou  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  au sein des films.

De plus, lors de l'examen du spectre correspondant au film HPC/CTAB/ZnO, une bande à  $3397\ \text{cm}^{-1}$  a été observée simultanément avec une intensification significative des deux bandes à  $1583$  et  $1375\ \text{cm}^{-1}$ .

Ces observations indiquent l'effet de la présence de ZnO et de CTAB sur les propriétés des films HPC. Il est possible que ces composants contribuent à la formation de liaisons ou d'interactions spécifiques, ce qui se reflète dans les bandes caractéristiques détectées.

Le **tableau III.3** regroupe les principales bandes caractéristiques des groupements fonctionnels constituant les structures des différentes composantes des films.

**Tableau III.3** : récapitulatif des bandes d'absorption FTIR des liaisons caractéristiques de HPC, CTAB et ZnO.

Type de vibration Groupement fonctionnel	Liaison Chimique Structure	Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
Elongation	<b>O-H</b>	3417.36
Étirement de la liaison Zn-O de $\text{Zn}(\text{OH})_2$	<b>O-Zn-O</b>	3397.27
Étirement de liaison C-H (groupement hexadécyle )	<b>-(CH<sub>2</sub>)-</b>	2850 et 2920
Elongation	<b>C-H</b>	2874.03
étirement (les groupements méthyles de l'ammonium)	<b>(CH<sub>3</sub>)-N<sup>+</sup></b>	[1440.24-1577.31 ]
Déformation des groupement méthyle et méthoxy	<b>C-H</b>	1375.94
Étirement	<b>C-N</b>	1266.40
Ether	<b>C-O-C</b>	1074.92
Elongation du groupement carboxylate	<b>C=O</b>	1454.23 844.76
Oscillation des C- H propres au cycle pyranose	<b>C-H</b>	839.60

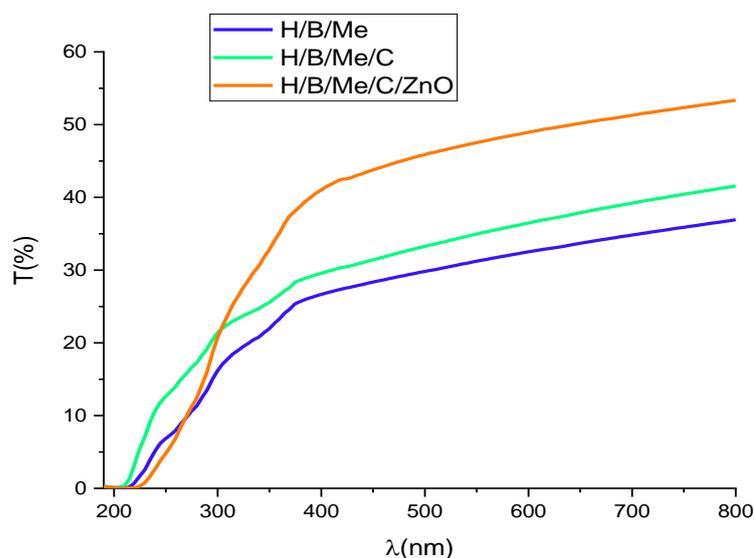
#### **III.2.4. Evaluation des propriétés optiques par caractérisation UV-Visible :**

##### **III.2.4.1. Spectroscopie en transmittance :**

Les mesures de transmittance de la lumière dans la plage de 190 à 800 nm ont été utilisées pour déterminer les propriétés optiques des films issus des différents collodions sus-cités. Deux types de films à base de HPC ont été préparés : l'un sans l'ajout de nanoparticules de ZnO et l'autre sans la présence de la matière active "CTAB".

Les films préparés présentent une transparence devant être quantifiée par une technique expérimentale appropriée. Actuellement, il est devenu coutume d'exploiter les spectres de transmittance dans la plage UV-visible comprise entre 200 et 800 nm.

La mesure du pourcentage de transmission permet d'évaluer la quantité de lumière qui traverse le film à différentes longueurs d'onde. Ainsi, les résultats obtenus permettent de caractériser les propriétés optiques du film, telles que son pouvoir absorbant, son pouvoir réfléchissant et par conséquent sa transparence.



**Figure III. 4 :** Spectres UV-Visible en transmission des différents films.

D'une manière générale, il a été donné de constater que la présence de particules métalliques (ZnO) dans le film composite a entraîné une diminution de la transmission lumineuse pouvant atteindre 59 % en raison de l'obstruction du passage de la lumière par le ZnO.

ZnO interagit avec la lumière incidente et provoque des interférences, ce qui réduit la quantité de lumière transmise à travers le film. Il en résulte une diminution de la transparence globale du film.

L'incorporation de CTAB uniquement sans ZnO dans le film composite a diminué la transparence à 28%, ainsi l'ajout de CTAB contribue à la réduction de la transmission de la lumière dans le film composite.

Les tensioactifs tels que le CTAB ont la capacité de modifier les propriétés de surface des nanoparticules et du film lui-même. Il forme une couche autour des nanoparticules, ce qui conduit à plus d'interactions avec la lumière. Ces interactions incluent des phénomènes tels que la diffusion, la réflexion ou l'absorption de la lumière, qui réduisent la quantité de

lumière transmise à travers le film, ce qui explique la diminution de la transparence du film à 45% lors de l'ajout de CTAB et de nanoparticules (ZnO).

En résumé, la diminution de la transparence dans les films composites contenant des nanoparticules métalliques et un tensioactif est principalement due aux interférences lumineuses causées par les nanoparticules métalliques, ainsi qu'à d'autres interactions optiques induites par la présence de tensioactifs.

Après avoir mis en relief la tendance des effets combinés des dopants du film (stabilisateur de pH, électrolyte, dispersant et particules d'oxyde métallique), il convient de visualiser l'effet de chaque additif esseulé. Pour cela, on commencera à évoquer tout d'abord l'effet du co-solvant puis celui du tampon ensuite du dispersant et enfin celui des particules d'oxyde de zinc.

### A. Effet du co-solvant (MeOH) :

La comparaison de deux films en HPC préparés dans l'eau et dans un mélange (eau/MeOH) respectivement laisse entrevoir une transmittance légèrement appréciable en absence du solvant. Néanmoins, l'application d'un co-solvant dégage une plus faible transmittance des rayons UV notamment ceux de type B.

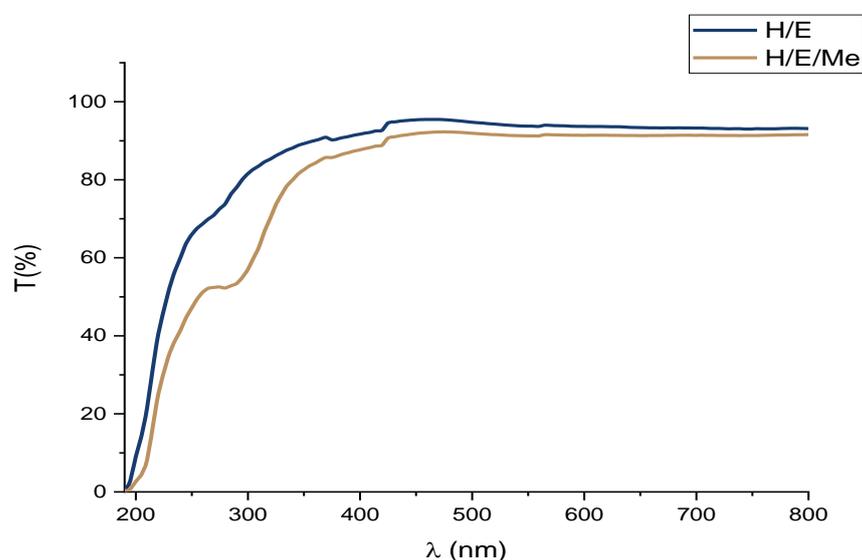
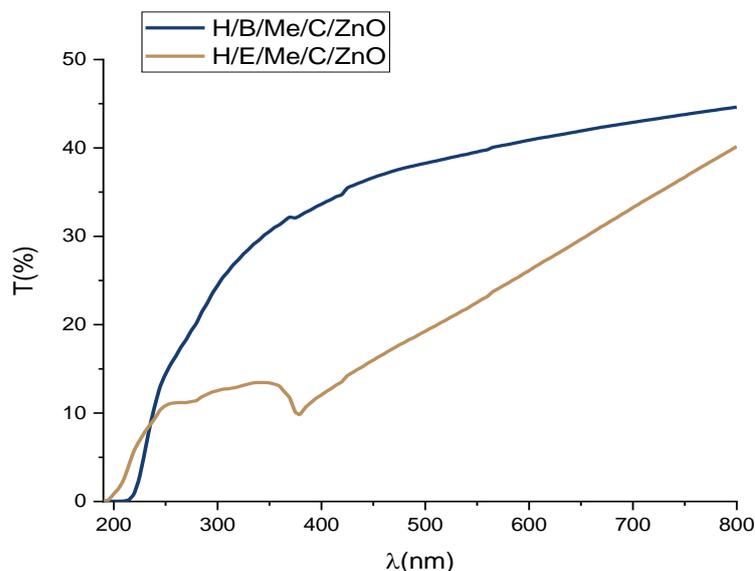


Figure III. 5 : Spectres UV-Visible en transmission des films (H<sub>2</sub>O).

### B. Effet du tampon :

La fixation du pH en milieu tampon au sein du collodion aura certainement une influence sur la force ionique dans sa texture. En conséquence, une transparence au visible nettement

plus grande du film préparé en milieu tampon d'une part et un comportement en transmittance non conventionnel du film conçu en milieu non tamponné.

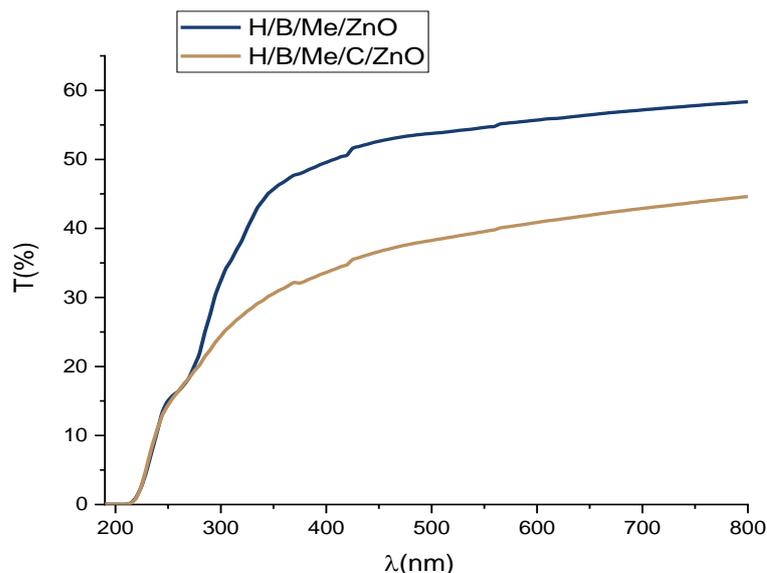


**Figure III. 6 :** Spectres UV-Visible en transmission des films (H<sub>2</sub>O/Tampon).

En effet, un rehaussement de la transmittance en zone UVA-UVB est noté en absence des électrolytes. Ce comportement peut être dû à une déstabilisation des particules ZnO en cas d'absence des ions citrates. Cela désactivera vraisemblablement l'effet bloquant UV des ZnO

### C. Effet du dispersant CTAB :

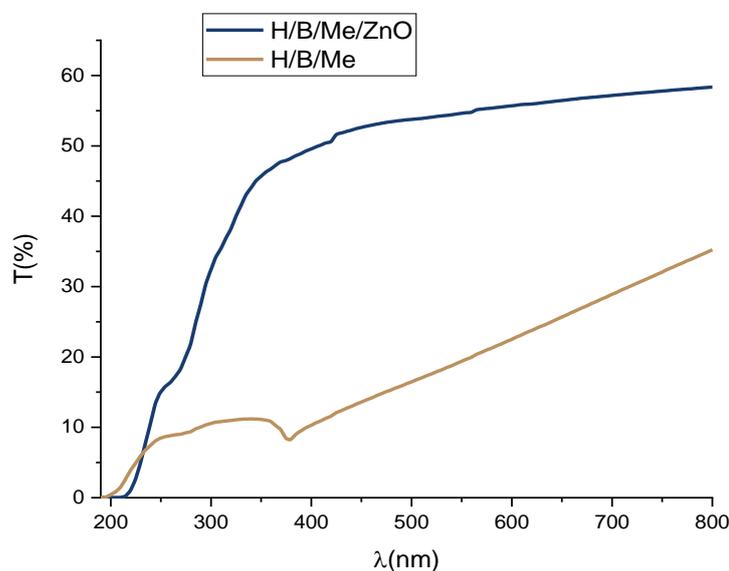
L'introduction du tensioactif cationique en milieu tampon et en présence de particules ZnO a permis de mettre en évidence l'intérêt des interactions imposées par une matière amphiphile telle que le CTAB. La transmittance dans le domaine du visible est amoindrie par la matière active cationique. Un comportement identique des deux films est toutefois noté en zone UV C.



**Figure III. 7 :** Spectres UV-Visible en transmission des films (Tampon).

#### **D. Effet de ZnO :**

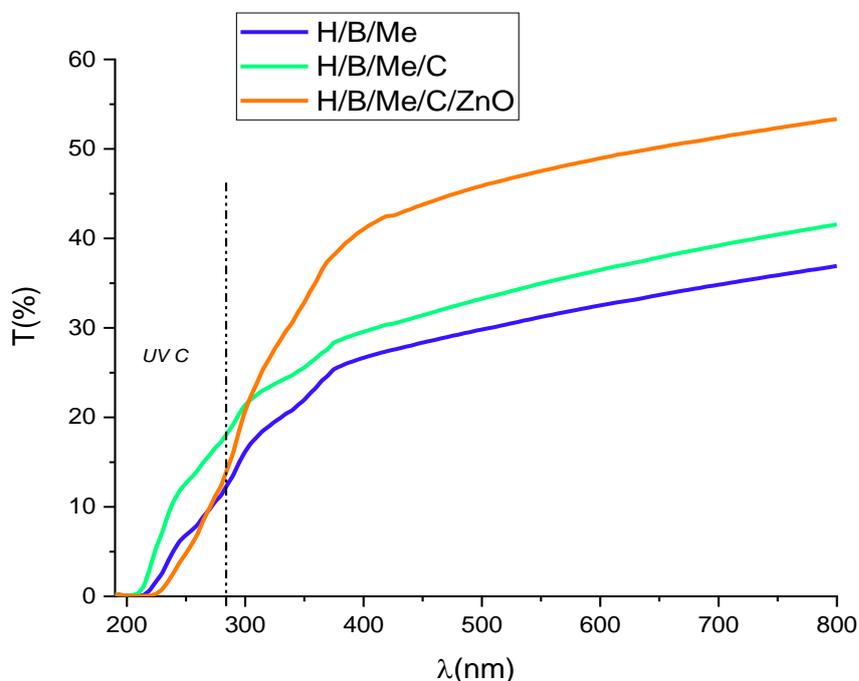
Finalement, une vérification de la nature d'action des particules ZnO en milieu tampon a été possible en comparant le comportement des deux films présentés dans la figure ci-dessous :



**Figure III. 8 :** Spectres UV-Visible en transmission des films (Sans Tampon).

Effectivement, l'effet des particules ZnO affecte d'une manière significative la transparence du film. Celui exempt de la charge ZnO se présente comme un matériau plutôt opaque.

En récapitulatif, et suite à la problématique proposée au début de ce projet, il s'avère que notre choix portant sur le double effet du dispersant et du stabilisant a permis de concevoir un film plus transparent et plus réfractaire aux nuisibles rayons UV C.



**Figure III.9 :** Spectres UV-Visible en transmission des différents films.

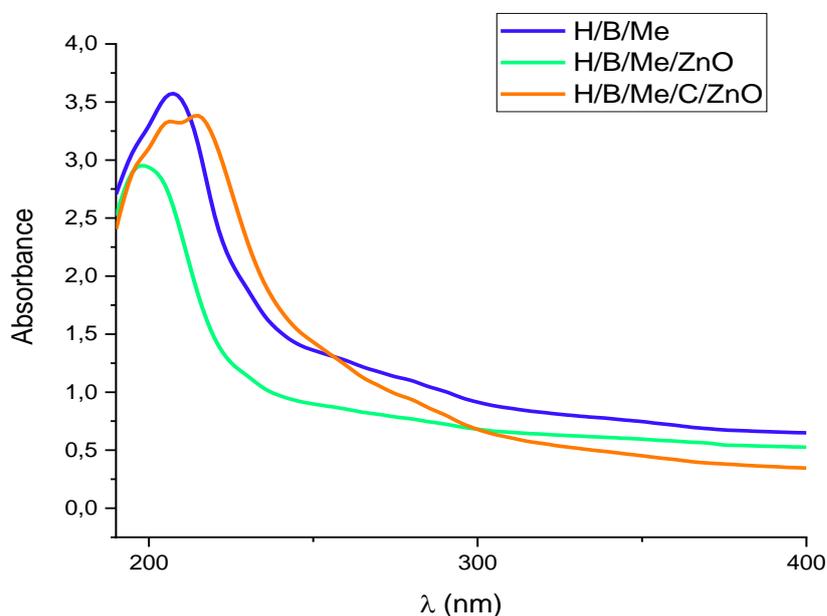
Un autre aspect complémentaire de cette technique de spectroscopie UV-Visible pourrait fournir des informations sur l'aspect des films et leurs potentiels d'application. Il s'agit de suivre leurs propriétés d'absorption au lieu de celles de la transmittance.

#### **III.2.4.2. Spectroscopie UV-Visible en absorbance**

On peut observer que tous les films présentent clairement un maximum d'absorption dans la plage de longueurs d'onde UV, allant de 200 à 400 nm, avec un écrasement continu vers des longueurs d'onde plus élevées jusqu'à 800 nm.

On remarque que les spectres présentent deux types d'évolution ; la première pour les films enrichis en ZnO, à savoir : (HPC/CTAB/ZnO) et (HPC/ZnO), on remarque qu'il n'y a pas de changement du pic situé à 198 nm par rapport le film de HPC, tandis qu'une apparition d'un deuxième pic situé à 200 nm est observée pour le film (HPC/CTAB). La deuxième zone, On remarque une diminution de l'intensité du pique légèrement, c'est suite à 280 nm pour les films (HPC/CTAB/ZnO) et (HPC/ZnO). On remarque que la présence d'une

nanoparticule diminue la pique ce pique disparition complètement dans le film (HPC/CTAB) à cause de l'addition CTAB.



**Figure III.10 : Spectres UV-Visible en absorption des différents films.**

Pour les films, la courbe d'absorption peut être divisée en deux régions distinctes : une première région correspondant à une absorption forte, et une deuxième région correspondant à une absorption plus faible. Cela indique que la capacité d'absorption de ces matériaux est considérablement améliorée dans le spectre visible. En d'autres termes, ces films présentent une capacité d'absorption élevée.

#### **III.2.4.3. Détermination des bandes optiques interdites**

L'utilisation de la spectroscopie UV-Visible sur un film de HPC contenant du ZnO et du CTAB permet de caractériser les propriétés d'absorption du ZnO et du CTAB, cela permet de déterminer les bandes interdites optiques du ZnO et d'évaluer l'absorption du CTAB, fournissant ainsi des informations sur les propriétés optiques et électroniques du matériau composite.

Comparaison de l'évolution de deux types d'échantillons, EG-direct et EG-indirect, en termes de conductivité électrique et de bande interdite.

La bande interdite du film direct ou indirect peut être obtenue en extrapolant les courbes  $(ah\nu)^2$  et  $(ah\nu)^{1/2}$ . Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur de déviation.

Avec :

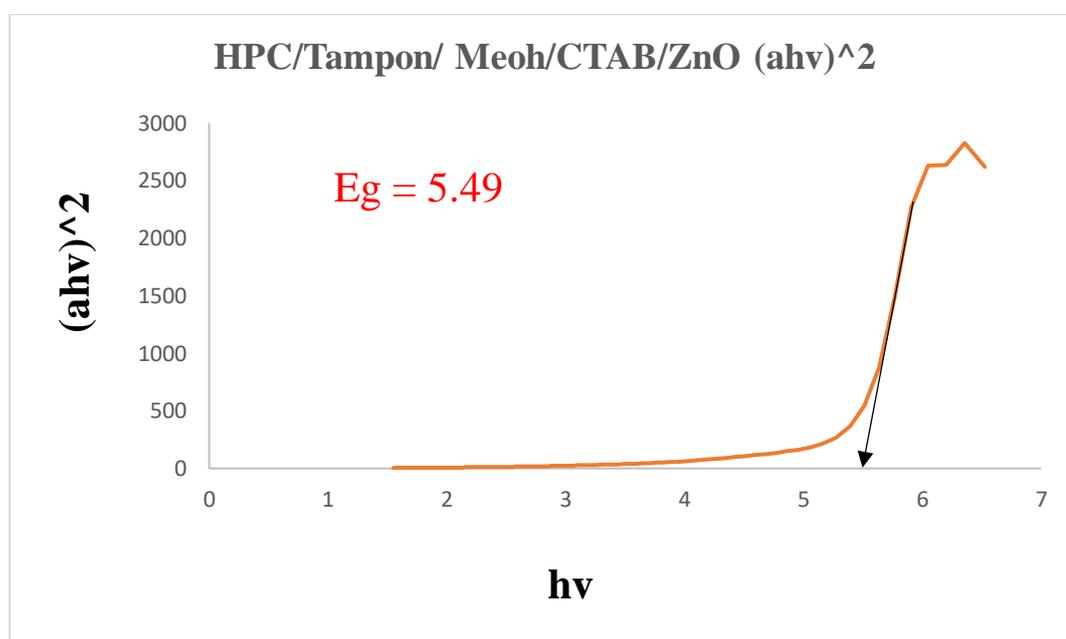
$a$  : coefficient d'absorption.

$h$  : la constante de Planck ( $h$ ) =  $6,626 \times 10^{-34}$  Joules sec.

et  $\nu$  : la fréquence du photon incident.

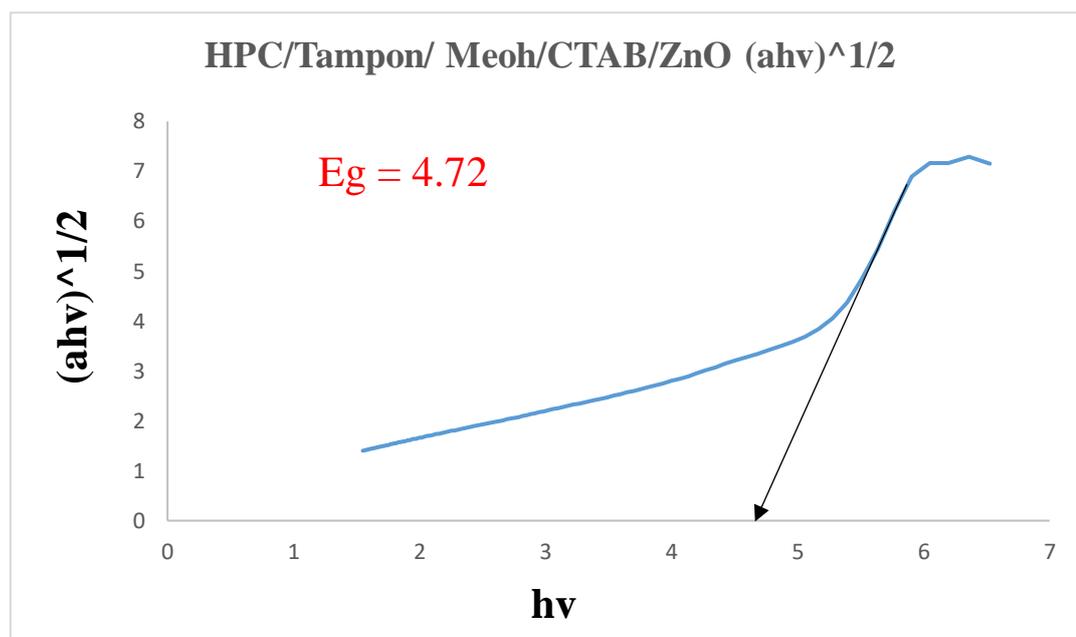
Les courbes  $(ah\nu)^2$  et  $(ah\nu)^{1/2}$  représentent l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ). En extrapolant ces courbes, nous avons pu prolonger les directions jusqu'à leur intersection avec l'axe horizontal. Ce point d'intersection correspond à la valeur de la bande passante bloquée (gap).

➤ **Eg direct :**



**Figure III.11** : Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(ah\nu)^2$ .

➤ **Eg indirect :**



**Figure III.12:** Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ .

**Tableau III. 4:** L'évolution des énergies interdites directes et indirectes.

Les films	Eg direct	Eg indirect
HPC/B/Me/CTAB/ ZnO	<b>5.49</b>	4.72
HPC/B/Me/ ZnO	<b>5.53</b>	4.83

Conductivité électrique : l'échantillon EG diminue tandis que CTAB augmente la conductivité électrique du film. Cela indique que l'ajout de CTAB améliore la conductivité électrique dans l'échantillon EG direct.

Bande interdite : la présence de particules de ZnO dans les deux échantillons (EG-direct et EG-indirect) augmente la bande interdite. Cela signifie que l'incorporation de particules de ZnO rend la transition entre les états d'énergie interdite, ce qui conduit à une bande interdite plus large. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite.

Il est important de noter que EG-direct et EG-indirect font référence à des types spécifiques de semi-conducteurs en termes de structure de bande électronique. EG-direct a une transition directe entre les bandes d'énergie, tandis que EG-indirect a une transition indirecte impliquant un changement de quantité de mouvement.

Il existe des différences entre l'évolution de la conductivité électrique et de la bande interdite dans les échantillons EG-direct et EG-indirect, en raison de l'ajout de CTAB et de la présence de particules de ZnO, respectivement.

## CONCLUSION GENERAL

Dans cette étude, nous avons examiné la préparation et la caractérisation de films à base d'hydroxypropyl cellulose (HPC). Les objectifs initiaux étaient de produire des films à partir de HPC et de mieux comprendre l'influence du CTAB, du ZnO et du tampon sur la préparation des films et leurs effets sur cette matrice.

Les films conçus à partir de HPC se distinguent par leur transparence, leur absence d'odeur et de couleur. Ils présentent une texture souple, lisse et exempte de défauts majeurs, ce qui suggère que le protocole de préparation et les étapes de soumission des collodions aux ultrasons ont été efficaces. De plus, ces films sont suffisamment flexibles sans recourir à l'ajout de plastifiants.

En outre, il n'y a pas de différence significative en termes d'opacité entre les films de HPC dopés en oxyde de zinc et ceux qui ne le sont pas. Cependant, il convient de noter que le pH a un impact important sur l'apparence des films, ceux aux pH 4 et 6 présentent une certaine opacité.

La clarté des films fabriqués à partir d'HPC avec un pH de 5 démontre que l'HPC a été entièrement dissous dans le mélange (Eau/Méthanol) :

- La transparence des films contenant le dispersant (CTAB) indique une totale compatibilité entre l'HPC et le CTAB aux concentrations utilisées.
- La transparence réduite des films contenant du ZnO indique l'incompatibilité complète entre HPC et ZnO aux concentrations utilisées.
- La transparence des films contenant le dispersant (CTAB) et ZnO indique une totale compatibilité entre l'HPC et le CTAB et ZnO aux concentrations utilisées.

L'étude optique des films à travers la courbe d'absorption dans la gamme de longueur d'onde (190-800 nm) a montré que les films contenant des nanoparticules composées de ZnO ont montré une capacité d'absorption élevée, ce qui signifie qu'ils sont capables d'absorber efficacement une grande partie de la lumière solaire dans le spectre visible.

En résumé, les résultats de cette étude sont prometteurs et ouvrent des perspectives intéressantes pour la poursuite des recherches dans ce domaine, en vue d'acquérir une meilleure compréhension des propriétés des films composites contenant des nanoparticules de ZnO et du rôle du tensioactif CTAB dans ces systèmes.

## LES REFERENCES

- [1] M. Henini, Materials today 48 (2002).
- [2] E. Weißenborn and B. Braunschweig, Soft Matter, 2019, 15, 2876.
- [3] R. Masrat, M. Maswal, O. A. Chat, G. M. Rather and A. A. Dar, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 489, 113.
- [4] Nugraha Edhi SUYATMA, Thèse De Doctorat Université de Reims, 2006.
- [5] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, Polym.J.22, 1101-1103, 1990.
- [6] Aquaportail- située dans la page 4 des mots en M du lexique du dictionnaire.
- [7] Zhou J, Xu N, Wang ZL. Adv Mater 2006 ; 18 : 2432-2435
- [8] Houili Amina « Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à base de : amidon/charge naturelle ». Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra (2019).
- [9] BADAOUÏ Fouzia Comportement rhéologique de solutions de biopolymères. Mémoire de Magister. Université M'hamed Bougara Boumerdes (2012).
- [10] Nathalie Jarroux. Les biopolymères différentes familles, propriétés et applications Date de publication : 10 octobre 2008
- [11] Delphine Rutot, Philippe Dubois. Les biopolymères biodégradable l'enjeu et demain
- [12] GHELLAB DJOUHAINA ET FRIOUI RANIA (2020) : INTRODUCTION AUX POLYMERES BIODEGRADABLES ET BIOSOURCES : DES MATERIAUX POUR UN FUTUR DURABLE. MEMOIRE DE LICENCE, UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA.
- [13] Mansourim. Etude des propriétés thermiques et mécaniques des biopolymères sous faisceau d'électrons. Thèse de doctorat. Université Abou- Bekr Belkaid –Tlemcen (2017).
- [14] Behloul I, Hamdaoui I. Effet d'un Renfort Biodégradable sur les Propriétés Physico-mécaniques d'un Biopolymère PHBV. Mémoire de Master. Université A. MIRA –Bejaia (2015).
- [15] J. Charlotte, « Vieillissement des Biopolymère : étude structurale et fonctionnelle Biopolymer saging : structural and functional study », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France (2013).
- [16] Koschella, T.H.T.L.A., Esterification of Polysaccharides. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science, 2006: p. 5-15.

- [17] Klemm D, S.H.-P., Heinze T., Cellulose: Biopolymers. Polysaccharides II. 2002. 6: p. 275.
- [18] Peter MG . In: De Baets S, V.E., Steinbüchel A, Chitin and chitosan from animalsources: Biopolymers. Polysaccharide II. 2002. 6: p. 481.
- [19] Taylor C, C.N., Carbohydr Res, 1985. 137(1).
- [20] Brudieux, V., Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. Ecole Doctorale n° 258 Sciences-Technologie-Santé, 2007.
- [21] Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés EnergétiquesHilaire BEWA, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, Note de synthèseI, Mars 2005.
- [22] Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés EnergétiquesHilaire BEWA, Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II, Juin 2006.
- [23] BOUDENDOUNA Abd el Hakim, Méthodologie de la formulation d'une forme orale solide à libération prolongée, (2010), Grosse, L., Cellulose derivatives, in S.T.P.PHARMA 6 (hors serie) 1990. p. 83-86.
- [24] Y. Takeuchi, K. Umemura, K. Tahara, and H. Takeuchi, "Formulation design of Hydroxypropyl Cellulose Films for Use as Orally Disintegrating Dosage Forms,"J. DrugDeliv. Sci. Technol., 2018, doi : 10.1016/j.jddst.2018.05.002.
- [25] Chandra, R., et Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
- [26] Savary, C., Colonna, P., et Della Valle, G. Matériaux d'emballage à base d'amidons et leurs dérivés. *Industrie des céréales*, 17-29. (1993).
- [27] Chouikh Fathi, Thèse doctorat, Optimisation des propriétés des couches minces ZnO pure dopées et Co dopées élaborées par voie chimique pour des applications photovoltaïques, Université M.S.B de Jijel, 2018.
- [28] A.Arrar, mémoire master, synthèse et caractérisation des films de ZnO pur et dopé par le processus de sol-gel coating-Université ST Mohamed Boudiaf Oran,2013.
- [29] R.M. Jones. Mechanics of composite materials, Mc Graw-Hill Company, 1975.
- [30] Aucher, Jérémie. Etude comparative du comportement composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable. Diss. INSA de Rouen, 2009.
- [31] Bourban, P. E. Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés (Vol. 15). PPUR presses polytechniques (2004).

- [32] Siot, Alexandra. Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés. Diss. IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom, 2018.
- [33] Illaik, Abdallah. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (*HDL*). Diss. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [34] Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, Vol. 82, 2013, p. 143 – 148.
- [35] Fornes T.D. Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44: 4993–5013, (2003)
- [36] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S. Alaya1, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.
- [37] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas , S. Alaya , *Thin Solid Films* 517 6305– 6309, 2009.
- [38] H. Kavak , E. S. Tuzemen , L.N. Ozbayraktar , R . Esen, *Vacuum* 83 ,540–543, 2009.
- [39] Belfannache Djameleddine, élaboration et étude de nanoparticules. Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub> mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique. Université Metouri Constantine.
- [40] Y.C. Yeh, B. Crean, V.M. Retello, *Nanoscale* 2012, 4, 1871-1880.
- [41] A. Llevot, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 242 –257.
- [42] L. Dykman, N. Khlebtsov, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2256 –2282.
- [43] P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh, *Nanomedicine* 2011, 1, 31–63
- [44] Journal officiel de l'Union Européenne, « Recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) », L 275/40, (2011)
- [45] Myriam Ricaud, Olivier Witschger, « Les nanomatériaux, définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention », Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), P. 3-48, (2012)
- [46] Marano, F., & Guadagnini, R., « Les nanoparticules dans l'alimentation : quels risques pour le consommateur ? Cahiers de Nutrition et de Diététique », 48(3), P. 142–150, (2013).
- [47] F. Uses, "Trisodium citrate," 2002.
- [48] P. Taylor, Chinese competition knives EU citric acid players, *Food Navigator* (2004) (<http://www.foodnavigator-usa.com/news/ng.asp?n=53236-chinese-competition-knives>).

- [49] SIEMANN, Ulrich. Solvent cast technology—a versatile tool for thin film production. In: Scattering methods and the properties of polymer materials. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. p. 1-14.
- [50] L. Partos, ADM closes citric acid plant as Chinese competition bites, Food Navigator.
- [51] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 5974, Cetrimonium bromide; [cited 2021 June 4].
- [52] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [53] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [54] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultra-violet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [55] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [56] N. Thanh hoi, « Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interfaces », Thèse de doctorat, Université de Toulon var, France (2014).
- [57] Colliex, Christian. "La Microscopie Électronique." Presses universitaires de France, 1998. (ISBN: 2130486657) .
- [58] S.M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1981.
- [59] Beiser A. Physique Appliqué : Cours et Problèmes. McGrawHill, série Schaum.