

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Procédés et environnement

Par

Nassiba SENED

Thème :

ELABORATION DE MATERIAUX NANOCOMPOSITES A BASE DE BIOPOLYMERES ET OXYDES METALLIQUES.

Soutenue le 10/01/2024, devant le jury composé de :

Abderrahmane DJAFER	Professeur	UHBC	Président
Khaled EL MILOUDI	Professeur	UHBC	Rapporteur
Farid METREF	Professeur	USTHB	Examineur
Benabdelghani ZITOUNI	Professeur	USTHB	Examineur
Mohammed Zakaria SLIMANI	MCA	UHBC	Examineur

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Le Bon Dieu ALLAH Le Tout Puissant, pour le courage, la volonté, la patience et la santé qu'il m'a accordé durant ces longues années d'études, afin que je puisse arriver à ce stade.

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Eau et environnement Université Hassiba Benbouali de Chlef sous la direction de **Professeur El Miloudi Khaled**.*

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que l'autonomie que j'ai pu acquérir au cours de ces années enrichissantes.

*J'adresse ma profonde reconnaissance et gratitude à Monsieur **Djafer Abderrahmane** Professeur à l'UHBC, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette soutenance.*

*Je remercie Monsieur **METREF Farid**, Professeur à la faculté de chimie de l'USTHB, pour avoir accepté sans hésitation d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à Monsieur **BENABDELGHANI Zitouni** Professeur à USTHB pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en prenant part au jury.*

*Puisse Monsieur **Slimani Mohammed Zakaria**, Maitre Conférence A à l'UHBC, trouver ici mes sincères remerciements pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Leurs remarques et suggestions contribueront sans aucun doute à l'amélioration de ce manuscrit.*

*Je remercie particulièrement **Mme Djahnit Leila** Professeur à UHBC pour son soutien moral et scientifique qu'elle m'a accordé durant ces années de travail,*

*Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à Mme **Meziane Malika** Professeur à UHBC et directrice de laboratoire de bioressources naturelles qui m'a accepté pour effectuer un stage pratique durant une année. Je la remercie pour l'aide et pour ses conseils.*

Merci à mes parents, et à ma famille pour leurs contributions, leurs soutiens et leur patience, sans lesquels ce modeste travail n'aurait pas pu voir la lumière.

Merci à mon époux et à ma belle-famille pour leur soutien et leur aide.

Je remercie la post-graduation de la faculté de technologie de l'UHBC pour m'avoir accordé la chance de bénéficier un stage de courte durée en Espagne (Madrid) à l'institut de Sciences et Technologie des polymères « ICTP-CSIC).

***Monsieur Miguel Angel Lopez Machado** Professeur à l'institut ICTP, Vous m'avez permis d'effectuer mon stage au sein de votre entreprise et je tenais à vous exprimer toute ma reconnaissance et à vous en remercier.*

*Je souhaite souligner tant l'excellent accueil qui m'a été réservé tout au long de ce court séjour, que la qualité de l'accompagnement dont j'ai bénéficié, que la bienveillance et la disponibilité dont vous et vos collaborateurs (**Raquel, Marta, Maria, Vanessa, Alberto, Roberto**), avez fait preuve à mon égard.*

*Je remercie également mes compagnons et amis qui m'ont beaucoup aidé de près ou de loin, je leur dis merci d'avoir toujours été présents : **Ayadi Khadidja, Maimoun Bekhta, Maouche Wahiba, Mahmoudi Chahrazed, El FAKhet Sennad, Sahraoui Noura, Boumedién Fatiha, Agrouche Sakina Hennaoui Siham, Chaouche Nawel, El meddah Araibi Nouredine, Kouider El Wahed Asmaa** et toutes mes amies de l'UHBC.*

DÉDICACE

Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher père que Dieu ait son âme, et qu'il l'accepte dans son vaste paradis, pour l'amour qu'il m'a toujours donné, ses encouragements et toute l'aide qu'il m'a apportée durant mes études et son rêve était que je réussisse mon Doctorat.

Je le dédie à ma mère qui a veillé sur mon éducation et m'a beaucoup aidée ; depuis l'école primaire jusqu'à l'université.

A mon cher époux que Dieu le bénisse, sans lui je n'aurai pas pu terminer mes études.

A mes petits princes Wanis et Wassim,

A mes beaux-parents, mes sœurs Fatima, Ouarda, Karima, Fatiha, Amina, Khawla et Sara et mes frères Mohamed Abderrahmane et Youcef, à mes neveux et mes nièces, à mon beau-frère et mes belles sœurs, et à toute ma famille

A toutes mes amies, à mes collègues



Résumé

ملخص

ABSTRACT

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration des nanocomposites binaires à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et des nanoparticules de ZnO modifiés et non modifié et des nanocomposites ternaires (nanoblends) à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et poly (acide lactique) et nanoparticules de ZnO non modifié.

La synthèse par précipitation et le traitement ultrasonique sont les méthodes utilisées pour organiser plus avantageusement les films nanocomposites à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL) qui contient des différentes proportions de nanoparticules de ZnO modifiées. Premièrement, la modification de la surface des nanoparticules a été accomplie en reposant sur la biocompatibilité du polyéthylène glycol (PEG) afin d'augmenter la compatibilité des nanoparticules de ZnO et leur dispersion dans la matrice PCL. L'étude est suivie par l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites PCL/ZnO-PEG.

Les analyses par DRX, FTIR, UV-vis, DSC, ATG et MEB sont utilisées pour la caractérisation des propriétés structurales et la morphologie des nanoparticules obtenues et leurs nanocomposites. De plus, les propriétés thermiques et la cinétique de dégradation des nanocomposites réalisés sont mises en évidence par les analyses thermogravimétrique (ATG). Les résultats morphologiques démontrent les caractéristiques d'une bonne dispersion des nanoparticules ZnO-PEG incorporées dans la matrice du PCL obtenue après la modification de surface. Les propriétés mécaniques et électriques des nanocomposites et nanoblends ont été suivis par des tests de traction et conductivité électrique.

L'étude de l'activité antibactérienne des films nanocomposites PCL/ZnO-PEG à l'égard de quatre types de bactéries a été suivie par la méthode de dénombrement.

Mots-clefs : biopolymères, nanocomposites, poly (ϵ -caprolactone) (PCL), oxyde de Zinc (ZnO), XRD.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير المركبات النانوية الثنائية على أساس البولي كابرولاكتون وجسيمات أكسيد الزنك النانوية المعدلة وغير المعدلة على أساس البولي كابرولاكتون وبولي حمض اللاكتيك وجسيمات أكسيد الزنك النانوية الغير المعدلة.

الصناعة عن طريق الترسيب والمعالجة فوق الصوتية هي الطرق المستخدمة لتنظيم أغشية النانو المركب بشكل أكثر فائدة على أساس البولي كابرولاكتون الذي يحتوي على نسب مختلفة من جسيمات أكسيد الزنك النانوية المعدلة.

أولاً، تم إجراء تعديل سطح الجسيمات النانوية من خلال الاعتماد على التوافق الحيوي للبولي ايثيلان جلايكول لزيادة توافق الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك وتشتتها في مصفوفة البولي كابرولاكتون.

يتبع الدراسة تطوير وتوصيف المركبات النانوية التي تم الحصول عليها .

تستخدم التحليلات بواسطة : XRD, TGA, DSC, FTIR, UV-vis, SEM.

لتوصيف الخصائص الهيكلية وتشكل الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها ومركباتها النانوية.

بالإضافة الى ذلك، تم تسليط الضوء على الخصائص الحرارية وحركية تحلل المركبات النانوية الناتجة عن طريق التحليلات الحرارية. توضح النتائج البنيوية خصائص التشتت الجيد للجسيمات النانوية المدمجة في مصفوفة البولي كابرولاكتون التي تم الحصول عليها بعد تعديل السطح.

تمت مراقبة الخواص الميكانيكية والكهربائية للاندماج النانوي عن طريق اختبارات الشد والتوصيل الكهربائي.

تتبع طريقة العد البكتيري لدراسة النشاط المضاد لبكتيريا للأغشية النانوية ضد اربعة أنواع من البكتيريا.

الكلمات المفتاحية: البوليميرات الحيوية، المركبات النانوية، بولي كابرولاكتون، أكسيد الزنك.

Abstract

The objective of this work is the development of binary nanocomposites based on poly (ϵ -caprolactone) (PCL) with modified and unmodified ZnO nanoparticles and ternary nanocomposites (nanoblends) based on poly (ϵ -caprolactone) (PCL) poly (lactic acid) and unmodified ZnO nanoparticles.

The Synthesis by precipitation and ultrasonic treatment are the methods used to more advantageously organize nanocomposite films based on poly (ϵ -caprolactone) (PCL) which contains different proportions of modified ZnO nanoparticles. First, the nanoparticle surface modification was accomplished by relying on the biocompatibility of poly (ethylene glycol) (PEG) to increase the compatibility of ZnO nanoparticles and their dispersion in the PCL matrix. The study is followed by the development and characterization of PCL/ZnO-PEG nanocomposites obtained via ultrasonic radiation.

Analyzes by XRD, FTIR, UV-vis, DSC, TGA and SEM are used for the characterization of the structural properties and the morphology of the nanoparticles obtained and their nanocomposites. In addition, the thermal properties and the kinetics of degradation of the nanocomposites produced were highlighted by Thermogravimetric analyzes (TGA). The morphological results demonstrate the characteristics of good dispersion of the ZnO-PEG nanoparticles incorporated into the PCL matrix obtained after the surface modification. The mechanical and electrical properties of the PCL/ZnO/PLA nanoblends were monitored by electrical tensile and conductivity tests.

The study of the antibacterial activity of PCL/ZnO-PEG nanocomposite films against four types of bacteria is followed by the counting method.

Keywords : biopolymers, nanocomposites, poly (ϵ -caprolactone) (PCL), Zinc oxide (ZnO), XRD.

- **Liste des figures**
- **Liste des tableaux**
- **Liste des abréviations**

Liste des figures

Figure I.1: Classification des biopolymères en fonction (a) des méthodes de production et (b) des sources.	08
Figure I.2: Classification des polymères biodégradables	10
Figure I.3: Polymérisation d'ouverture de cycle du ϵ -caprolactone.	14
Figure I.4: Polymérisation de l' ϵ -caprolactone par voie enzymatique	16
Figure I.5: Les isomères d'acide lactique.	20
Figure I.6 : Schéma de synthèse de l'acide polylactique par polycondensation.	20
Figure I.7 : Formation du lactide.	20
Figure I.8: Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge de renfort.	23
Figure I.9: Schéma de la tortuosité "Tortuou-spath" ou Effet barrière du trajet suivi par les molécules gazeuses.	25
Figure I.10: Structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO.	27
Figure I.11: Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel».	30
Figure I.12 : formation de silanols par hydrolyse.	
Figure I.13 : La condensation des silanols et greffage sur le ZnO.	32
Figure I.14 : Différentes formes de nanostructures de ZnO	33
Figure I.15 : Mécanisme d'action des nanoparticules de ZnO	35
Figure II.1: Modification de la surface des NPs de ZnO par PEG.	48
Figure III.1: Spectres FTIR de ZnO calciné à 100,200, 300 et 400 C°.	60
Figure III.2 : Spectres FTIR de PEG pur, ZnO non traité, ZnO calciné traité par PEG.	61
Figure III.3 : Spectres UV-Visible des NPs ZnO et ZnO-PEG.	63
Figure III.4: la courbe du tauc (Energie de gap)	63
Figure III.5 : Propriétés de luminescence des nanoparticules ZnO	65
Figure III.6: La dégradation du colorant Trypan bleu par UV solaire.	66

Liste des figures

Figure III.7: La photodégradation du colorant trypan bleu par les	67
Figure III.8: La photodégradation du colorant sous une lampe UV : a : 0h, b : 4h, c : 8h.	68
Figure III.9: La dégradation du colorant trypan bleu sous une lampe UV.	68
Figure III.10: La photodégradation du colorant trypan bleu en présence du photocatalyseur ZnO sous une lampe UV.	
Figure III.11 : Diffractogrammes RX de nanoparticules de ZnO calciné à 100, 200, 300 et 400 C° et JCPDS01-076-0704.	70
Figure III.12 : Diffractogrammes RX de NPs de ZnO non traitées calciné à 400 °C, NPs de ZnO calciné à 400 °C et traité par PEG et PEG pur.	70
Figure III.13 : L'analyse W-H des NPs de ZnO, ZnO-PEG en supposant le modèle UDM.	79
Figure III.14 : Thermogrammes TG et dTG de NPs de ZnO calcinées à 100-200-300 et 400 °C.	80
Figure III.15 : Les images MEB de (a) NPs de ZnO à 400°C (b) NPs de ZnO-PEG avec l'agrandissement 20µm et 100µm.	81
Figure III.16 : Test visuel de la dispersibilité en solution pendant 24 h.	82
Figure III.17: Spectres FTIR de : (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 1%, (c) PCL/ZnO 2%, (d) PCL/ZnO 4%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) PCL/ZnO 10%, (g) PCL/ZnO 15%.	82
Figure III.18: images MEB de (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 5%, (c) PCL/ZnO 10%, (d) PCL /ZnO 15% avec agrandissement de 2 et 10µm pour (a), (c) et (d) et avec agrandissement de 5 et 10µm pour (b).	83
Figure III.19: Diffractogrammes RX de (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 5%, (c) PCL/ZnO 10%, (d) PCL/ZnO 15%.	84
Figure III.20 : Thermogrammes DSC du (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 1%, (c) PCL/ZnO 2%, (d) PCL/ZnO 4%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) PCL/ZnO 10%, PCL/ZnO 15%.	85
Figure III.21: Thermogrammes Tg et dTG (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 1%, (c)	86

Liste des figures

PCL/ZnO 2%, (d) PCL/ZnO 4%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) PCL/ZnO 10%, (g) PCL/ZnO 15%.	
Figure III.22 Diagramme de contrainte-déformation (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 5%, (d) PCL/ZnO 10%, (e) PCL/ZnO 15%.	88
Figure III.23: La conductivité et permittivité électrique des NCs (a) PCL/ZnO 5%, (b) PCL/ZnO 10%, PCL/ZnO 15%.	89
Figure III.24: spectre FTIR : (a) PCL pur, (b) PCL/PLA/ZnO (50/50/5), (c) PCL/PLA/ZnO (50/50/10), (d) PCL/PLA/ZnO (50/50/15).	90
Figure III.25: Diffractogramme (RX) : (a)PLA pur, (b)PCL pur, (c) PCL/PLA/ZnO (50/50/5%), (d) PCL/PLA/ZnO (50/50/10%), (e) PCL/PLA/ZnO (50/50/15%).	91
Figure III.26 : Diagramme de contrainte-déformation (a) PLA pur, (b) PLA/PCL/ZnO5%, (c) PLA/PCL/ZnO10%, (d) PLA/PCL15% (e) PCL pur.	93
Figure III.27: La conductivité électrique de (a) nanoblends PCL/ZnO/PLA 5%, (b) PCL/ZnO/PLA 10%, (c) PCL/ZnO/PLA 15%.	94
Figure III.28: Spectres FTIR (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.	95
Figure III.29: Diffractogrammes (RX) (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.	96
Figure III.30 : Thermogrammes Tg et dTG PCL, PCL/ZnO-PEG 2%, PCL/ZnO-PEG 4% et PCL/ZnO-PEG 6%.	99
Figure III.31: Thermogrammes DSC (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.	101
Figure III.32 : (a) examination visuelle des films PCL, PCL/ZnO6% et PCL/ZnO-PEG 6%, (b) images MEB du PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.	103
Figure III.33: Méthode de diffusion en puits (a) ZnO/S.aureus, (b) ZnO-PEG/S.aureus, (d) 1 : ZnO/E. coli 0.5M, 2 : ZnO-PEG/ E. coli 0.5M, 3 : PEG/E.	104

Liste des figures

coli 0.5M.

Figure III.34 : Photographies des films de PLA et ses nanocomposites prises avant et après enfouissement dans le sol forestier + compost. 110

Figure III.35 : Variation de la masse en fonction du temps des films de PCL et ses nanocomposites enfouis dans le sol forestier +compost. 111

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL.	17
Tableau I.2: Applications du PCL	18
Tableau II.1 : Caractéristiques du poly (ϵ -caprolactone) PCL.	45
Tableau II.2 : Caractéristiques du poly acide lactique PLA 7001D.	46
Tableau II.3: Caractéristique du poly (éthylène glycol) PEG 400.	46
Tableau II.4: Les conditions de préparation des différents matériaux PCL/ZnO en solution.	49
Tableau II.5 :les conditions opératoires de préparation des nanoblends.	50
Tableau II.6: Préparation des nanocomposites PCL/ZnO-PEG.	50
Tableau II.7 : Expressions intégrales pour les modèles de réaction théoriques.	54
Tableau III.1: Tableau récapitulatif des réflexions de Bragg observés depuis les diffractogrammes RX de NPs de ZnO calciné à 100, 200, 300 et 400 °C et ZnOc à 400-PEG.	71
Tableau III.2: Plans réticulaires (hkl).	73
Tableau III. 3 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 100°C.	74
Tableau III.4 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 200°C.	74
Tableau III.5 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 300°C.	75
Tableau III.6 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 400°C.	75
Tableau III.7 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 400°C -traité par PEG.	76
Tableau III. 8 : Les valeurs moyennes des constantes de réseau calculées a et c avec le rapport c/a pour les NPs de ZnOc à 100,200, 300, 400°C et	76

Liste des tableaux

ZnO_c à 400°C-PEG

Tableau III.9: la taille des nanoparticules d'oxyde de zinc calciné à 100, 200, 300, 400 C° et ZnO _c à 400°C-PEG.	77
Tableau III.10 : Valeurs calculées à partir du tracé W-H : modèle (UDM).	79
Tableau III.11 : Taux de cristallinité du PCL et ses NCs.	85
Tableau III.12 : caractéristiques thermiques du PCL pur et ses NCs	86
Tableau III.13 : Les température de dégradation à 5,10 et 50% de la perte en masse du PCL et PCL/ZnO films nanocomposites.	87
Tableau III.14: Propriétés mécaniques du PCL pur et ses NCs.	89
Tableau III.15: Propriétés mécaniques du PCL pur, PLA pur et les nanoblends PCL/PLA/ZnO (5,10,15%).	93
Tableau III.16 : La cristallinité et la taille des cristallites du PCL dans les nanocomposites PCL/ZnO-PEG.	97
Tableau III.17 : Données TGA des films PCL et PCL/ZnO-PEG NCs.	98
Tableau III.18 : calcul du triplet cinétique de la dégradation thermique des films PCL et les nanocomposites PCL/ZnO-PEG (2, 4 et 6%).	100
Tableau III.19 : Les caractéristiques thermiques des films NCs PCL/ZnO-PEG.	102
Tableau III.20: Concentration maximale des espèces actives C_{max} atteinte aux rayons d'inhibition r au temps t lors de la propagation aléatoire dans les solutions aqueuses à température ambiante.	105
Tableau III.21: les observations qualitatives récoltées après 24 h d'incubation à 37 °C.	106
Tableau III.22 :mesures des absorbances a une DO= 600nm à différents moments de l'étude, 0 h, 2h et 18h.	106
Tableau.III.23 : Le nombre de colonies obtenues avec les différents échantillons.	107
Tableau III.24 : Comparaison le témoin T_0 vis-à-vis les quatre bactéries	108

Liste des tableaux

Tableau III.25 : Masse du PCL et ses NCP mesurées avant et au cours de leur enfouissement dans le sol forestier + compost à température ambiante	110
--	-----

Liste des abréviations

ATG : analyse thermogravimétrique

CVD : méthode par dépôt chimique en phase vapeur

DCM : dichlorométhane

DRX : diffraction des rayons X

DSC : analyse calorimétrique différentielle à balayage

MEB : microscopie électronique à balayage

MMCs : composites à matrice métallique

NCs : nanocomposites

NPs : nanoparticules

PCL : poly (ϵ -caprolactone)

PEG : poly (éthylène glycol)

PLA : poly (acide lactique)

ROS : espèces réactives d'oxygène

T_c : température de cristallisation

T_g : température de transition vitreuse

UDM : modèle de déformation uniforme

USDm : modèle de traction déformation uniforme

UV-vis : spectrométrie UV-visible

ZnO_C : nanoparticule d'oxyde de zinc calciné

Table de matières

Table de matières

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
ملخص	
Abstract	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	6
I. Les biopolymères	6
I.1. Classification des biopolymères	6
I.1.1. Les biopolymères extraits de la biomasse	6
I.1.2. Polymères synthétisés artificiellement	6
I.1.3. Polymères produits par des micro-organismes	6
I.1.4. Basée sur les méthodes de production	6
I.1.5. En fonction des sources	7
I.2. Les propriétés des biopolymères	8
I.2.1. La biodégradabilité	8
I.2.1.1. Méthodes de mesure de la biodégradabilité	10
I.2.1.1.a. Tests de biodégradation en milieu aqueux	11
I.2.1.1.b. Tests de biodégradation en milieu solide	11
I.2.2. Compostabilité	12
I.2.3. Biocompatibilité	12
I.2.4. Biorésorbabilité	13
I.2.5. Propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau	13
I.2.6. Propriétés chimiques	13
I.2.7. Autres propriétés	13

Table de matières

I.3. Domaines d'applications des biopolymères	14
1.3.1. En médecine et pharmacie	14
1.3.2. En agriculture	14
I.3.3. Emballage	14
I.4. Le poly (ϵ -caprolactone) PCL	15
I.4.1. Procédés d'obtention	15
I.4.1.1. Polymérisation par voie chimique	16
I.4.1.1.1. Polymérisation cationique de l' ϵ -caprolactone	16
I.4.1.1.2. Polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactone	16
I.4.1.2. Polymérisation par voie enzymatique	16
I.4.1.3. Polymérisation par voie électrochimique	17
I.4.2. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL	17
I.4.3. Applications du PCL	18
I.5. Le poly (acide lactique) (PLA)	19
I.5.1 Synthèse du PLA	19
I.5.1.1. La polycondensation de l'acide lactique	19
I.5.1.2. La polymérisation par ouverture de cycle de lactide	20
I.5.2. Domaine d'application	21
II. Les nanocomposites	21
II.1. Classification des nanocomposites	21
II.1.1. Les nanocomposites à matrice métallique	22
II.1.2. Les nanocomposites à matrice céramique	22
II.1.3. Les nanocomposites à matrice organique	22
II.2. Voies d'élaboration des nanocomposites à matrice polymère	23
II.2.1 Intercalation par polymérisation in situ	23
II.2.2. Procédés par voie fondue	23

Table de matières

II.2.3. Mélange en solution	23
II.3. Propriétés des nanocomposites	24
II.3.1. Propriétés mécaniques (un renfort amélioré)	24
II.3.2. Propriétés de barrière thermique ou de diffusion chimique	24
II.3.3. Propriétés diélectriques	25
II.3.4. Propriétés optiques	25
III.1. Les nanoparticules d'oxydes métalliques	26
III.2. Les nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO)	26
III.3. Méthode de synthèse de ZnO	27
III.3.1. Voies physiques : Approche « Bottom-Down »	27
III.3.1.a. Méthode par évaporation/condensation/oxydation	27
III.3.1.b. Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	28
III.3.2. Voies chimiques : Approche « Bottom-Up »	28
III.3.2.a. Méthode par « sol gel »	29
III.3.2.b. Méthode par précipitation	30
III.3.2.c. Synthèses par voie organométallique	31
III.4. Modification chimique de surface du ZnO :	31
III.5. Les différentes structures du ZnO	32
III.6. Applications des nanoparticules ZnO	33
III.7. L'activité antibactérienne des nanoparticules	34
III.7.1. L'activité antibactériennes de ZnO	34
Références	36

Table de matières

Chapitre II :Partie Expérimentale

Introduction	45
II.2. Méthodes	47
II.2.1. Synthèse des nanoparticules de ZnO	47
II.2.2. Processus et mécanisme de synthèse	47
II.2.3 Traitement de surface des nanoparticules de ZnO	49
II.2.4. Elaboration des nanocomposites et nanoblends	49
II.2.4.1. Les nanocomposites à base de PCL et NPs de ZnO	49
II.2.4.2. Les nanoblends ou nanocomposites ternaires PCL/PLA/ZnO	49
II.2.4.3. Les nanocomposites à base de PCL et ZnO modifié par PEG	50
II.3.1. Par Spectroscopie Infrarouge IRTF/ATR	51
II.3.2. Par Spectrométrie UV-visible	51
II.3.3. La photoluminescence	51
II.3.4. Test photocatalytique	52
II.3.5. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	52
II.3.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	53
II.3.7. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC	53
II.3.8. Microscopie électronique à balayage MEB	53
II.3.9. Cinétique de dégradation	53
II.3.10. Essais de traction	55
II.3.11. Conductivité Electrique	55
II.3.12. Evaluation de l'activité antibactérienne	55
II.3.12.a. L'étude de l'activité antibactérienne des NPs de ZnO et ZnO- PEG	55
II.3.12.b. L'étude de l'activité antibactérienne des nanocomposites PCL/ZnO-PEG	56

Table de matières

III.3.13. Tests de biodégradation en milieu solide	57
Références	58
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Caractérisation physico-chimique des NPs de ZnO	60
III.1.1. Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	60
III.1.1.1. ZnO pur	60
III.1.1.2. ZnO traité au PEG	61
III.1.2. Analyse optique par UV-Visible	62
III.1.3. Caractérisation par photoluminescence	64
III.1.4. Évaluation de l'activité photocatalytique des NPs ZnO	65
III.1.4.1. Évaluation de l'activité photocatalytique des NPs de ZnO par la lumière solaire	65
III.1.4.2. Évaluation de l'activité photocatalytique des NPs de ZnO par la lampe UV	67
III.1.5. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	69
III.1.5.1. Indexation des pics	71
III.1.5.2. Les paramètres du réseau	73
III.1.5.3. Taille, contrainte et traction	77
III.1.5.3.a La méthode de Debye–Scherrer	77
III.1.5.3.b La méthode de Williamson-Hall	78
III.1.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	80
III.1.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
III.1.8. Test visuel de la dispersibilité en solution	81
III.2. Caractérisation des NCs et nanoblends	82
III.2.1. Les NCs à base de PCL/ZnO	82
III.2.1.1. Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier	82

Table de matières

(FTIR)	
III.2.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB	84
III.2.1.3. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	84
III.2.1.4. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC	85
III.2.1.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	86
III.2.1.6. Propriétés mécaniques	88
III.2.1.7. Propriétés électriques	89
III.2.2. Les nanoblends ou NCs ternaires	90
III.2.2.1 Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	90
III.2.2.2 L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	91
III.2.3. Propriétés mécaniques	
III.2.2.3.a Essais de traction	92
III.2.2.4 Propriétés électriques	
III.3. Les NCs à base de PCL /ZnO modifié par PEG	94
III.3.1 Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	95
III.3.2 L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	96
III.3.3. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	97
III.3.4. Cinétique de dégradation thermique	99
III.3.5. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC	101
III.3.6 Microscopie électronique à balayage MEB	102
III.4. L'étude de l'activité antibactérienne	104
III.4.1. L'activité antibactérienne des Nps de ZnO et ZnO-PEG	104
III.4.2. L'activité antibactérienne des NCs PCL/ZnO-PEG	105
III.5. Test de biodégradation en milieu solide	109
Références	112
Conclusion générale	115
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, dans le contexte d'une prise de conscience croissante des enjeux environnementaux, les biopolymères ont émergé en tant que domaines de recherche et d'innovation cruciaux, offrant des solutions plus durables et respectueuses de l'environnement que les polymères synthétiques traditionnels ^[1]. Ces matériaux polymères d'origine biologique, dérivés de ressources renouvelables telles que des plantes, des bactéries ou d'autres sources naturelles, suscitent un intérêt considérable en raison de leurs propriétés variées et de leur potentiel à réduire l'empreinte écologique ^[2]. Le polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique, hydrophobe, biodégradable qui a une cristallinité environ 50%, et qui peut être synthétisé via la polymérisation par ouverture de cycle du monomère caprolactone ^[3]. La dégradation du PCL peut se produire sous l'action de micro-organismes aérobiques et anaérobiques dans divers écosystèmes, conduisant à la formation d'eau, de dioxyde de carbone, de méthane, de biomasse et de sels minéraux ^[4]. Grâce à sa matière thermoplastique ^[5], biodégradable ^[6] et biocompatible ^[6], ses bonnes propriétés mécaniques, sa facilité de mise en forme et fabrication, il peut être largement utilisé dans les emballages alimentaires ^[7] et l'ingénierie tissulaire ^[8]. Malgré ses nombreux avantages, le PCL présente également certains inconvénients tels qu'une basse température de fusion, un prix relativement élevé (allant de 4,50-6,00 € par kg), et des propriétés mécaniques faibles. Afin de pallier les inconvénients ci-dessus, Le PCL peut être Mélangé avec d'autres polymères tels que le polystyrène, le polypropylène, le Chitosane, le collagène, l'élastine, le poly (acide lactique) (PLA) et des additifs inorganiques tels que l'orthotitanate d'isopropyle, l'hydroxyapatite, l'argile, la cellulose, les nanotubes de carbone et Graphène ^[9].

Pour les applications composites polymères biodégradables, les oxydes métalliques inorganiques ZnO, TiO₂, SiO₂ ont été largement étudiés en tant que nanocharges. L'un des paramètres les plus importants contrôlant les propriétés de ces matériaux est la dispersion des charges inorganiques dans la matrice polymère, même si l'incorporation de petites quantités de nanocharges peut améliorer significativement les propriétés des nanocomposites ^[10]. En raison de l'énergie de surface élevée et des interactions interparticulaires fortes, les NPs de ZnO peuvent être facilement agrégés dans la matrice polymères ^[11].

Par conséquent, dans la plupart des cas, une modification de surface est nécessaire pour améliorer l'interface entre les NPs et la matrice polymère ^[12]. Parmi les différents types de NPs disponibles, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un grand intérêt en tant que l'une des

nanocharges inorganiques polyvalentes et peu coûteuses ^[13], en raison de ses propriétés physiques et chimiques telles qu'une faible constante diélectrique, une activité catalytique élevée et une activité antibactérienne efficace ^[14].

Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère soluble dans l'eau qui a été largement étudié il est utilisé dans de nombreux domaines industriels ^[15]. Par exemple, il est utilisé comme épaississant ou gélifiant dans de nombreux produits cosmétiques (savons liquides, crèmes hydratantes, shampoings) et paramédicaux (gels hydroalcooliques, lubrifiants intimes) ^[15].

Il est également utilisé comme solvant dans les encres pour imprimantes ou pour fabriquer des billes de paint-ball, pour l'antigel, ou bien comme additif alimentaire.

L'incorporation des NPs inorganiques de ZnO dans la matrice PCL est une stratégie importante pour réduire la perméabilité au gaz, générant des espèces réactives de l'oxygène, améliorant l'adhésion cellulaire et des propriétés antibactériennes des NCs. Par conséquent, ces NCs peuvent être utilisés pour l'ingénierie tissulaire, les implants osseux et emballage alimentaire ^[15].

L'étude est présentée en trois chapitres :

Chapitre I : Généralité sur les biopolymères comportant une présentation sur les propriétés physico-chimiques ainsi que les propriétés liées au monde du vivant. Une partie a été consacrée au poly(caprolactone) et poly (acide lactique). Ce chapitre présente aussi des propriétés des nanoparticules de l'oxyde de zinc et les méthodes de l'élaboration et propriétés des nanocomposites à base de biopolymères et oxyde métallique.

Chapitre II : Partie expérimentale qui présente matériel et méthodes,

- La Synthèse et la modification de surface de l'oxyde de zinc (ZnO) avec le poly (éthylène glycol) (PEG).
- Élaboration de nanocomposites à base de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et d'oxyde de zinc (ZnO) ; Élaboration de nanoblends à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL) – Poly (acide lactique) (PLA) et d'oxyde de zinc (ZnO).
- Élaboration de nanocomposites à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et de Polyéthylène glycol (PEG) enrobé d'oxyde de zinc (ZnO) ;

Chapitre III : Résultats et discussion ce chapitre présente les différents résultats obtenus par l'analyse structurale utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier et la diffraction des rayons

X. les propriétés optiques de ZnO par UV-vis : la photoluminescence et l'évaluation de l'activité photocatalytique des NPs ZnO par rayon solaire et lampe UV.

La stabilité thermique a été étudiée par l'analyse thermogravimétrique et Calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Une étude cinétique et le mécanisme de dégradation thermique a été qualitativement obtenu. L'analyse morphologique a été effectuée par La microscopie électronique à balayage, l'étude des propriétés électriques et mécaniques des films préparés et étude des propriétés antibactériennes et la biodégradation en milieu solide ont été effectués. L'étude a été finalisée par quelques perspectives proposées pour d'autres recherches incluant ces matériaux.

Références

- [1] E. Garnier, *Une Approche Socio-Économique de l'Orientation Des Projets de Recherche En Chimie Doublement Verte*, **2012**.
- [2] J.M. Julien, *Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique)* **2012**.
- [3] B. Nottelet, *Nouveaux polyesters biodégradables et hydrosolubles à fonctions cationiques*, **2006**.
- [4] E. Delamarche, *Développement d'une méthodologie d'évaluation de la dégradabilité, dédiée à l'éco-conception. Application à des formulations à base de polyesters biosourcés et biodégradables*, **2021**
- [5] A.C. Correa, V.B. Carmona, J.A. Simão, L.H. Capparelli Mattoso, J.M. Marconcini, *Carbohydr. Polym.* **2017**, 167, 177.
- [6] M.A. Ghalia, A. Alhanish, *Med. Eng. Phys.* **2023**, 120, 104055.
- [7] N. Gürler, M.E. Pekdemir, G. Torğut, M. Kök, *J. Mol. Struct.* **2023**, 1279, 134990.
- [8] S.N. Kalva, Y.B. Dalvi, N.K. P, R. Varghese, I. Ahammed, R. Augustine, A. Hasan, *Results Mater.* **2023**, 19, 100415.
- [9] S. Ronasi, *Étude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation*, **2012**.
- [10] M. Ghali, *Développement de composites polyoxométallates, -polymère en vue d'un traitement photocatalytique des polluants émergents* **2022**.
- [11] I. Sameut, B. *Modélisation multi-échelles du transport réactif des nanoparticules dans*

l' environnement, 2014.

- [12] D. Le Strat, *Synthèse de nanocomposites modèles : contribution à l' étude des relations structures-propriétés mécaniques dans les élastomères renforcés, 2013.*
- [13] N.B. Yamna, *Propriétés Optoélectroniques de l'oxyde de Zinc Préparé Chimiquement, Phénomènes d'adsorption et Application à La Détection Des Gaz, 2013.*
- [14] E. Dh, M. Rehan, P. Agrohi, K. Rao, *Mater. Today Proc. 2024, 1.*
- [15] A. Royer, *Etude, caractérisations et développement de mélanges de polymères biosourcés chargés de poudre d'Inconel 718 pour l'élaboration de composants et micro-composants via moulage par injection de poudres métalliques 2017.*

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. Les biopolymères

Les polymères sont des macromolécules composées de milliers d'unités de monomères identiques ou différentes liées par des liaisons covalentes sous forme de chaînes.

Les polymères peuvent être classés comme naturels ou synthétiques selon leur origine. Si les monomères sont produits synthétiquement plutôt que dans la nature, le polymère résultant est un polymère synthétique ^[1].

En revanche, si les monomères sont d'origine naturelle et que le polymère résultant se trouve dans la nature ou synthétisé artificiellement, la macromolécule résultante est appelée polymère naturel ou biopolymère. Les biopolymères sont des macromolécules naturelles produites par des plantes, des animaux ou des micro-organismes ^[2].

I.1. Classification des biopolymères

Les biopolymères se répartissent en trois grandes catégories ^[3] :

I.1.1. Les biopolymères extraits de la biomasse

Citons par exemple les déchets issus de l'agriculture, de la transformation animale, des forêts ou des océans, tels que les polysaccharides et les protéines d'origine végétale ou animale ^[4].

I.1.2. Les polymères biosynthétiques

Les unités monomères bioindustrielles ou biodérivées telles que l'acide polylactique ou le polylactide (PLA), le polyéthylène téréphtalate biosourcé (Bio-PET) et les bio-polyoléfines sont utilisées par les voies traditionnelles de synthèse des polymères ^[5].

I.1.3. Polymères produits par des micro-organismes

Sauvages ou transgéniques, comme la cellulose bactérienne et les polyhydroxyalcanoates (PHA) comme le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) et le poly (3 hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) ^[6].

Il existe aussi deux bases bien connues dans la classification technique des biopolymères.

I.1.4. Basée sur les méthodes de production

Selon la méthode de production, les biopolymères peuvent être classés en biopolymères naturels ou biosynthétiques. Les biopolymères naturels sont issus de la biomasse comme les

déchets agricoles, les déchets de transformation animale, les déchets forestiers ou les déchets marins ^[7].

Ils comprennent des polysaccharides tels que l'alginate, le carraghénane, la cellulose, la chitine et le chitosan, le curdlan, le gellan, la pectine, le pullulan, l'amidon et le xanthane, et des protéines telles que le collagène, la gélatine, la zéine, les protéines de soja et les protéines de lactosérum. Les biopolymères biosynthétiques à partir d'unités monomères d'origine biologique ou biodérivées, tels que les polyesters aliphatiques (PLA, PHA, Bio-PET, etc.) ^[2].

I.1.5. En fonction des sources

Sur la base des sources, ils sont divisés en biopolymères d'origine végétale, animale et microbienne. Les biopolymères d'origine végétale existent dans les espèces du règne végétal et sont obtenus à partir de différentes parties de plantes terrestres ou aquatiques telles que les feuilles, les tiges, les troncs, les racines, les tubercules, et même les graines et les fruits ^[8].

Ceux-ci comprennent l'alginate, la cellulose, la carraghénane, la pectine, l'amidon, les protéines de soja, la zéine et l'acide polylactique. Les biopolymères d'origine animale sont dérivés des espèces du règne animal ou des produits obtenus à partir de celles-ci. La chitine, le chitosan, le collagène, la gélatine et les protéines de lactosérum sont des biopolymères courants d'origine animale. Les biopolymères microbiens sont produits par des micro-organismes, généralement sous forme de sécrétions extracellulaires dans les milieux de croissance. Les principaux biopolymères d'origine microbienne sont la cellulose bactérienne, le curdlan, le gellan, le pullulan, le xanthane et le polyhydroxybutyrate ^[4].

La classification générale des biopolymères sur différentes bases est présentée dans la **Figure I.1.**

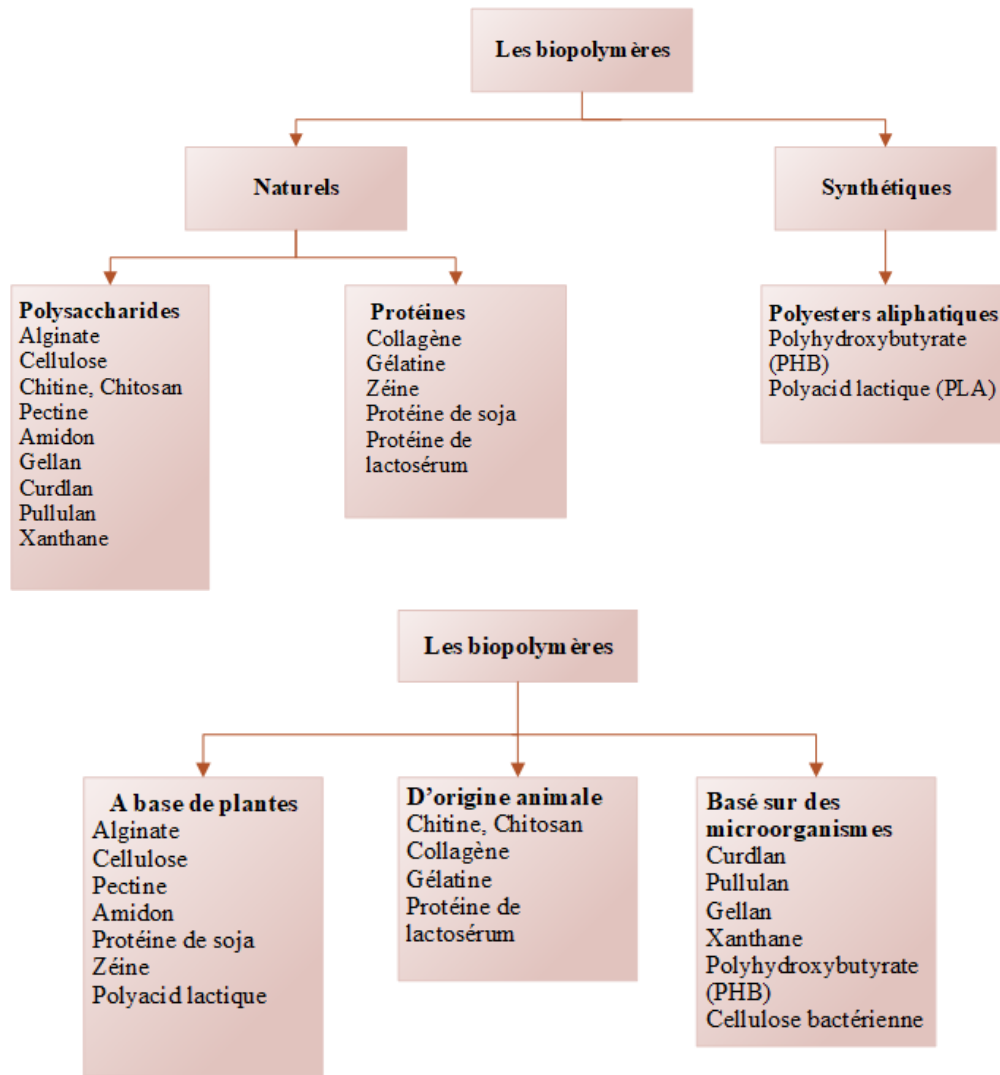


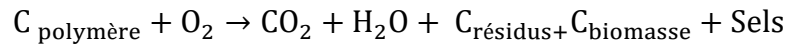
Figure I.1: Classification des biopolymères en fonction (a) des méthodes de production et (b) des sources.

I.2. Les propriétés des biopolymères

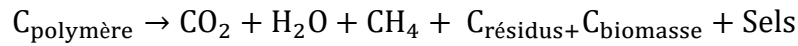
I.2.1. La biodégradabilité

Les biopolymères sont synthétisés par voie enzymatique chez les plantes ou les animaux. Par conséquent, il se dégrade rapidement dans l'environnement biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement rompues telles que les liaisons esters ou amides menant à la formation de molécules simples et de plus petite taille de fragments ^[9]. Ceux-ci peuvent être assimilés par les microorganismes pour la biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'eau (H₂O) en milieu aérobie et/ou CH₄ et de nouvelle biomasse en milieu anaérobie ^[10].

Conditions aérobiques



Conditions anaérobiques



En revanche, les polymères pétrochimiques traditionnels tels que le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes (C-C), nécessitent un long temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, rayonnement électromagnétique ou chimique) pour la dégradation ^[11,12].

Le terme « biodégradabilité » a fait l'objet de nombreuses discussions. La définition émergente

proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité conduit à une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues ^[13].

Les polymères biodégradables peuvent être divisés en deux grandes catégories basées sur leur origine "pétrochimique" renouvelable ou fossile et en plusieurs sous-groupes basés sur des méthodes de synthèse ou des schémas de répétition **Figure I.2**.

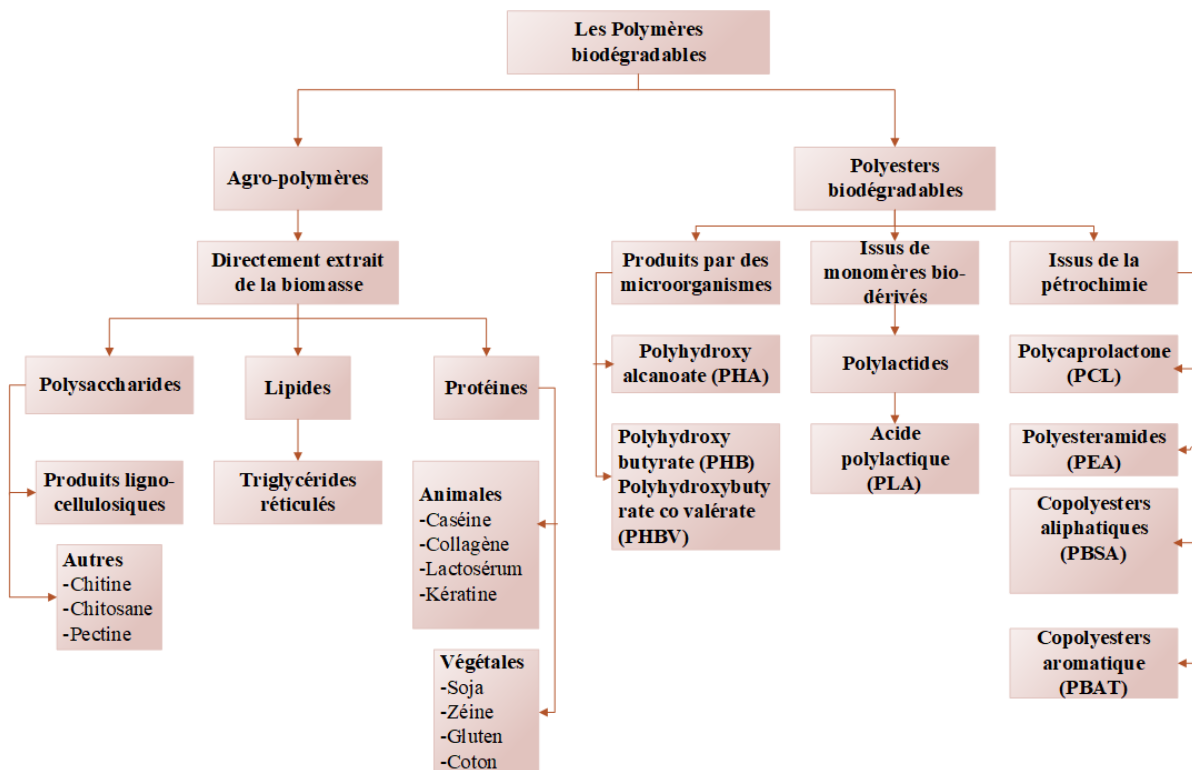


Figure I.2: Classification des polymères biodégradables ^[13].

I.2.1.1. Méthodes de mesure de la biodégradabilité

Il existe différentes méthodes pour mesurer la biodégradabilité. Les tests de biodégradation peuvent être divisés en deux catégories ^[14] :

- des tests in vitro basés sur la mesure de la production de CO₂ ou de CH₄, de la consommation d'oxygène ou des tests enzymatiques (comme le test de Sturm).
- les tests in situ dans le sol et le compost avec des conditions connues mais non contrôlées.

Il existe (ou est en cours de mise en œuvre) un grand nombre de méthodes d'évaluation de la biodégradabilité aujourd'hui. Ces méthodes sont standardisées par plusieurs organismes de normalisation. Les plus utilisées sont les méthodes de mesure de la biodégradabilité en milieu aqueux. Ces méthodes sont faciles à mettre en œuvre. Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles sont moins représentatives des conditions réelles de biodégradation, qui se produisent le plus souvent dans les milieux solides (sol et compost).

I.2.1.1.a. Tests de biodégradation en milieu aqueux

Les tests de biodégradation en milieu aqueux répondent aux normes suivantes : ISO 14 851, ISO 14 852 et ISO 14 853.

La norme ISO 14851 permet de déterminer la biodégradabilité des matières plastiques par Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO) dans un environnement aérobic. Elle fonctionne avec les matériaux suivants :

- les polymères, copolymères ou leurs mélanges naturels ou synthétiques,
- les matières plastiques contenant des additifs tels que plastifiants, colorants ou tout autre composé,
- Les polymères hydrosolubles,
- matériaux qui n'ont pas d'effet inhibiteur sur les microorganismes présents dans l'inoculum dans les conditions du test. Le mélange d'essais contient un milieu inorganique, le matériau à tester et un inoculum sous forme de boue activée. Le milieu inorganique est hautement tamponné et contient des nutriments inorganiques. Ce milieu maintient le pH dans le système constant (~7). L'inoculum est constitué de boues activées (issues de stations d'épuration), de sol ou de compost.

Des travaux antérieurs ont montré que la sélection de l'inoculum est importante dans ce type de test, car les résultats peuvent varier en fonction du type d'inoculum utilisé ^[15].

Les tests sont effectués dans un environnement aérobie à l'aide d'un respiromètre fermé avec la mesure de quantité d'oxygène nécessaire pour que le matériau de test se dégrade. Le test de Sturm (ISO 14 852) utilise la mesure de la production de CO₂ pour évaluer le taux de biodégradabilité. La quantité de CO₂ libéré est mesurée à l'aide d'un analyseur IR.

Les tests de biodégradation faisant l'objet de la norme ISO 14 853 sont identiques à ceux décrits dans la norme ISO 14 851. Ces tests sont effectués dans un environnement aérobie, généralement sous azote Ce qui est mesuré, c'est la quantité de biogaz produite ^[16].

I.2.1.1.b. Tests de biodégradation en milieu solide

Des tests de biodégradation en milieu solide peuvent être effectués sur le compost et le sol. Les tests de biodégradation des sols sont généralement réalisés en conditions réelles.

Dans ce cas, le matériau est enfoui à une faible profondeur comprise entre 10 et 20 cm. Pour les tests effectués en laboratoire, le sol utilisé contient du sable, du limon, de l'argile et de la matière organique. Les particules de ce type de sol sont inférieures à 2 mm, ce qui est propice au passage de l'eau et à l'aération du milieu.

Dans ces conditions, l'évaluation de la biodégradabilité peut être réalisée par différentes techniques :

- en mesurant la perte de poids,
- étude de la masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique,
- mesure basée sur l'analyse d'image de la surface éliminée par biodégradation,
- en surveillant la dégradation des propriétés mécaniques. ^[17]

La durée des tests varie entre 45 jours et 6 mois, pour les tests courts les mesures sont prises chaque semaine, et pour les tests plus longs, les échantillons sont prélevés mensuellement.

Pour les tests en conditions réelles, la durée est beaucoup plus longue et peut aller jusqu'à 36 mois. Des tests de biodégradation sur composts sont également souvent utilisés.

Le compost est obtenu par fermentation d'un mélange de résidus végétaux et d'autres matières organiques. Pour les tests de biodégradation, du compost mature (âgé d'environ 4 mois) a été utilisé ^[18]. La biodégradabilité est évaluée en quantifiant le CO₂ émis dans des

conditions de compostage contrôlées (pH, température, humidité, aération du milieu...).

Les tests en compost font l'objet des normes : ISO 14 855 EN 14 046, ASTM D5209-92 et D5338-92 ^[19].

Ces tests sont efficaces et durent environ 45 jours, mais dans certains cas peuvent durer jusqu'à 6 mois ^[7]. La biodégradabilité des matériaux seule ne suffit pas. En effet, pour en profiter de cette propriété, les matériaux doivent être compostables aussi.

I.2.2. Compostabilité

Elle introduit bien le concept de délai et des conditions de température et d'humidité spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas diffuser des produits visibles et nuisibles pour l'environnement. Un « compost » valorisable en agriculture et en horticulture pourrait être alors obtenu.

I.2.3. Biocompatibilité

un matériau biocompatible est un matériau non vivant capable d'interagir et de répondre de manière appropriée avec les systèmes biologiques sans nuire à l'environnement dans lequel il opère ^[20]. Un matériau biocompatible : (1) ne doit pas provoquer de réponse inflammatoire, (2) ne devrait pas être toxique ni par lui-même, ni par ses produits de dégradation, (3) ne devrait pas être cancérigène ; ni à court ni à long terme ^[21].

I.2.4. Biorésorbabilité

La biorésorbabilité est la capacité d'un biopolymère à se décomposer naturellement en libérant des molécules assimilables et non toxiques dans le corps humain et ensuite remplacé par un tissu vivant ^[22].

I.2.5. Propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles. Cela les rend perméables à l'humidité. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau en formant des ponts hydrogènes ^[23].

Dans certaines applications, la perméabilité à la vapeur d'eau peut être un inconvénient, Surtout les emballages alimentaires. Par exemple, les pâtisseries ne peuvent pas se mettre dans un endroit trop humide pour les garder frais. Cependant, pour certains types d'emballages sont avantageux. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation

des produits frais est prolongée. Cette propriété s'applique également dans l'emballage de produits humides, leur permettant de continuer à sécher pendant le stockage et le transport ^[8].

I.2.6. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur confère des propriétés particulières et facilite leur réactivité avec d'autres molécules. Les fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles ou électrophiles ^[24].

Une autre caractéristique spéciale des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété affecte les propriétés physiques des polymères ^[22].

I.2.7. Autres propriétés

Certains biopolymères ont des fonctionnalités qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières on peut les nommer aussi les biopolymères intelligents.

Les biopolymères intelligents ont des propriétés caractéristiques de réagir par des changements importants dus à de petites modifications de l'environnement. Ces phénomènes sont réversibles par nature, c'est-à-dire que le système peut revenir à son état initial lorsque le catalyseur est éliminé ^[25].

I.3. Domaines d'applications des biopolymères

Trois principaux domaines d'applications ont été identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

1.3.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité liées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine ^[26].

1.3.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est très importante ^[27]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères remplacent les revêtements des polymères traditionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation d'eau et

d'augmenter la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite ^[28]. Par contre l'utilisation des paillis en polymères biodégradables évite la collecte et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des avantages économiques et environnementaux évidents sont obtenus. De plus, leur biodégradation rapide prévient l'incinération des paillis traditionnels ^[29] qui produisent des substances toxiques dans l'environnement et des coûts de main-d'œuvre ^[27].

Les polymères à base d'amidon sont les matériaux les plus utilisés en agriculture. Le matériau doit répondre aux normes de biodégradation et une durée de vie suffisante afin d'accomplir sa fonction. De fait, la dégradation trop rapide du paillis peut entraîner la croissance des mauvaises herbes et des dommages aux cultures ^[30].

I.3.3. Emballage

Dans le domaine de la vie quotidienne, l'industrie de l'emballage est un autre domaine important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers peuvent résoudre des problèmes de déchets mais il reste encore à mettre en place une filière de gestion des déchets adaptée à ces produits. L'organisation d'une filière de compostage est donc cruciale pour garantir une valorisation idéale de ces emballages biodégradables ^[31].

Les biopolymères possèdent aussi d'autres propriétés intéressantes pour les applications d'emballage, comme par exemple la perméabilité à la vapeur d'eau importante pour emballer des produits frais tels que fruits et légumes ^[32].

I.4. Le poly (ϵ -caprolactone) PCL

Le polycaprolactone (PCL) a été l'un des premiers polymères synthétisés par le groupe Carothers au début des années 1930 ^[33]. Il a été commercialisé après des efforts pour identifier des polymères synthétiques facilement dégradés par des micro-organismes ^[34]. Il est biodégradable ^[35] biocompatible ^[36] et biorésorbable ^[37]. Le PCL peut être obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle du ϵ -caprolactone, des réactions de polycondensation, nécessitent des températures élevées (supérieures à 180 °C), des temps de polymérisation très longs et l'élimination des sous-produits aboutissant uniquement à des polyesters de faibles masses molaires qui ne garantissent pas des propriétés thermomécaniques acceptables du matériau ^[38].

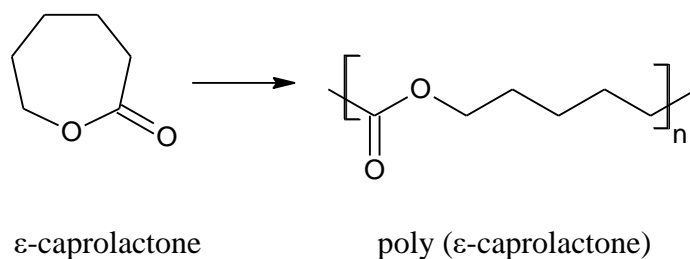


Figure I.3: Polymérisation d'ouverture de cycle du ϵ -caprolactone.

I.4.1. Procédés d'obtention :

Ces dernières années, des efforts considérables ont été faits pour développer les catalyseurs efficaces pour la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone qui sont largement utilisés pour synthétiser des polyesters aliphatiques avec des poids moléculaires contrôlés.

A ce jour, ces catalyseurs à base de divers métaux tels que l'aluminium, le titane, le zinc, l'étain et les terres rares ont été signalés ^[39].

I.4.1.1. Polymérisation par voie chimique :

La polymérisation chimique de l' ϵ -caprolactone peut s'effectuer selon différents mécanismes (cationique, anionique, et coordination-insertion).

I.4.1.1.1. Polymérisation cationique de l' ϵ -caprolactone :

Il existe de nombreux initiateurs disponibles et leur choix dépend de la polymérisabilité des monomères, en fait de la capacité des initiateurs à activer le monomères, la réactivité du centre actif en croissance est fortement dépendante de la nature de l'anion ^[40].

I.4.1.1.2. Polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactone :

La polymérisation anionique présente l'avantage d'une vitesse de réaction beaucoup plus rapide en comparaison ^[24].

Autres méthodes de polymérisation par voie chimique :

1. Polymérisation par insertion-coordination de l' ϵ -caprolactone.
2. Polymérisation de l' ϵ -CL par micro-onde.

I.4.1.2. Polymérisation par voie enzymatique :

La catalyse d'enzyme présente plusieurs avantages par rapport aux catalyses chimiques. Les polyesters biodégradables synthétisés par l'usage général de la chimie organométallique nécessitent leur élimination complète pour les applications biomédicales ^[41].

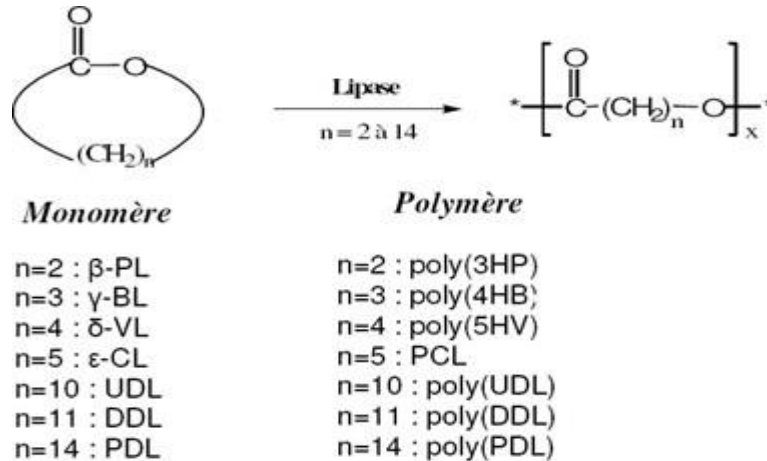


Figure I.4: Polymérisation de l'ε-caprolactone par voie enzymatique ^[41].

I.4.1.3. Polymérisation par voie électrochimique :

Lorsque cela est possible, la synthèse électrochimique produit généralement des films polymères sur les surfaces des électrodes et les réactions se produisent généralement sur des électrodes en or, en platine et en carbone vitreux. Les propriétés et la structure des films de polymère obtenus par électro polymérisation sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants ^[41] :

- Relativement facile à mettre en œuvre ;
- Obtenir des films dont l'épaisseur et la structure sont contrôlées et reproductibles ;
- Réactions secondaires minimales.

I.4.2. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL :

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL sont reportées dans le **Tableau I.1.**

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL.

Propriétés	PCL
Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm ³)	1,11
Degré de polymérisation	500 ^[42]
Température de transition vitreuse(°C)	-55,-60
Température de fusion (°C)	55-65 ^[43]
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité (%)	67-68
Module de Young (MPa)	190
Résistance (MPa)	26-42 ^[38]
Allongement à la rupture (%)	800-1100
Solubilité	Soluble dans le Tetrahydrofurane THF, chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane tétrachlorure de carbone, benzène, toluène, cyclohexanone et 2- nitropropane. Peu soluble dans l'acétone, 2-butanone, acétate d'éthyle, et insoluble dans l'eau les alcools, les huiles, et éther diéthyliques-héptane et acétone ^[44, 45]
Miscibilité	Polyvinylchlorure PVC ; -Styrène -Acrylonitrile -Acrylonitrile-butadiène styrène. ABS Phenoxy -Nitrocellulose -Polyepichlorohydrine.
Compatibilité	Le polycarbonate -PC, -Polyvinyl alcool, -PVA, -Polyvinylbutyral, Polyéthylène térépht ^[46] .

I.4.3. Applications du PCL

Le PCL est très utilisé dans plusieurs domaines tels que la chimie industrielle, le biomédicale, l'agriculture, l'industrie pharmaceutique et cosmétique, le **Tableau I.2** regroupe les applications du PCL dans ces domaines.

Tableau I.2: Applications du PCL

Domaines	Applications
Chimie industrielle	<p>-Un additif pour l'amélioration des caractéristiques de traitement des résines et leurs propriétés d'utilisation finale (résistance aux chocs). Il peut être mélangé avec l'amidon pour réduire son coût et augmenter la biodégradabilité ^[47].</p> <p>-Peintures marines antifouling [poly (ϵ- caprolactone-co-ϵ-valerolactone) ^[48].</p> <p>Il est utilisé comme plastifiant dans les l'industrie de l'emballage, des adhésifs ^[47].</p> <p>-Matériaux de construction : Lamelles de soufflage (copolymère compose de PA 6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 400%), moulage par injection (copolymère composé de PA 6,6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 120%) ^[49].</p>
La technologie biomédicale	<p>-Il est particulièrement intéressant pour la préparation des dispositifs implantables à long terme -Dispositifs de fixation orthopédiques.</p> <p>-En odontologie ou art dentaire (en tant que Resilon) pour le traitement des lésions parodontales ^[50]. Fil de suture : vendu sous le nom de marque Monocryl®^[51]</p>
Industrie pharmaceutique et cosmétique	<p>-Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules^[52].</p>
Agriculture	Films pour emballage Agriculture ^[53] .

I.5. Le poly (acide lactique) (PLA)

L'acide polylactique (PLA) est un polyester thermoplastique aliphatique biodégradable ^[54]. C'est un produit entièrement fabriqué à partir de ressources renouvelables telles que le maïs, la betterave à sucre, le blé et d'autres féculents. Le PLA a été largement étudié pour deux raisons :

1. En raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques et de son moulage facile.
2. Facile à recycler.

Le PLA, contenant des liaisons ester dans ces chaînes, est sensible à l'hydrolyse chimique et enzymatique, ce qui lui confère ses propriétés biodégradables. Il peut être décomposé par des micro-organismes pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau, puis recyclés en amidon par photosynthèse. Ainsi, l'amidon obtenu peut être réutilisé pour produire de l'acide lactique par fermentation. ^[55]

I.5.1 Synthèse du PLA

I.5.1.1. La polycondensation de l'acide lactique

La première méthode menant à la synthèse des polymères PLA implique la polycondensation directe de deux formes différentes d'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (**Figure I.5**). Si l'acide lactique est synthétisé chimiquement, un mélange racémique (50% L et 50% D) est obtenu. L'acide lactique produit par la réaction de fermentation est constitué de 99,5 % d'isomère L et de 0,5 % d'isomère D ^[56].

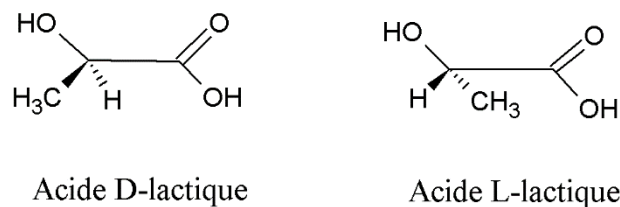


Figure I.5: Les isomères d'acide lactique.

Par conséquent, la synthèse d'acide polylactique nécessite l'estérification de la fonction alcool d'une unité monomère avec l'acide carboxylique d'une autre unité selon la réaction chimique (1) suivante ^[55] :

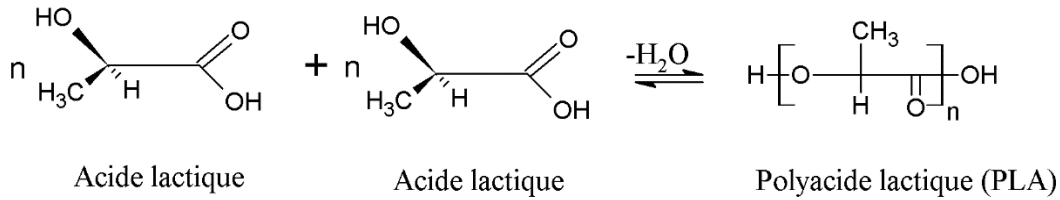


Figure I.6 : Schéma de synthèse de l'acide polylactique par polycondensation.

I.5.1.2. La polymérisation par ouverture de cycle de lactide

La deuxième méthode la plus utilisée et la plus étudiée pour la synthèse du PLA est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide qui est le dimère cyclique de l'acide lactique. Cette voie peut atteindre des masses molaires élevées ^[57]. Le processus de formation de ce dimère cyclique est le suivant : dans un premier temps, l'acide lactique est prépolymérisé en acide polylactique de faible masse molaire, afin que le milieu réactionnel ne soit pas trop visqueux pour pouvoir drainer l'eau formée lors de la réaction. En raison des conditions très particulières (température supérieure à 200°C et pression inférieure à 1 mbar), ce prépolymère est ensuite dépolymérisé en lactide voir la réaction suivante ^[58] :

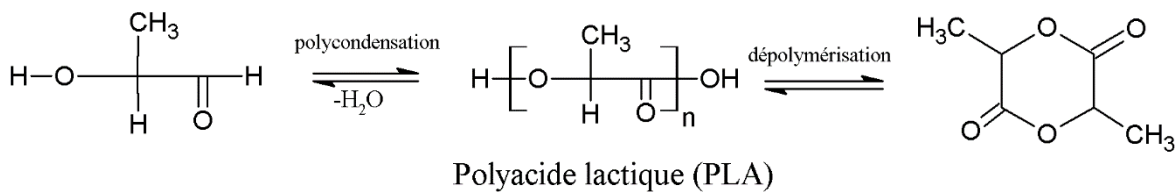


Figure I.7 : Formation du lactide.

I.5.2. Domaine d'application

L'acide polylactique est largement utilisé dans de nombreuses applications telles que : Les domaines automobile et médical avec ces différentes propriétés, à savoir la biorésorbabilité, la biodégradabilité, la biocompatibilité et de bonnes propriétés mécaniques ^[59, 60].

Le PLA et ses copolymères ont été largement étudiés dans le domaine biomédical ^[61]. Il a été largement utilisé dans les systèmes à libération prolongée, les sutures chirurgicales les procédures orthopédiques et la technologie tissulaire ^[62, 63]. Dans la construction, les fibres PLA sont utilisées dans les tissus d'ameublement et les dalles de moquette. Il est moins

inflammable que les fibres synthétiques traditionnelles, offrant une plus grande sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie ^[64].

Ses propriétés antibactériennes et antifongiques préviennent les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayons UV, ce qui empêche également le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement. Les fibres PLA sont particulièrement appréciées par les créateurs de mode et les fabricants de vêtements de sport, en plus de leur lustre et de leur respirabilité. Il a le confort des fibres naturelles et la performance des fibres synthétiques. De plus, il est résistant aux odeurs ^[8].

II. Les nanocomposites

Les nanocomposites constituent une classe émergente de matériaux aux propriétés prometteuses ^[65]. Ces nanomatériaux sont issus de l'association d'une matrice (polymère, céramique, métal...) et d'au moins une charge de taille nanométrique. Ces matériaux sont typiquement constitués d'une phase continue, la matrice polymère, dans laquelle une seconde phase (nanocharge) est dispersée. La dureté de cette deuxième phase peut être inférieure à celle de la matrice, et son effet est d'augmenter la ténacité du matériau. A l'inverse, lorsqu'elle est plus rigide, elle supporte une partie de la charge appliquée et permet d'augmenter les propriétés mécaniques de la matrice ^[66].

II.1. Classification des nanocomposites

La classification des nanocomposites peut être appliquée selon les propriétés de la matrice, dans l'ordre du plus élevé au plus bas de la température d'utilisation. Les matériaux composites à base organique ne peuvent être utilisés que dans un intervalle de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600°C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000°C pour une matrice céramique ^[66].

II.1.1. Les nanocomposites à matrice métallique

Certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique également appelés MMCs ont été développés en raison de la simplicité et de la maîtrise du processus de fabrication et de leur faible coût ^[67].

II.1.2. Les nanocomposites à matrice céramique

Ils sont utilisés dans des applications à haute température telles que les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est particulièrement limitée par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et leur résistance aux chocs thermiques. Pour pallier ces limitations, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution ^[68].

II.1.3. Les nanocomposites à matrice organique

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sans doute les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux procédés de fabrication. Ils sont constitués d'une matrice en matériau polymère dans laquelle la deuxième phase dispersée a des dimensions nanométriques ^[66]. Il est bien connu que les nanocomposites à base de nanocharges de carbone et les nanocomposites à base d'argile sont les plus étudiés et répandus dans le domaine industriel. La petite taille de cette phase conduit à des propriétés uniques. En raison de la taille nanométrique de la phase de renforcement, l'interface est nettement plus élevée que celle des composites conventionnels ^[42].

La **Figure** suivante présente la classification des nanocomposites polymères selon le type de la charge de renfort.

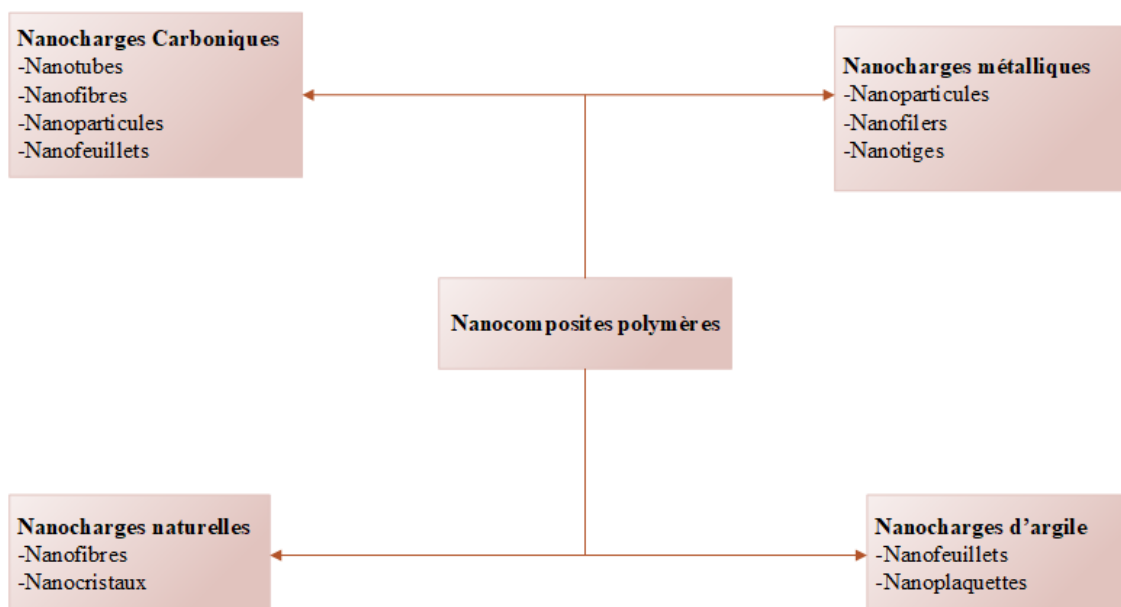


Figure I.8: Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge de renfort.

II.2. Voies d'élaboration des nanocomposites à matrice polymère

Il existe trois principales voies d'élaboration de nanocomposites citées dans la littérature, à savoir la voie fondue le mélange en solution et la voie in situ ^[69].

II.2.1 Intercalation par polymérisation in situ

Le monomère et la charge sont mélangés en présence d'un amorceur radicalaire et provoquent une réaction de polymérisation in situ. La réaction de polymérisation peut aussi être déclenchée par chauffage ou par rayonnement ^[70].

II.2.2. Procédés par voie fondue

Une technique dans laquelle une matrice polymère est mélangée avec un nanorenfort à l'état fondu. Il s'agit d'une méthode bien adaptée pour les polymères thermoplastiques, où les composants sont mélangés par action mécanique, telle que l'extrusion ou le moulage par injection à haute température. Cette méthode présente l'avantage de ne pas utiliser de solvants organiques et d'être compatible avec les procédés industriels ^[67].

II.2.3. Mélange en solution

Cette méthode de préparation consiste à mélanger simultanément le polymère et le matériau de renfort dans un solvant commun ^[71]. L'avantage de cette méthode est que les nanocomposites peuvent être préparés à température ambiante. Il convient très bien aux polymères solubles dans l'eau tels que le poly (alcool vinylique). Elle convient pour la synthèse de revêtements nanocomposites. Cependant, elle est encore peu applicable industriellement en raison de la grande quantité de solvant nécessaire ^[43]. Par contre, le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle utilise parfois des solvants toxiques et elle consiste à perdre l'état dispersé lors de l'évaporation du solvant ^[72].

Cette voie a été conçue comme un élément de comparaison, établissant notamment la relation entre la structure et le parcours de traitement ^[73].

II.3. Propriétés des nanocomposites

II.3.1. Propriétés mécaniques (un renfort amélioré)

La plupart des applications des nanocomposites, actuelles ou ciblées, sont liées au renforcement mécanique des matrices polymères. Par exemple, en ajoutant des particules dures à une matrice « molle », la matrice peut être rendue rigide, et même son élasticité (ou

résistance aux chocs) peut être améliorée [74]. Ces améliorations de performances sont recherchées pour pallier la faible résistance mécanique de certains polymères ainsi que dans le domaine des adhésifs. Si l'une de ces propriétés est augmentée, telle que sa rigidité, dans le cas des matériaux composites, d'autres propriétés, telles que son élasticité, sont généralement compromises. Dans le cas des nanocomposites, il est possible de combiner ces propriétés avec un antagonisme a priori. Les propriétés tribologiques de la matrice peuvent également être modifiées en augmentant sa résistance à l'usure ou ses propriétés de glissement de la matrice [75].

II.3.2. Propriétés de barrière thermique ou de diffusion chimique

Dans le domaine des revêtements, les polymères sont utilisés pour leurs propriétés protectrices. La production de nanocomposites permet de faire varier les propriétés barrières de la matrice en fonction des applications recherchées. Ces barrières peuvent avoir différentes propriétés. Les nanocomposites peuvent agir comme des barrières chimiques pour renforcer la matrice, ce qui peut limiter le phénomène de diffusion à travers la couche de polymère, et même protéger la matrice des substances actives, prolongeant la durée de vie de la couche de protection en polymère [76]. Ce sont ces propriétés barrières qui sont recherchées, comme dans les applications de batteries à hydrogène [77]. Les nanoparticules peuvent également améliorer les propriétés de barrière thermique [78]. Pour certaines applications visant à limiter la propagation des flammes, les nanoparticules agissent comme retardateur dans les matrices organiques. Elle protège également la matrice de la dégradation par la température et contribuent à prolonger la durée de vie du polymère.

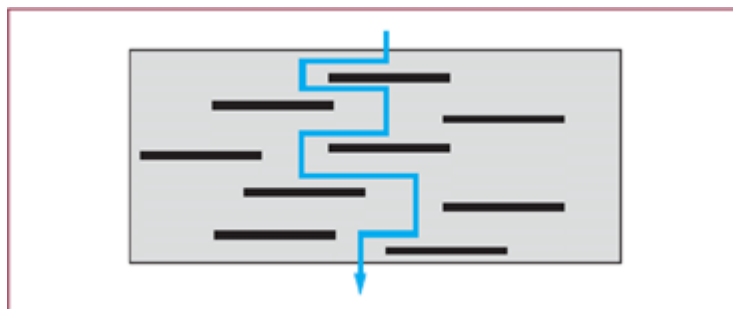


Figure I.9 : Schéma de la tortuosité "Tortuou-spath" ou Effet barrière du trajet suivi par les molécules gazeuses.

II.3.3. Propriétés diélectriques

Par exemple en électronique, l'ajout de particules judicieusement sélectionnées peut modifier les propriétés diélectriques et ajuster la constante diélectrique des polymères en produisant des nanocomposites, pour la conception d'isolants ou de condensateurs. Les propriétés des particules utilisées ont ici une grande influence. De plus, la réponse en fréquence des polymères est modifiée par les nanoparticules utilisées [76].

II.3.4. Propriétés optiques

De nombreux polymères présentent une transparence dans le visible. L'orientation des chaînes peut conduire à la biréfringence et à d'autres propriétés optiques, par exemple. En général, ces propriétés sont plutôt faibles par rapport aux monocristaux [79].

Cependant, en incorporant des nanoparticules aux propriétés optiques souhaitées, en modifiant les propriétés de la matrice, la transparence à la lumière visible et la facilité de mise en forme, les nanocomposites à base de polymères sont de bons candidats pour la production de dispositifs ou de fibres optiques. Plus important encore, les dimensions à l'échelle nanométrique peuvent permettre de nouvelles propriétés liées aux effets quantiques, telles que la fluorescence. Ce matériau peut également présenter des propriétés de barrière optique dans la gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, ou encore des propriétés d'optique non-linéaire par exemple [80].

III.1. Les nanoparticules d'oxydes métalliques

Les nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, CuO, SnO₂, etc.) sont généralement considérées comme des matériaux non toxiques pour l'administration des médicaments et la conservation des aliments. Ces nanoparticules présentent de très bonnes propriétés bactéricides et ont des applications potentielles dans l'emballage et la conservation des aliments. A ce propos divers matériaux d'emballage ont été conçus dont la matrice biopolymère est chargés de nanoparticules de métaux ou d'oxydes métalliques, améliorant ainsi significativement les propriétés biocides ainsi que les propriétés barrières, thermiques et mécaniques des emballages alimentaires [81].

III.2. Les nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé inorganique pulvérulent blanc pratiquement insoluble dans l'eau. Il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et

produits, tels que la céramique, le verre, le ciment, les plastiques, le caoutchouc, les lubrifiants, les peintures, onguents, adhésifs, mastics, pigments, aliments, retardateurs de feu, batteries, ferrites, etc.

De plus, le ZnO est également un semi-conducteur (II-VI) à haute énergie de liaison des excitons. Il permet des transitions d'excitons même à température ambiante, ce qui offre des applications en optoélectronique et en émission laser ^[78].

Cela est dû à sa bande interdite de 3,37 eV à température ambiante et à une énergie d'excitation des liaisons de 60 MeV dans la région Ultraviolette. Par conséquent, les nanoparticules de ZnO sont des bons absorbeurs UV ^[82]. Structurellement, le ZnO cristallise avec une structure wurtzite sans centre de symétrie. Cette propriété combinée au fort couplage électromécanique, conduit à de fortes propriétés piézoélectriques et pyroélectriques d'où l'utilisation de ZnO dans les actionneurs mécaniques et les capteurs piézoélectriques ^[83].

Par conséquent, le ZnO est un matériau semi-conducteur important en raison de ces propriétés physico-chimiques telles que les propriétés électriques, mécaniques, optiques, magnétiques et de détection chimique ^[84]. Dans la nature, le ZnO se trouve dans un minéral appelé zincite. Le ZnO est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans les emballages actifs. Il est souvent utilisé dans les matériaux d'emballage alimentaire comme agent antibactérien, c'est un matériau biocompatible non toxique avec de fortes propriétés bactéricides qui peut prolonger la durée de conservation des aliments ^[81].

À l'échelle nanométrique, il a été démontré que les nanostructures de ZnO possédaient des propriétés catalytiques à cause de leur grande surface et de leur activité catalytique très élevée. Par suite, différentes techniques de synthèse peuvent améliorer ces propriétés, par conséquent diverses méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO ont été développées, telles que la coprécipitation ^[85], la méthode de synthèse chimique en phase vapeur ^[86], la méthode de réaction à l'état solide ^[87] la pulvérisation ^[88], et la méthode de Sol gel. Cependant, la plupart de ces méthodes utilisent des hydroxydes inorganiques comme précurseur ^[86].

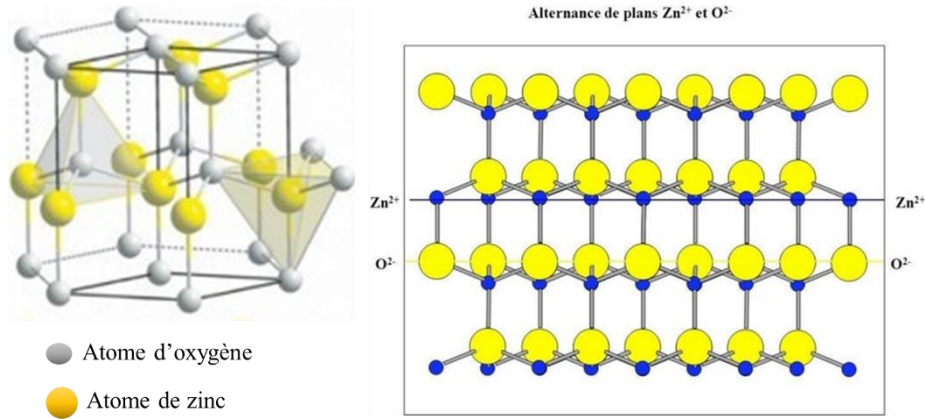


Figure I.10: Structure hexagonale compacte de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO.

III.3. Méthode de synthèse de ZnO

III.3.1. Voies physiques : Approche « Bottom-Down »^[89]

De nombreux travaux ont été publiés sur la synthèse de nanoparticules de ZnO par voie physique. Par exemple, des techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique, par ablation laser sont mentionnées dans la littérature pour préparer des grains de ZnO de taille nanométrique pouvant être utilisés comme couches sensibles de capteurs de gaz.

III.3.1.a. Méthode par évaporation/condensation/oxydation

Des nanohexagones de ZnO cristallisés dans la phase Würtzite ont été préparés par un procédé physique de type évaporation/condensation/oxydation. Le matériau de départ est de la poudre de sulfure de zinc, ZnS. Ce précurseur a été réduit sous l'action du dihydrogène, à 1300°C, soit au-dessus de la température de vaporisation du métal (Zn : bp=911°C). Les vapeurs de zinc ainsi produites sont transportées sous le flux Ar/H₂ vers des régions plus froides où elles peuvent se condenser. Le zinc (Zn : pf = 419,6 °C) déposé sur le substrat sous forme de gouttelettes a ensuite été oxydé en ZnO sous flux de dioxygène. La croissance de ces objets est régie par un mécanisme de type de Vapeur-Liquide-Solide (VLS : limitation de la croissance des cristaux dans le volume des gouttelettes). Le dépôt en phase vapeur est probablement la méthode la plus couramment utilisée pour la synthèse unidimensionnelle de structures^[90].

Des nanoponts et des nanoaiguilles sont synthétisés par cette méthode de synthèse en phase

vapeur. La forme des nano-objets peut être contrôlée par un mélange de poudre contenant ZnO, In₂O₃ et du graphite. Ces nanoobjets ont été synthétisés à 1000°C. Les diamètres de ces nanobâtonnets peut atteindre des longueurs de 200 µm^[91]. D'autres morphologies et d'autres matériaux, des nanodisques de Zn et ZnO, des aiguilles de ZnO ou des nanodisques de SnO ont été synthétisés par cette voie. Les mécanismes sont compliqués par la formation d'intermédiaires à hautes températures. Par conséquent, de nouvelles réactions peuvent se produire et elles doivent être prises en compte dans le bilan des espèces.

III.3.1.b. Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode par CVD est largement utilisée pour la synthèse d'oxydes métalliques nanostructurés. Il est particulièrement adapté aux applications dans le domaine de l'optoélectronique. Elle permet la synthèse d'objets nanostructurés de faible dimension.

Ce qui implique d'abord la vaporisation de composés moléculaires comme l'acétylacétonate de zinc. Les vapeurs de ce composé moléculaire sont délivrées dans un flux d'O₂/N₂ à un substrat chauffé à une température suffisante pour induire la pyrolyse du précurseur et la formation de l'oxyde. De nombreux travaux ont rapporté et discuté les modes de formation et de croissance des nanostructures monocristallines de ZnO. Cette technique conduit à la production de nanobâtonnets de ZnO de très haute pureté. Des variantes à la CVD sont également utilisées telles que la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) ou la LP-CVD (Low Pressure-CVD)^[92].

III.3.2. Voies chimiques : Approche « Bottom-Up »^[93]

Les avantages des méthodes chimiques de type « Bottom-up » une mise en œuvre plus simple, un moindre coût, et offrent une large gamme de paramètres, permettant souvent un bon contrôle morphologique. A travers l'approche chimique, nous détaillerons les paramètres qui, à notre avis, sont les plus pertinents et pertinents. Les plus rencontrés dans la littérature. La méthode chimique la plus connue et la plus couramment utilisée pour obtenir divers oxydes est bien entendu la méthode sol-gel.

III.3.2.a. Méthode par « sol gel »

La méthode « sol-gel »^[94] (abréviation de « solution-gélification ») est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés. La littérature fournit de nombreuses publications couvrant cette approche. Les synthèses par voie sol-gel s'effectue schématiquement selon les étapes suivantes :

1. L'Hydrolyse d'un précurseur moléculaire, généralement un dérivé alkoxo, pour donner des groupements hydroxyles, suivie de la formation de gels polymériques obtenus par polycondensation,
2. Les gels sont séchés pour obtenir des poudres (xérogels) L'oxyde métallique est obtenu par déshydratation à haute température, et la poudre obtenue est une poudre amorphe.
3. L'augmentation de la cristallinité est assurée par un traitement thermique prolongé et peut être contrôlée par DRX. L'acétate de zinc peut également être utilisé comme précurseur dans ce cas.
4. L'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ a été clairement identifié comme intermédiaire de réaction. Anderson et Spanhel ont observé la synthèse de cristallites de ZnO nanostructurées en milieu alcoolique à partir d'acétate de zinc. Une fois les précurseurs introduits, de petits agrégats de ZnO d'un diamètre de 3,5 nm se sont formés. Les particules continuent de croître même lorsqu'elles sont stockées à 0°C. Après 5 jours, les particules ont atteint une taille de 5,5 nm. Ces dimensions sont estimées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction observés sur les diagrammes DRX (par application de la formule de Scherrer-Warren). La lumière visible de ce matériau est fortement dépendante de la taille des particules (commençant à 500 nm pour les particules de 3,5 nm, et allant vers l'énergie la plus basse 560 nm pour les particules de 5,5 nm.

Les travaux dans ce domaine ont montré que la voie sol-gel donne des résultats reproductibles et que lorsque tous les paramètres sont réglés judicieusement (choix du solvant et du ligand), un certain contrôle sur la morphologie est possible. Des nanotiges de ZnO de 100 à 200 nm ou des "fleurs" ^[95] de ZnO peuvent également être synthétisées à l'aide de cette méthode. En plus, l'ajout de tensioactif permet de contrôler efficacement la morphologie des nanoparticules. Ainsi, Ramesh et al ^[96] ont montré que des nanoparticules de ZnO d'un diamètre de 30 nm étaient obtenues en présence d'acétate de zinc et d'un couple ligand diéthanamine/acide oxalique. Le gel obtenu après l'addition de tous les réactifs est séché et chauffé à 80°C pendant 20 heures ce qui donne un xérogel dont les objets peuvent être utilisés dans les cellules solaires lorsqu'il est chauffé à 1000°C. L'acide citrique ou le bromure de décyl triméthyl ammonium peuvent également être utilisés pour aider à la formation d'oxyde de zinc.

Les diols et les amines utilisés comme surfactants jouent un rôle dans la production de matériaux par voie sol-gel.

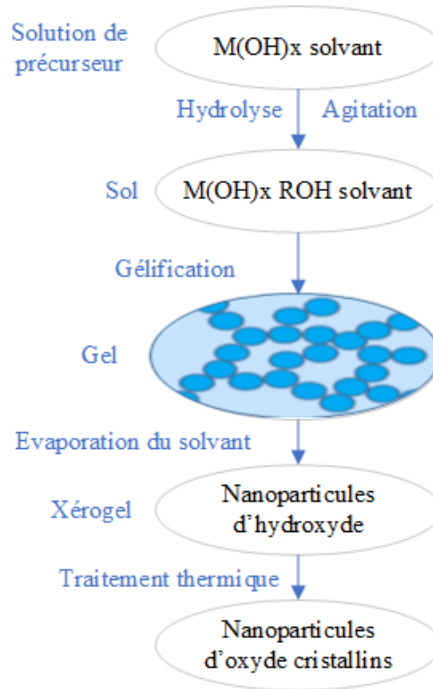
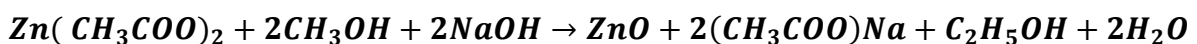


Figure I.11: Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel».

III.3.2.b Méthode par précipitation

Les diols et les amines utilisés comme tensioactifs jouent un rôle dans la production de matériaux sol-gel. De nombreuses publications ont rapporté la synthèse de nanoparticules de ZnO par précipitation, par exemple en ajoutant une solution contenant de l'acétate de zinc et du méthanol comme précurseurs à une solution de soude ^[97].



III.3.2.c Synthèses par voie organométallique

La voie de synthèse organométallique ^[98] implique des précurseurs moléculaires (par exemple, H₂, O₂, H₂O) avec des liaisons métal-carbone qui se décomposent de diverses manières. Cette décomposition implique le clivage des liaisons métal-carbone du précurseur organométallique. Des particules élémentaires se forment alors, appelées « nucleis ». Cette transformation est appelée étape de nucléation. Plus précisément, ce processus peut être homogène ou hétérogène. La nucléation homogène correspond à la condensation spontanée

des atomes métalliques, et est une stabilité inhérente. La nucléation peut être hétérogène ; dans ce cas, des impuretés, des défauts ou encore des sels de métaux nobles ex : ([AgNO₃, K₂PtCl₄]) constituent le point de départ de la croissance des particules ^[99].

Les « nucleis » ainsi formés se dilatent, par un phénomène de croissance, jusqu'à atteindre une taille optimale. Dans ce cas, la croissance peut être décrite par deux mécanismes (ou une combinaison des deux) : l'adsorption atomique sur les noyaux en croissance ou la coalescence des agrégats. Ces deux types de croissance ont été observés par le groupe de F. Fievet ^[100].

Synthétisant des nanoparticules sphériques de ZnO de 10 à 20 nm en milieu polyol. Les étapes de nucléation et de croissances ont suivi d'une étape finale appelée mûrissement d'Ostwald qui permet d'obtenir des particules dont la dispersion en taille diminue avec le temps. Ce vieillissement des particules est un phénomène thermodynamique basé sur le fait que l'énergie interfaciale est élevée.

Par conséquent, le processus impliqué est basé sur trois étapes distinctes, à savoir l'étape de nucléation, l'étape de croissance et une étape finale appelée maturation d'Ostwald ^[101].

III.4. Modification chimique de surface du ZnO :

Les traitements pouvant être effectués sur l'oxyde de zinc comprennent le revêtement de charges minérales par des interactions hydrophobes ou électrostatiques, ou la formation de liaisons covalentes entre les charges et les agents de couplage.

On retrouve dans la littérature différents agents de traitement de surface du ZnO, comme des acides ^[102], des amines, l'octadécanol phosphate, ou encore un agent de type titanate.

La présence de fonctions hydroxyles à la surface du ZnO est souvent utilisées pour le greffage de chaînes spécifiques en surface. Les agents de couplage les plus étudiés sont les alcoxysilanes de formule suivante : R_nSi (OR')_{4-n}. Le groupe R peut être une chaîne alkyle ou une chaîne avec des groupes capables de réagir ultérieurement avec la matrice polymère. Le groupement R' est un groupement hydrolysable.

Le greffage de l'alcoxysilane sur la charge se fait par un mécanisme d'hydrolyse-condensation :

1. La réaction d'hydrolyse conduit à la formation de silanols et s'accompagne d'un dégagement d'alcool R'-OH.

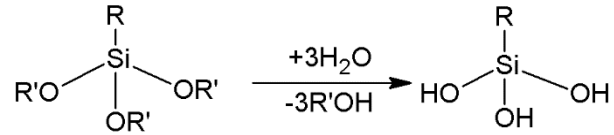


Figure I.12 : formation de silanols par hydrolyse.

2. La condensation des silanols formés avec les fonctions hydroxyles présentes en surface de l'oxyde conduit à la création de liaisons covalentes et au greffage des espèces siliciées sur le ZnO.

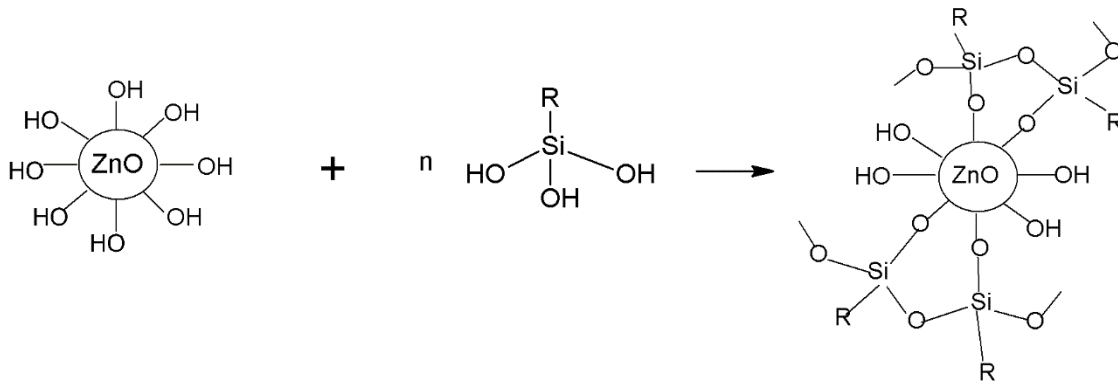


Figure I.13 : La condensation des silanols et greffage sur le ZnO.

III.5. Les différentes structures du ZnO

Combiné avec la méthode de préparation des structures de ZnO, différentes morphologies et propriétés du matériau peuvent être obtenues. Les nanoparticules acquièrent également diverses morphologies : nano-dendrite, nano-poreux, nano-fils, nano-feuilles, nanotubes, tétrapodes, nano-rodes, nano-sphères, ...etc ^[103].

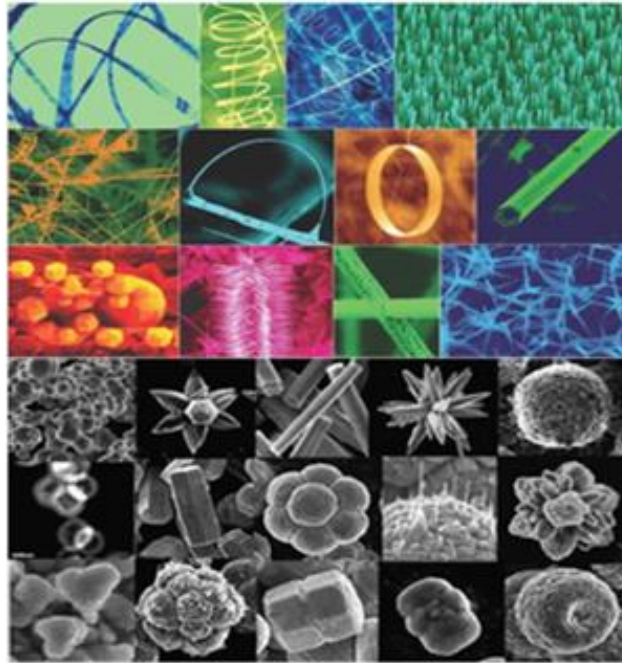


Figure I.14 : Différentes formes de nanostructures de ZnO ^[104]

III.6. Applications des nanoparticules ZnO

Les nanoparticules de ZnO sont largement utilisées dans (les varistances), les conducteurs transparents, les films transparents pour la protection UV et les capteurs chimiques, l'électronique, les émetteurs transparents UV, les dispositifs piézoélectriques, les films invisibles, et les transistors ^[105].

Comme, elles sont largement utilisées dans les applications optoélectroniques.

Les nanoparticules font actuellement l'objet d'études approfondies. Il est nécessaire d'évaluer ses risques et ses avantages. Il convient de mentionner qu'en raison de ses propriétés uniques et de son large éventail d'applications, l'oxyde de zinc a suscité beaucoup d'énergie et de recherches approfondies. L'oxyde de zinc a été utilisé dans les écrans solaires et d'autres domaines plus prometteurs comme l'optique, la mécanique et la médecine. On désigne :

- LED/nano LED/Laser
- COT (oxyde conducteur transparent)
- Nano-générateur d'électricité
- Ferromagnétisme à température ambiante. ^[106]

Ces dernières années, les couches minces de ZnO ont été largement étudiées pour leurs applications potentielles, telles que les guides d'ondes optiques, les supports acousto-

optiques, les surfaces de dispositifs à ondes acoustiques, les capteurs de gaz conducteurs transparents, les électrodes et les fenêtres pour cellules solaires. ^[107]

III.7. L'activité antibactérienne des nanoparticules

III.7.1. L'activité antibactérienne de ZnO

Les nanoparticules bactéricides à large spectre sont des nanoparticules à base de ZnO. Il a été démontré que les nanoparticules de ZnO présentent une large gamme d'activité antimicrobienne contre divers micro-organismes, ce qui dépend largement de la concentration et de la taille des particules sélectionnées ^[108]. De plus, il a été démontré que les nanoparticules de ZnO inhibent la croissance des souches de **Staphylococcus aureus** sensibles à la méthicilline (MSSA), de **Staphylococcus aureus** résistant à la méthicilline (MRSA) et de **Staphylococcus. epidermidis** résistant à la méthicilline (MRSE) ^[105, 106].

L'oxyde de zinc (ZnO) est relativement peu coûteux ^[109] et efficace en fonction de la taille contre une grande variété de bactéries ^[110]. Ceux-ci comprennent des agents pathogènes comme **Klebsiella** (agent de la pneumonie) ^[111], **Listeria monocytogenes**, **Salmonella enteritidis** ^[112], **Streptococcus mutans**, **Lactobacillus** et **E. coli** qui sont moins toxiques pour les cellules humaines. Leur couleur blanche, leur capacité à bloquer les rayons UV et à empêcher la formation de biofilms les rendent adaptés à une utilisation dans les industries du textile et du verre ^[113] comme matériaux de revêtement pour les dispositifs médicaux et autres. . De plus, le traitement au zinc a été approuvé par la FDA et de nos jours, le ZnO peut désormais être utilisé comme additif alimentaire ^[114]. Les nanoparticules de ZnO affectent les cellules bactériennes le long des deux voies (**Figure I.16**), en se liant aux membranes, en perturbant leur potentiel et leur intégrité, et en induisant la production des espèces réactives de l'oxygène (ROS). L'association des NPs aux membranes bactériennes est la première étape cruciale des mécanismes antibactériens du ZnO. Mais, la méthode par laquelle les NPs de ZnO se fixent aux membranes bactériennes n'est pas entièrement comprise et le consensus actuel est l'interaction de la force électrostatique entre ces deux derniers. Une fois ils se sont attachées, des «piqûres» se sont produites dans la membrane en raison de la formation de ROS, qui ont endommagé fatalement la structure pariétale ^[115].

La ROS est liée à la taille des particules, à la surface et à la cristallinité. Les propriétés antimicrobiennes du ZnO augmentent avec l'augmentation de la surface et la diminution

de la taille des particules et de la cristallinité. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV), et donc sensible aux courtes longueurs d'onde ^[116].

Après exposition à la lumière, des paires électron-trou sont générées sur la surface de ZnO. Ces cavités divisent les molécules d'eau et conduisent à la formation de ROS, en particulier OH⁻, H₂O₂ et O₂. Ceci est lié aux propriétés structurales du ZnO, les NPs présentent plus de défauts de surface, conduisent à une cristallinité plus faible et une surface accrue. Ainsi, ces défauts conduisent à une génération plus rapide et plus efficace de ROS lorsqu'ils sont exposés à de courtes longueurs d'onde telles que la lumière ^[117]. Une fois formé, le peroxyde d'hydrogène peut pénétrer dans la cellule procaryote et perturber le métabolisme. De plus, une peroxydation lipidique peut se produire sur la membrane bactérienne, affaiblissant l'intégrité de la membrane et favorisant la lyse cellulaire ^[118].

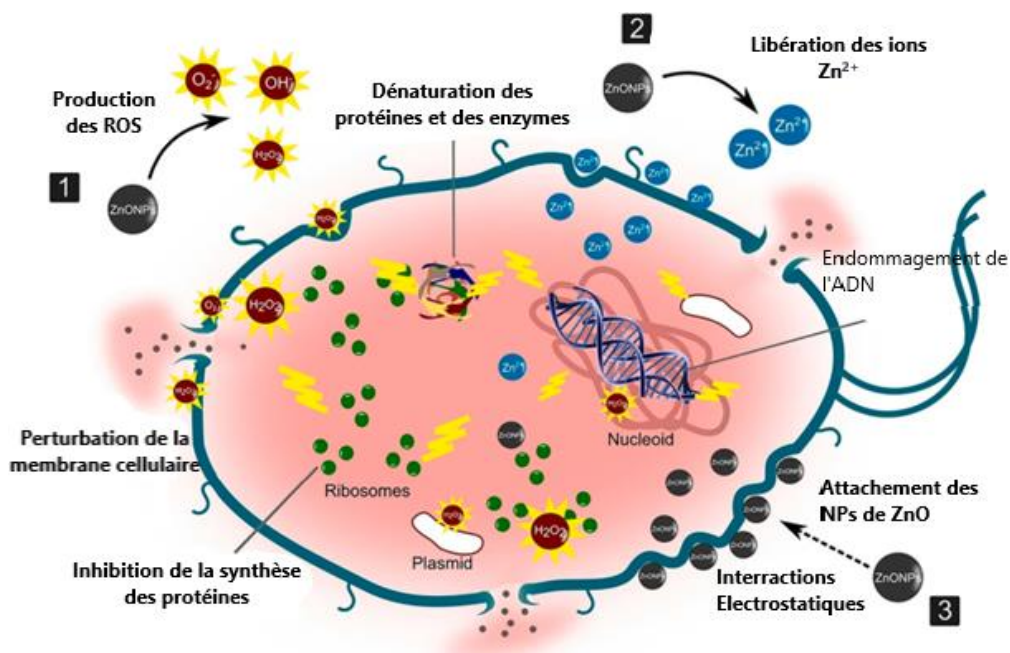


Figure I.16 : Mécanisme d'action des nanoparticules de ZnO.

Références

- [1] Reda Agnaou, *Polymères Supramoléculaires Semi-Cristallins à Base de Polyamides et PMMA.*, Pierre et Marie Curie, **2014**.
- [2] Y.S.N. R. Priyadarshi, B.K., F. Deeba, A. Kulshreshtha, *Polym. Appl.* **2019**, 1325.
- [3] J.M.L. M.J. Fabra, A.L.-R., *Smart Polym. Their Appl* **2014**, 476.
- [4] R. Priyadarshi, S. Roy, T. Ghosh, D. Biswas, J.W. Rhim, *Sustain. Mater. Technol.* **2022**, 32, e00353.
- [5] B.N. Kuznetsov, V.I. Sharypov, S.A. Kuznetsova, V.E. Taraban'ko, N.M. Ivanchenko, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 7051.
- [6] S. Saha, F. Khatun, M. Nahiduzzaman, M.P. Mahmud, M.M. Rahman, S. Yasmin, *Bioresour. Technol. Reports* **2022**, 18, 101021.
- [7] T. Var, Andréa Stanojlovic Davidovic, *Matériaux Biodégradables à Base d ' Amidon Expansé Renforcé de Fibres Naturelles - Application à l ' Emballage Alimentaire*, **2007**.
- [8] H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2006**, 10, 185.
- [9] L. Liu, G. Zou, Q. Zuo, S. Li, Z. Bao, T. Jin, D. Liu, L. Du, *Environ. Technol. Innov.* **2022**, 27, 102487.
- [10] J.D. Gu, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2003**, 52, 69.
- [11] X.L. Wang, K.K. Yang, Y.Z. Wang, *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.* **2003**, 43, 385.
- [12] D. Rutot, P. Dubois, *Chim. Nouv.* **2004**, 66.
- [13] J.M. Julien, *Développement de Polymères et Composites Alvéolaires Bio-Sourcés à Base de Poly (Acide Lactique)*, LILLE 1, **2011**.
- [14] P.D. D. Rutot, *Chim. Nouv.* **2004**, 86, 66.
- [15] R.L. Shogren, W.M. Doane, D. Garlotta, J.W. Lawton, J.L. Willett, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 405.
- [16] S. Grima, *Biodégradation de Matériaux Polymères à Usage Agricole : Etude et Mise*

Au Point d ' Une Nouvelle Méthode de Test , Analyse Des Produits de Dégradation et Impact Environnemental, 2020.

- [17] B. De Wilde, J. Boelens, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 7.
- [18] H.S. Yang, J.S. Yoon, M.N. Kim, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 87, 131.
- [19] M. Bassil, *Muscles Artificiels à Base d ' Hydrogel Électroactif*, Libanaise Ecole Doctorale des sciences de technologie, **2009**.
- [20] H. Razafindralambo, H. Rabetafika, A. Razafindralambo, *Adv. Food Technol. Nutr. Sci. - Open J.* **2016**, 2, 88.
- [21] D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt, *Biosyst. Eng.* **2004**, 88, 131.
- [22] S.S. Zinnat Morsada, Md Milon Hossain, M. Tauhidul Islam, Md. Ahsanul Mobin, *Appl. Mater. Today* **2021**, 25, 101257.
- [23] R.A. Gross, B. Kalra, *Science (80-.)*. **2002**, 297, 803.
- [24] S. Caillol, *synthese et caracterisation de nouveaux copolymeres potentiellement autoassociatifs*, bordeaux, **2002**.
- [25] N.A. Pattanashetti, G.B. Heggannavar, M.Y. Kariduraganavar, *Procedia Manuf.* **2017**, 12, 263.
- [26] D.P. Martin, S.F. Williams, *Biochem. Eng. J.* **2003**, 16, 97.
- [27] A.S. Yoshiharu Doi, *Biopolymers, Polyesters III Applications and Commercial Products.*, Weinheim, (Germany) **2002**.
- [28] Z. Chen, J. Yang, L. Chen, H. Jiao, *Resour. Conserv. Recycl.* **2022**, 178, 106090.
- [29] S. Lefaux, A. Manceau, L. Benguigui, I. Campistron, A. Laguerre, M. Laulier, V. Leignel, G. Tremblin, *Comptes Rendus Chim.* **2004**, 7, 97.
- [30] G. Davis, J.H. Song, *Ind. Crops Prod.* **2006**, 23, 147.
- [31] K. Petersen, P. Væggemose Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M.B. Olsen, N.H. Nilsson, G. Mortensen, *Trends Food Sci. Technol.* **1999**, 10, 52.
- [32] M. Darbasi, G. Askari, H. Kiani, F. Khodaiyan, *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, 104, 303.
- [33] I. Vroman, L. Tighzert, *Materials (Basel)*. **2009**, 2, 307.

- [34] J.K. F. Mark , N.B., C. Overberger , G. Menges, *La Sci. l'ingénierie Des Polymères* **1985**, 220.
- [35] R. Song, M. Murphy, C. Li, K. Ting, C. Soo, Z. Zheng, *Drug Des. Devel. Ther.* **2018**, *12*, 3117.
- [36] D. Huang, K. Valerie, H. Yang, *React. Funct. Polym.* **2022**, *170*, 105147.
- [37] R.N. Oosterbeek, X.C. Zhang, S.M. Best, R.E. Cameron, *Compos. Sci. Technol.* **2022**, *218*, 109194.
- [38] Saliha Chaoui, *Elaboration et Caractérisation de Nanocomposite à Matrice Polymère : Approche Expérimentale*, Ferhat Abbas-Setif, **2008**.
- [39] A. Wawrezinieck, J.-M. Péan, P. Wüthrich, J.-P. Benoit, *Médecine/Sciences* **2008**, *24*, 659.
- [40] B.M. Chakib, *Polymérisation Du Styrène Catalysée Par La Maghnite et Préparation de Nanocomposites Polymères Styreniques / Maghnite*, Ahmed BenBella Oran, **2018**.
- [41] H. Casajus, *Etude de La Polymérisation Enzymatique de La Malolactonates En Présence de Lipases*, Rennes 1, **2017**.
- [42] N. Bosq, *Nanocomposites à Matrice Polymère : Influence de Silices Nanostructurées Sur La Cristallisation , La Transition Vitreuse et Les Propriétés Thermomécaniques*, **2013**.
- [43] F. Chivrac, *Nano-Biocomposites : Systèmes Structurés à Base d'amidon Plastifié et d'argiles*, Strasbourg, **2009**.
- [44] R. Ma, A. Ji, **n.d.**, *50*, 83.
- [45] N. Filipović, M. Stevanović, A. Radulović, V. Pavlović, D. Uskoković, *Compos. Part B Eng.* **2013**, *45*, 1471.
- [46] S. Wachirahuttapong, C. Thongpin, N. Sombatsompop, *Energy Procedia* **2016**, *89*, 198.
- [47] A.Z. Aroguz, H.H. Engin, B.M. Baysal, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 403.
- [48] D. Carteau, K. Vallée-Réhel, I. Linossier, F. Quiniou, R. Davy, C. Compère, M. Delbury, F. Fay, *Prog. Org. Coatings* **2014**, *77*, 485.

- [49] O. Teraube, J.C. Agopian, E. Petit, F. Metz, N. Batisse, K. Charlet, M. Dubois, *J. Fluor. Chem.* **2020**, 238, 109618.
- [50] G.G. d'Ayala, E. Di Pace, P. Laurienzo, D. Pantalena, E. Somma, M.R. Nobile, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 3217.
- [51] M. Le Romancer, M. Gonnet, in *Virus Plasmides d'Archaea Hyperthermophiles Anaérobies Isolées Sources Hydrothermales Océaniques Divers. Génomique Flux Gènes*, **2007**.
- [52] J.H. Park, M. Ye, K. Park, *Molecules* **2005**, 10, 146.
- [53] T.J. Gutiérrez, J.R. Mendieta, R. Ortega-Toro, *Food Hydrocoll.* **2021**, 111.
- [54] L. Avérous, E. Pollet, *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, **2012**.
- [55] S. Ronasi, *Étude d'Élaboration Des Mélanges de Matériaux Bio-Sourcés à Base d' Amidon Plastifié et de Poly (Acide Lactique) et de Leur Compatibilisation*, Lorraine, **2012**.
- [56] M.S. Anders Sodergard, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1123.
- [57] M. Ragoubi, *Contribution à l' Amélioration de La Compatibilité Interfaciale Fibres Naturelles / Matrice Thermoplastique via Un Traitement Sous Décharge Couronne* Mohamed Ragoubi, **2010**.
- [58] S. SolarSKI, P.P. Dubois, **2007**.
- [59] J.H. Chang, Y.U. An, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, 40, 670.
- [60] A. Wang, J. Venezuela, M.S. Dargusch, *Prog. Org. Coatings* **2023**, 174, 107301.
- [61] H. Ikram, A. Al Rashid, M. Koc, *Compos. Part C Open Access* **2023**, 10.
- [62] D. Sharma, D. Saha, B.K. Satapathy, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2021**, 116, 104331.
- [63] A. Arango-gonzález, Ó.J. Lara-guzman, J.S. Escobar, K. Muñoz-, D.A. Rivera, R. Álvarez, D. Salazar-serrano, J.A. Sierra, *J. Mater. Res. Technol.* **2022**.
- [64] X. Wu, S. Bourbigot, K. Li, Y. Zou, *Fire Saf. J.* **2022**, 128, 103543.
- [65] M.H. Haddadi, E. Karamian, H.R. Bakhsheshi-Rad, M. Kasiri-Asgarani, *Ceram. Int.*

2022.

- [66] E. Chabert, *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation*, Lyon, **2002**.
- [67] A. Illaïk, *Synthèse et Caractérisation de Nanocomposites Polymères / Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)*, Blaise Pascal, **2012**.
- [68] X. Devaux, *Nanocomposites à Matrice Céramique. Systèmes Alumine-Métaux de Transition (Fer, Chrome) et Alumine-Alliages Fer-Chrome*, Toulouse 3, **1991**.
- [69] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
- [70] F. Pierrot, *Polymérisation In-Situ En Milieu Fondu et Sous Écoulement Élongationnel Pour l'élaboration de Nouveaux*, Strasbourg, **2018**.
- [71] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1997**, 35, 2289.
- [72] S. Hibon, *Elaboration de Formulations Polyuréthane/Nanocharges Minérales: Influence Des Charges Sur La Synthèse Des Prépolymères*, Lyon, **2006**.
- [73] P. Bordes, *Nano-Biocomposites : Études de Systèmes Structurés à Base de Polyhydroxycarboxylates et Montmorillonites*, Strasbourg, **2007**.
- [74] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, J.C. Niepce, *J. Solid State Chem.* **2002**, 163, 459.
- [75] T. Schneller, S. Halder, R. Waser, C. Pithan, J. Dornseiffer, Y. Shiratori, L. Houben, V. Narayanan, S.B. Majumder, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7953.
- [76] L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, J. Ghanbaja, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1153.
- [77] M.K. Bahl, R.L. Watson, K.J. Irgolic, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 5526.
- [78] F. Gauvin, *Effet Du Nanorenforcement Sur Les Propriétés Physico-Mécaniques et La Durabilité Des PRF Utilisés En Génie Civil*, Sherbrooke (Québec) Canada, **2016**.
- [79] J. Eschbach, *Étude De Nanocomposites Hybrides En Vue D ' Application Dans Les Microsystèmes : De La Synthèse Des Nanoparticules À L ' Élaboration De Films Minces Piézoélectriques .*, Henri Poincaré, Nancy 1, **2009**.
- [80] H. El Ouazzani, *Propriétés Optiques Non Linéaires Du Deuxième et Troisième Ordre de Nouveaux Systèmes Organiques Conjugués de Type Push-Pull*, la Loire, **2012**.

- [81] S. Manel, *Elaboration et Caractérisation Des Films Actifs à Base de Poly(Butylène Adipate Téréphtalate) : Procédés de Mise En Oeuvre*, USTHB.Alger, **2021**.
- [82] M.S. M. Sudha, *IOSR J. Appl. Chem.* **2013**, 3, 45.
- [83] J.L. Konne, G.A. Cooney, J.D. Onubun, J.L. Konne, G.A. Cooney, **2017**, 15.
- [84] et al. Kolekar TV, Y.H., Bandgar SS, *Indian Streams Res.* **2011**, 1, 1.
- [85] R. Kripal, A.K. Gupta, R.K. Srivastava, S.K. Mishra, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, 79, 1605.
- [86] R.R. Bacsa, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, A. Falqui, B. Machado, W.S. Bacsa, P. Chen, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Serp, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 875.
- [87] M.S. Martin-González, M.A. García, I. Lorite, J.L. Costa-Krämer, F. Rubio-Marcos, N. Carmona, J.F. Fernández, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, E31.
- [88] L.Y. Li, Y.H. Cheng, X.G. Luo, H. Liu, G.H. Wen, R.K. Zheng, S.P. Ringer, *Nanotechnology* **2010**, 21.
- [89] A. Azeddine, *Contribution à l'étude Des Propriétés Physiques Des Alliages CaxZn1-XO et CaxZn1-XS Par La Méthode Ab-Initio FP-LMTO.*, Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès-Algérie, **2016**.
- [90] W. Zhang, Y.R.N., T.; Hong, H.; Cai, *Curr. Mol. Med.* **2013**, 13(10), 1633.
- [91] Y.H. Yang, B. Wang, N.S. Xu, G.W. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89.
- [92] S.F. Ingénieure, *l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires*, lausanne, **2003**.
- [93] H. Wang, N. Koshizaki, L. Li, L. Jia, K. Kawaguchi, X. Li, A. Pyatenko, Z. Swiatkowska-Warkocka, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1865.
- [94] Ben Amor, I.; Hemmami, H.; Laouini, S.E.; Mahboub, M.S.; Barhoum,, *Catalysts*. **2022**, 12, 1611.
- [95] H. Wu, Z. Yuan, B. Wang, F. Nie, J. He, X. Wang, L. Liu, *Opt. Mater. (Amst)*. **2021**, 122, 111683.
- [96] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. Mc Cormack, P. O'Brien, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.*

- 2003**, 13, 2586.
- [97] N. Goswami, D.K. Sharma, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2010**, 42, 1675.
- [98] I. Trenque, *Synthèse et Caractérisation d'oxydes Métalliques ZnO Au Bénéfice de Nouvelles Stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR*, Bordeaux 1, **2013**.
- [99] A. Valour, *Synthèse d' Oxyde de Zinc Dopé Azote Sous Formes de Poudre et de Couche Mince : Caractérisation Du Type de Semiconductivité* Arnaud Valour, Bretagne, **2017**.
- [100] F.F. Didier Jézéquel, J.G., Noureddine Jouini, *Mater. Res.* **2011**, 10(1).
- [101] D. Hapiuk, *ZnO Nanostructuré : Étude Expérimentale de l' Auto-Organisation de Nanoparticules et Simulations Numériques Du Dopage Dans Des Phases Expansées* LYON 1, **2013**.
- [102] S. Mallakpour, N. Nouruzi, *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 6400.
- [103] A. Sahai, N. Goswami, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2014**, 58, 130.
- [104] Y. Leprince-Wang, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *J. Cryst. Growth* **2006**, 287, 89.
- [105] R.B.M. Cross, M.M. De Souza, E.M. Sankara Narayanan, *Nanotechnology* **2005**, 16, 2188.
- [106] H.J. Von Bardeleben, N. Jedrecy, J.L. Cantin, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 2006.
- [107] Djahnit Leila, *Etude de l'effet Compatibilisant de l'oxyde de Zinc Dans Le Poly (Méthacrylate de Méthyle), Polyacétal, Poly(Vinyle Phénol) et Dans Le Blend Polyacétal/Poly(Vinyle Phénol) Novolaque*, FERHAT ABBAS - SETIF1, **2020**.
- [108] L. Palanikumar, S.N. Ramasamy, C. Balachandran, *IET Nanobiotechnology* **2014**, 8, 111.
- [109] A.J. Huh, Y.J. Kwon, *J. Control. Release* **2011**, 156, 128.
- [110] Z. Huang, X. Zheng, D. Yan, G. Yin, X. Liao, Y. Kang, Y. Yao, D. Huang, B. Hao, *Langmuir* **2008**, 24, 4140.
- [111] S. Chakraborti, A.K. Mandal, S. Sarwar, P. Singh, R. Chakraborty, P. Chakrabarti, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2014**, 121, 44.

- [112] L.S. Reddy, M.M. Nisha, M. Joice, P.N. Shilpa, *Pharm. Biol.* **2014**, 52, 1388.
- [113] K.M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D.G. Wingett, C. Hanley, A. Punnoose, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 10.
- [114] R. Dastjerdi, M. Montazer, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2010**, 79, 5.
- [115] G. Applerot, J. Lellouche, N. Perkas, Y. Nitzan, A. Gedanken, E. Banin, *RSC Adv.* **2012**, 2, 2314.
- [116] D.M.B. Martin Abkowitz, Sadao Adachi, Mark Auslender, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer**2006**.
- [117] E.E. Hafez, H.S. Hassan, M.F. Elkady, E. Salama, *Int. J. Sci. Technol. Res.* **2014**, 3, 318.
- [118] R. Dadi, R. Dadi, S. De, R. Dadi, *Synthèse de Nanoparticules d ' Oxydes Métalliques et Leur Activité Antibactérienne To Cite This Version : HAL Id : Tel-03119316*, Paris 13, **2021**.

Chapitre II :

Partie Expérimentale

Introduction

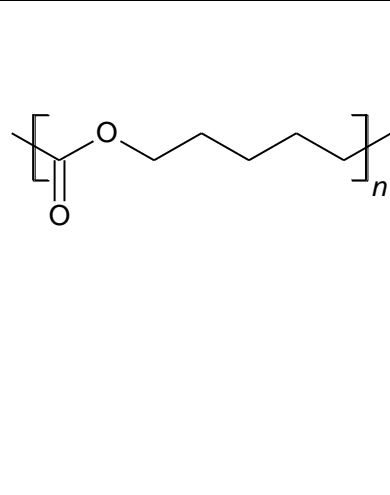
Le but de ce chapitre est de présenter les produits utilisés, les protocoles expérimentaux ainsi que les techniques d'analyses qui ont permis la caractérisation de nos matériaux.

Les matériaux étudiés sont :

- L'oxyde de zinc ZnO synthétisé par la méthode de précipitation et sa modification de surface avec le PEG.
- Les biopolymères Poly (ϵ -caprolactone) (PCL), Poly acide lactique (PLA) et poly (éthylène glycol) (PEG).
- Les nanocomposites à base de PCL avec différents taux en ZnO (1, 2, 4, 5, 10, et 15% en poids)
- Les nanoblends ou nanocomposites ternaires (PCL/PLA/ZnO) préparés avec différents taux en ZnO (5, 10, 15% en poids).
- Les nanocomposites à base de PCL et différents taux de ZnO modifié par PEG (2, 4, 6% en poids).

Le poly (ϵ -caprolactone) (PCL) utilisé dans cette étude est commercialisé par Sigma-Aldrich. Ce produit est sous forme de granulé est référencé sous la dénomination commerciale PCL440744. Les principales caractéristiques, données par le fournisseur, sont regroupées dans le **tableau II.1**.

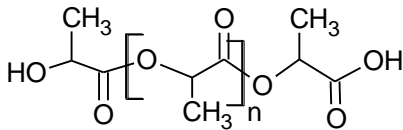
Tableau II.1 : Caractéristiques du poly (ϵ -caprolactone) PCL.

Caractéristiques	Valeurs	
Formule linéaire	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n\text{CH}_3$	
Masse molaire moyenne (Mn) (g/mole)	70 000-90 000	
Température de transition vitreuse (Tg) (°C)	-60	
Point de fusion (°C)	60	
Densité massique g/ml à 25 °C	1.145	

Le poly (acide lactique) (PLA) est commercialisé par la société Nature Works LLC. Ce produit sous forme de granulé est référencé sous la dénomination commerciale PLA 7001D.

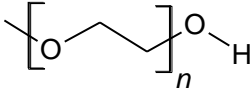
Les principales caractéristiques, données par le fournisseur, sont regroupées dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 : Caractéristiques du poly acide lactique PLA 7001D.

Caractéristiques	Valeurs	
Formule linéaire	$(C_3H_4O_2)_n$	
Masse molaire moyenne (Mn) (g/mole)	13000	
Température de transition vitreuse (Tg) (°C)	60	
Point de fusion (°C)	154	
Densité massique g /ml à 25 °C	1.25	

Le poly (éthylène glycol) (PEG) utilisé comme agent de couplage (surfactant) commercialisé par Tokyo Chemical industry sa masse de 400 g/mole ses caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau II.3**

Tableau II.3: Caractéristique du poly (éthylène glycol) PEG 400.

Caractéristiques	Valeur	
Formule linéaire	$H(OCH_2CH_2)_n OH$	
Masse molaire moyenne (Mn) (g/mole)	400	
PH	4.5-7.5	
Point de fusion (°C)	4-8	
Densité massique g/ml à 25 °C	1.126	

Le principal réactif dans la synthèse de l'oxyde de zinc est l'acétate de zinc dihydraté $Zn(CH_3CO_2 \cdot 2H_2O)$ de masse molaire 219.51g/mole.

Le dichlorométhane 99.5% (DCM), le méthanol 99.9%, l'éthanol 99.8% l'hydroxyde de sodium NaOH (sigma Aldrich) ont été utilisés sans purification préalable.

II.2. Méthodes

II.2.1. Synthèse des nanoparticules de ZnO

La procédure est initiée par la préparation des solutions aqueuses de 1M d'acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$ et 2M de méthanol CH_3OH (Sigma-Aldrich, pureté 99.9%). Ces solutions sont ensuite mélangées dans un bécher et agitées pendant 30 minutes sous température ambiante, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

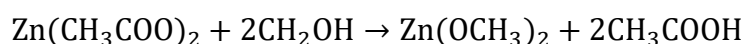
Après, on prépare une solution aqueuse de 1M de l'hydroxyde de sodium NaOH et on lui ajoute goutte à goutte au mélange préparé précédemment. On laisse ce mélange sous faible agitation magnétique pendant 12 heures, afin d'obtenir un précipité blanc (nanoparticules de ZnO). Les nanoparticules de ZnO sont collectées, minutieusement rincés (avec de l'eau pure après l'éthanol absolu) et ensuite séchés à 100 C° pendant 24 heures pour éliminer l'humidité ^[1].

Le recuit des nanoparticules de ZnO aide à éliminer toutes impuretés (par exemple les carbonates etc.) et assure la formation d'une pure et stable phase de ZnO sans modifier la structure cristalline. Enfin la poudre obtenue a été calcinée à différentes températures : 100, 200, 300 et 400° C.

II.2.2. Processus et mécanisme de synthèse :

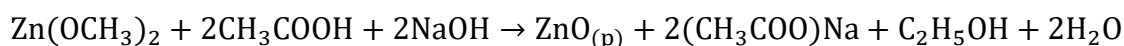
Etape1 :

Dans la première étape, l'acétate de zinc réagit avec le méthanol pour former l'alcoolate de zinc.



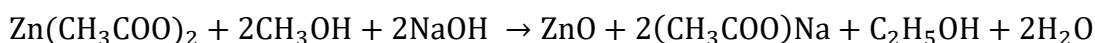
Etape2 :

Dans la deuxième étape, l'addition de l'hydroxyde de sodium augmente la réduction de l'alcoolate de zinc afin d'obtenir un précipité de ZnO.



La réduction de l'alcoolate de zinc est suivie par une condensation qui forme un précipité de ZnO. Les résidus d'acétate de sodium et l'éthanol sont éliminés et les nanoparticules sont collectées.

Ainsi, la réaction chimique de la formation des nanoparticules de ZnO, peut être écrite par la somme de l'étape 1 et l'étape 2 ^[1].



II.2.3 Traitement de surface des nanoparticules de ZnO :

La modification de surface des nanoparticules de ZnO est réalisée avec du PEG 400. Dans cet objectif, la poudre ZnO est séchée à 70°C pendant 24 heures pour éliminer toute quantité d'eau absorbée. Ensuite, 0.1 g de ZnO séchées est ajouté dans 10 ml d'eau distillée et mis sous agitation à une température ambiante pendant 30 minutes, par la suite, la suspension obtenue est mise sous ultrasons à 100W pendant 30 minutes. D'autre part 0.1g de PEG est dispersé dans 10 ml d'eau distillée et agité pendant 30 minutes, suivi par ultrason pendant 30 minutes. La solution de PEG et la suspension de ZnO sont mélangées et mises sous ultrasons pendant 2 heures. Enfin, le mélange dispersé est centrifugé et ensuite décanté. La poudre ZnO-PEG est séchée à une température ambiante pendant 24 heures [2].

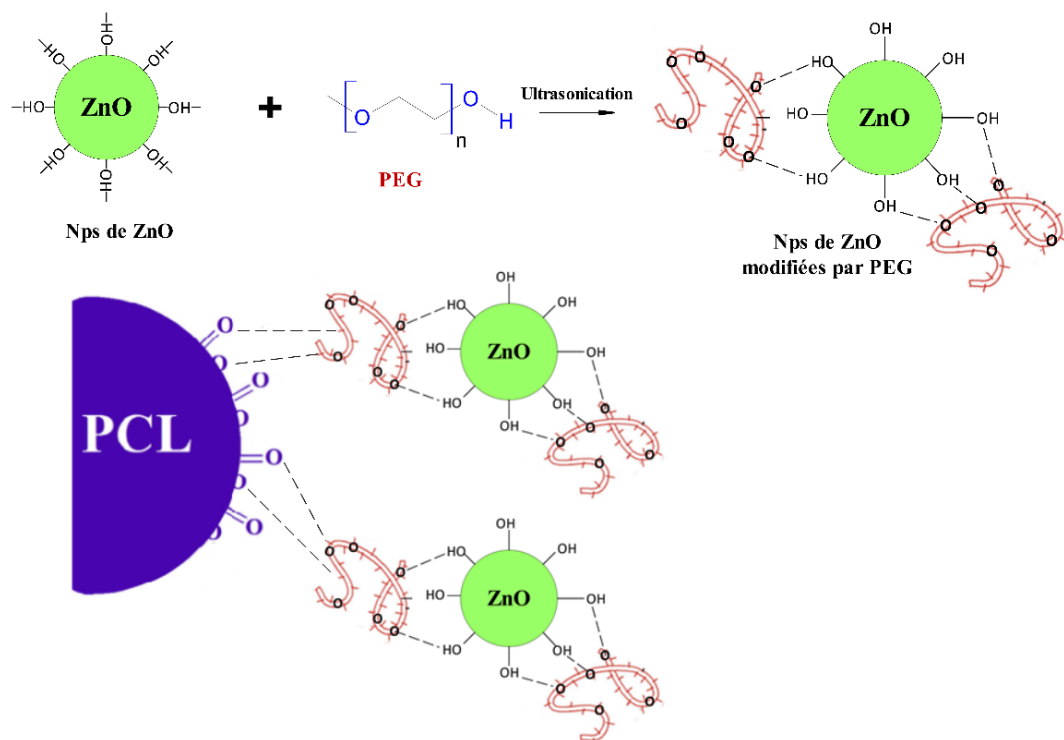


Figure II.1: Modification de la surface des NPs de ZnO par PEG.

II.2.4. Elaboration des nanocomposites et nanoblends

II.2.4.1. Les nanocomposites à base de PCL et NPs de ZnO

Les nanocomposites Poly (ϵ -caprolactone /ZnO) (PCL/ZnO), à différents taux en ZnO non modifiée (1,2,4,5,10, et 15% en poids), ont été préparés via la méthode du mélange en solution en utilisant le Dichlorométhane DCM comme solvant.

Dans deux béchers, on prépare une solution (1) du (PCL) et une suspension (2) de ZnO non modifié avec des volumes appropriés de DCM.

Après 24h d'agitation, on rajoute la solution (PCL/DCM) à la suspension (ZnO/DCM) et on laisse le mélange sous agitation pendant 24h ^[3]. On étale la solution obtenue sous forme d'un film dans une boîte à pétri en verre de diamètre 8 cm, le film obtenu est séché à l'air libre pendant 24h. Le **Tableau II.4** regroupe les conditions de préparation des différents matériaux en solution.

Tableau II.4: Les conditions de préparation des différents matériaux PCL/ZnO en solution.

Matériaux	PCL (Réf)	PCL 1%	PCL 2%	PCL 4%	PCL 5%	PCL 10%	PCL 15%
PCL (g)	0,1	0,099	0,098	0,095	0,095	0,09	0,085
ZnO (g)	-	0,001	0,002	0,005	0,005	0,01	0,015
DCM (ml)	15	15	15	15	15	15	15

II.2.4.2. Les nanoblends ou nanocomposites ternaires PCL/PLA/ZnO

Le procédé du mélange en solution de mise en œuvre des systèmes ternaires a nécessité trois étapes, La première étape consiste à préparer une solution des deux biopolymères PCL/PLA et une suspension de NPs de ZnO non modifié. La deuxième étape correspond au mélange des deux solutions. Enfin la troisième étape est la mise en forme des "nanoblends" par étalement des solutions sous forme de films dans les boîtes à pétri en verre d'un diamètre de 8cm.

Les films obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24h ^[4].

Le **Tableau II.5** regroupe les conditions opératoires de préparation des nanoblends.

Tableau II.5: Les conditions opératoires de préparation des systèmes PCL/PLA/ZnO.

Systeme	PCL	PLA	ZnO	DCM	Temps (h)
PCL/PLA/ZnO 50/50/5%	0.0475	0.0475	0.005	15	24
PCL/PLA/ZnO 50/50/10%	0.045	0.045	0.01	15	24
PCL/PLA/ZnO 50/50/15%	0.0425	0.0425	0.015	15	24

II.2.4.3. Les nanocomposites à base de PCL et ZnO modifié par PEG

Les nanocomposites à base de PCL et des différentes concentrations de NPs de ZnO modifiées par PEG (2, 4, 6%) sont préparés dans le DCM. Par exemple, une faible concentration (2%) de NPs de ZnO-PEG soigneusement pesée est mise sous ultrasons pendant 15 minutes afin de bien se disperser dans le solvant ^[5]. Enfin, elle est ajoutée à une solution de 0.1 g de PCL dans 10 ml de DCM. Le mélange est agité avec un agitateur magnétique pendant 24 heures afin d'assurer un mélange homogène, et ensuite mis sous ultrason pendant 15 minutes.

Pour la préparation des films nanocomposites, 10 ml du mélange est versé dans des boîtes à pétrie en verre d'un diamètre de 8cm, et laissés pendant 24h sous une hotte pour évaporer le solvant. Les autres films sont préparés de la même façon avec les autres concentrations de NPs de ZnO modifiées (4, et 6%). Le **Tableau II.6** regroupe les conditions opératoires de préparation des nanocomposites PCL/ZnO-PEG.

Tableau II.6: Préparation des nanocomposites PCL/ZnO-PEG.

Matériaux	PCL (Réf.)	PCL 2%	PCL 4%	PCL 6%
PCL (g)	0.1	0.098	0.096	0.094
ZnO (g)	-	0.002	0.004	0.006
DCM (ml)	15	15	15	15

II.3. Caractérisation des NPs de ZnO, ZnO-PEG, et les films nanocomposites binaires et ternaires

II.3.1. Par Spectroscopie Infrarouge IRTF/ATR

L'analyse FTIR a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer Spectrum two doté d'un système ATR, les spectres IRTF/ATR ont été enregistrés à la température ambiante avec une accumulation de 60 scans réalisés et une résolution spectrale de 2 cm^{-1} dans la gamme de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide de logiciel Origin Pro8.

II.3.2. Par Spectrométrie UV-visible

Le but de cette analyse est de déterminer l'énergie de la bande interdite des nanoparticules synthétisées, ce qui permet un accès qualitatif pour voir la nature des liaisons présentes dans l'échantillon et un accès quantitatif pour déterminer la concentration des espèces qui absorbent dans la gamme comprise entre 200 et 800 nm, la concentration soit 0.01 mol/L en utilisant un appareil de marque Optizen 2120 UV. Le spectrophotomètre UV visible a été utilisé aussi pour déterminer l'absorption des NPs de ZnO, NCs de PCL/ZnO et PCL/ZnO-PEG.

II.3.3. La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie permettant la caractérisation des propriétés optiques du matériau étudié. Dans le cas d'un semi-conducteur, on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'un laser avec une énergie supérieure à celle du gap et passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créés se recombinent avec émission de photons. La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison. Cette étude nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuels défauts à sa surface.

Le substrat est placé dans un cryostat sous vide poussé et à basse température. La source d'excitation envoie un faisceau lumineux focalisé sur l'échantillon. Après désexcitation, le matériau émet des photons qu'on fait diffracter vers un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde par longueur d'onde et qui renvoie le faisceau vers un détecteur qui le transforme en signal électrique. Ainsi on trace le spectre d'émission de l'échantillon. L'échantillon émet à l'énergie du gap du matériau utilisé, dans le cas de présence d'impuretés

à la surface ceci sera visible au niveau du spectre car il y aura une émission à une énergie différente.

II.3.4. Test photocatalytique

Nous nous intéressons dans cette partie à la photocatalyse en utilisant un colorant le bleu Trypan (TB) qui est un composé organique azoïque anionique. Il est aussi connu sous le nom de bleu diamine et de bleu Niagara. Il existe sous forme pulvérulente.

Dans cette étude nous allons utiliser une source d'irradiation naturelle (solaire). Le rayonnement solaire reçu sur la terre est un rayonnement électromagnétique composé essentiellement : d'ultraviolet (UV) [200–400nm], de visible (vis) [400–800nm] et d'infrarouge (IR) [800–1400nm].

Un test expérimental a été réalisé à la température ambiante (°C) en fin du mois de juin en 3 jours et les mesures ont été enregistrées de 10h00 à 12h00.

Tout d'abord, une solution mère de bleu de Trypan (TB) à une concentration de (0.015 g/l) a été préparée. Ensuite, 0.04 g de NPs ZnO sont dispersées dans 100 ml de cette solution, ce qui correspond à une concentration de 0,4 g/l. La suspension obtenue de (TB, NPs) est placée dans l'obscurité pendant 30 *minutes* pour assurer l'équilibre d'adsorption / désorption. Après l'équilibre (t=0min), la suspension (TB, NPs) a été exposé sous irradiation solaire de 10h00 à 12h00 sous agitation.

Pendant l'irradiation, 4 ml de suspension sont prélevés régulièrement toutes les 10 minutes à l'aide d'une seringue jetable et centrifugés pour séparer les deux phases (TB, NPs).

Finalement, l'absorbance de la solution extraite est mesurée par un spectrophotomètre d'absorption UV-vis dans la gamme de [200–800 nm].

Dans un deuxième temps, on partage la solution mère du colorant sur 4 tubes et on les expose à la lampe UV (254 nm) pendant 0, 4, 8 heures. On fait mesurer l'absorbance de la solution dans chaque tube par un spectrophotomètre d'absorption UV-vis dans la gamme de [200– 800 nm]. On fait la même expérience mais avec la présence des NPs ZnO dans les tubes des solutions de colorant, et on mesure l'absorbance.

II.3.5. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les caractérisations structurales des charges ainsi que des nanocomposites binaires ou ternaires par la technique de diffraction des rayons X ont été menées à l'aide d'un

diffractomètre avancé Bruker D8 avec une source Cu-K α $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ à un voltage de 40 KV et un courant d'intensité 40 mA sur la gamme de 10° à 80° (2θ). Les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre pour la nanocharge et sous forme de films pour les nanocomposites binaires et ternaires.

II.3.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée afin d'évaluer la stabilité thermique des nanocomposites élaborés et les comparer à celles de la matrice vierge. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un instrument 822e Mettler Toledo. Des échantillons de 5 à 10 mg de films préparés ont été chauffés à partir de la température ambiante jusqu'à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de chauffage de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.

II.3.7. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC

Le comportement thermique des nanocomposites binaires et ternaires, la matrice vierge la nanocharge ZnO et ZnO-PEG ont été étudié par analyse calorimétrique à balayage (DSC) sur une plage de température -80 et 200°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilisant le calorimètre à balayage Perking Elmer DSC 8500 Differencia avec Hyper DSC.

Les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et enthalpies de fusion (ΔH_f) ont été déterminées sous atmosphère d'azote,

II.3.8. Microscopie électronique à balayage MEB

La surface de la microstructure des échantillons (films) de section transversale fracturée à l'azote liquide a été examinée à l'aide de deux équipements : Philips Modelo XL30 avec filament de tungstène ainsi que Hitachi SU8000 Scanning Electron Microscope.

II.3.9. Cinétique de dégradation

Afin d'estimer qualitativement la cinétique de décomposition des nanocomposites PCL/ZnO-PEG, les données ATG ont été exploitées en utilisant la méthode d'ajustement du modèle de Coats-Redfern ^[6].

La cinétique peut être décrite en termes de taux de conversion comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{Eq.1})$$

Alors que $dT/dt = 10^\circ/min$ est la vitesse de chauffage dans cette étude, A est le facteur pré-exponentiel, E est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz, T est la température absolue et f(x) est le model cinétique La conversion est donnée par :

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (\text{Eq.2})$$

Où m_i est la masse initiale de l'échantillon, m_f est la masse finale et m_t est la masse au temps t.

La forme intégrale du modèle de réaction $g(\alpha)$ est définie par

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_i}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{Eq.3})$$

Les expressions algébriques de $g(x)$ les plus fréquemment utilisées sont répertoriées dans le **Tableau II.7** [7].

L'équation de Coats Redfern relie le triplet cinétique $g(x)$ E et A aux données expérimentales comme suit :

$$\ln \frac{g(x)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq.4})$$

L'énergie d'activation E pourrait être obtenue à partir de la pente de la droite $\ln \frac{g(x)}{T^2}$ vs $\frac{1}{T}$ et le facteur pré-exponentiel A à partir de l'interception.

Tableau II.7 : Expressions intégrales pour les modèles de réaction théoriques.

Description de la loi sur les taux	Expression algébrique de $g(\alpha)$
Modèles de nucléation	
Loi de puissance P2	α^2
Loi de puissance P3	α^3
Loi de puissance P4	α^4
Avrami-Erofeev A3/2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$
Avrami-Erofeev A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$
Avrami-Erofeev A3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}}$
Avrami-Erofeev A4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}}$
Modèles de diffusion	
1-D diffusion D1	α^2
2-D diffusion D2	$((1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)) + \alpha$
3-D diffusion-Jander D3	$\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2$

4-D diffusion Ginstling-Brounshtein D4	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
Modèles d'ordre de réaction	
Zero-order F0	α
First-order F1	$-\ln(1-\alpha)$
Second-order F2	$\frac{1}{1-\alpha} - 1$
Third-order F3	$\frac{1}{2}[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

II.3.10. Essais de traction

Pour étudier les propriétés mécaniques des nanocomposites binaires et ternaires des essais de traction ont été effectués sur Instron dynamometer modèle 33366 accordé à un ASTM D3379-75 à 23°C avec une vitesse de traverse de 10 mm/min.

Les dimensions des éprouvettes étaient de 35×10×0,08 mm³. Les valeurs moyennes ont été déterminés à partir de tester trois éprouvettes de chaque échantillon.

II.3.11. Conductivité Electrique

Pour étudier les propriétés électriques des nanocomposites binaires et ternaires une analyse de conductivité a été effectuée en utilisant un appareil Lazer Comp FO×50 de TA instruments les tests ont été effectués conformément à la norme ASTM E1530 en utilisant des échantillons cylindriques de 50 mm de diamètre et de 13,5 mm d'épaisseur.

II.3.12. Evaluation de l'activité antibactérienne

II.3.12.a. L'étude de l'activité antibactérienne des NPs de ZnO et ZnO-PEG

Cette étude est basée sur la méthode de diffusion sur gélose (méthode de diffusion en puits). C'est la technique de base utilisée pour étudier la capacité d'une substance à exercer un effet antimicrobien, elle est aussi appelée : la technique de dilution en gélose pour la détermination des extraits actifs. Des boîtes Pétri contenant du milieu Mueller Hinton agar (pour les bactéries) sontensemencées aseptiquement par une suspension de 10⁶ cellules/mL qui provient d'une culture jeune de bactéries respectivement. L'ensemencement se fait par écouvillonnage. Après le séchage des boîtes, la gélose est perforée au centre à l'aide de la partie supérieure d'une pipette Pasteur. Les cavités ainsi formées sont remplies par les solutions aqueuses préparés :1 : NPs de ZnO + Eau distillée et 2 : NPs de ZnO-PEG+ Eau distillée, à différentes concentrations 0.25M, 0.5M, 0.75M, 1M et 1,5M et un volume de 40

µL par puits Les tests ont été effectués sur la souche : le *Staphylococcus aureus* ATC 25923 (Gram-positive),

Les boîtes sont mises à incubées dans une étuve à 37°C pendant 24h. L'action inhibitrice se manifeste par la formation d'une auréole autour des puits. La lecture des résultats s'effectue par mesure des diamètres des zones d'inhibitions. Un produit est considéré actif, si le diamètre de la zone d'inhibition est supérieur à 8 mm [8].

II.3.12.b. L'étude de l'activité antibactérienne des nanocomposites PCL/ZnO-PEG

L'étude de l'activité antibactérienne des nanocomposites PCL/ZnO-PEG 1% contre quatre souches pathogènes, à savoir : le *Staphylococcus aureus* ATCC 25923(Gram-positive), l'*Escherichia Coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352 et le *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853(Gram-négative).

Cette étude a été menée quantitativement par dénombrement bactérien basé sur la méthode ISO 20743 et ceci par dénombrement sur boîte et par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 600 nm. Des films de 100 mg de chaque échantillon à tester ont d'abord été stérilisé par autoclavage puis introduits dans des tubes à essai contenant 9 ml du milieu LB (Luria-Bertani : composition en annexe) tamponnée peptone, pH=7. Par la suite, les tubes ont été inoculés avec 1ml de chaque bactérie.

Tous les échantillons ont été incubés dans un agitateur oscillant (150rpm) à 37°C pendant 24h.

Ensuite, 0,1 ml d'aliquote de chaque tube a été ensemencé dans des boîtes Pétri de BHI et incubé pendant 24 h à 37°C [9].

Après 24 h à 37°C d'incubation, le dénombrement des colonies a été effectué. Des témoins T₀ d'échantillons avant incubation ont été ensemencés sur boîtes pétri, d'autre part la concentration bactérienne a été évalués par spectrophotométrie afin d'étudier le développement microbien dans le temps.

Le calcul de la concentration cellulaire a été effectué sur la moyenne de résultats de dénombrement obtenu à partir de trois expériences répétées dans les mêmes conditions, en utilisant l'équation suivante :

$$\mu = \frac{n \times k}{v}$$

Où :

n : nombre de cellules comptées.

V : volume de comptage (mL).

K : facteur de dilution.

III.3.13. Tests de biodégradation en milieu solide

Parmi les tests de biodégradation, nous avons étudié la biodégradabilité des échantillons du PCL pure et de ses nanocomposites dans un milieu solide : (sol forestier + compost). La méthode suivie est par enfouissement ^[10], le sol forestier a été prélevé en forêt (Oum edrouaa-Chlef), dans la couche supérieure du sol, à 5 cm de profondeur, Le compost est mature « âgés d'environ 4 mois » constitué de résidus végétaux et d'autres matières organiques « déchets d'un poulailler » la température du mélange est comprise entre 40 et 60 °C, le pH=7.5 et le taux d'humidité entre 40 et 60%.

Des films du PCL pure et des nanocomposites PCL/ZnO-PEG (2, 4, 6%) sont découpés en rectangles (1× 2) cm² environ, pesés avec précision puis introduits verticalement à une profondeur de 5cm dans un pot rempli du mélange sol-compost percé sur les faces latérales pour permettre une aération du système. La biodégradation des films est suivie chaque semaine sur une durée de 8 semaines. A la fin de chaque période, ces échantillons sont récupérés, lavés avec l'eau distillée, séchés dans l'étuve à une température de 60 °C pendant 4h puis pesés.

Références

- [1] A. Sahai, N. Goswami, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2014**, 58, 130.
- [2] S. Mallakpour, N. Nouruzi, *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 6400.
- [3] Djahnit Leila, *Etude de l'effet Compatibilisant de l'oxyde de Zinc Dans Le Poly (Méthacrylate de Méthyle), Polyacétal, Poly(Vinyle Phénol) et Dans Le Blend Polyacétal/Poly(Vinyle Phénol) Novolaque*, FERHAT ABBAS - SETIF1, **2020**.
- [4] K. Souad, *Elaboration et Caractérisations de Nanoblends à Base de Polyolefines*, Université de Sciences et Technologies Houari Boumedien Bab Ezzouar-Alger., **2021**.
- [5] Mallakpour, S., A. Abdolmaleki, and S.E. Moosavi, *Polym. Technol. Eng.* **2015**, 54(14), 1448.
- [6] A. Khawam, D.R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17315.
- [7] Y. Márquez, L. Franco, J. Puiggali, *Thermochim. Acta* **2012**, 550, 65.
- [8] C. Baskaran, V.R. bai, S. Velu, K. Kumaran, *Asian Pacific J. Trop. Dis.* **2012**, 2, S658.
- [9] B. Fayçale, *Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métalliques Pour Elaboration de Nanobiocomposites-Application*, Université de Sciences et Technologies Houari Boumedien Bab Ezzouar-Alger., **2016**.
- [10] S. Grima, *Biodégradation de Matériaux Polymères à Usage Agricole : Etude et Mise Au Point d ' Une Nouvelle Méthode de Test , Analyse Des Produits de Dégradation et Impact Environnemental*, TOULOUSE, **2020**.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation physico-chimique des NPs de ZnO

III.1.1. Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.1.1.1. ZnO pur

Nous avons réalisé une analyse par spectroscopie FTIR afin d'établir la présence ou l'absence des différents modes vibrationnels présents dans les NPs de ZnO, et pour sonder l'effet de calcination sur ces derniers. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide du logiciel Origin Pro8.

La **Figure III.1** illustre les spectres FTIR de ZnO calciné à différentes températures 100, 200,300 et 400 C°.

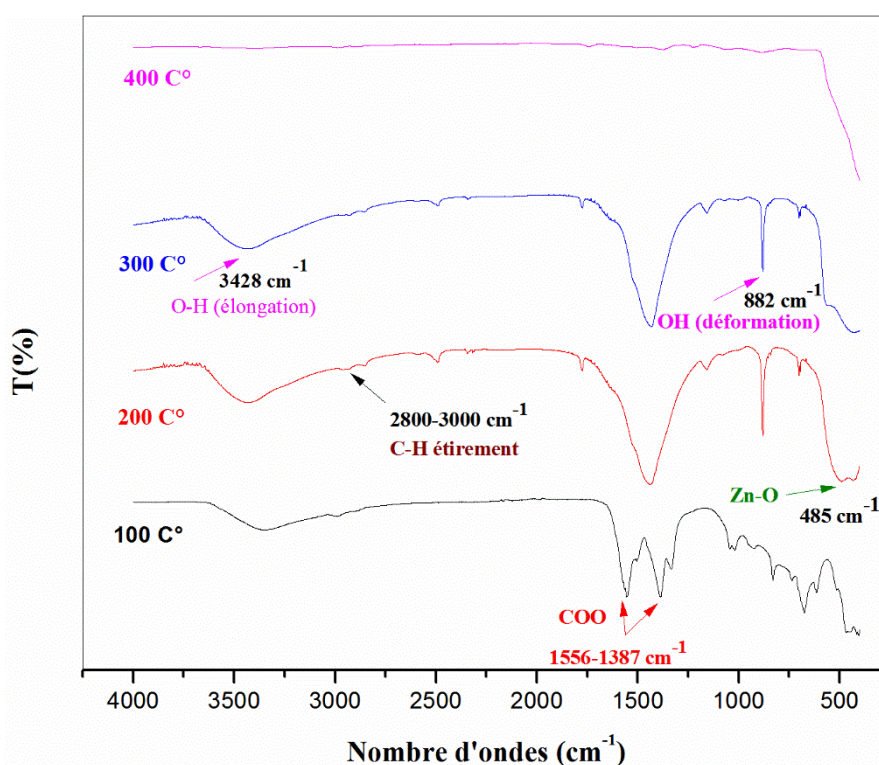


Figure III.1: Spectres FTIR de ZnO calciné à 100,200, 300 et 400 C°.

On remarque une large bande entre 3100 et 3650 cm^{-1} présentant les modes de vibration d'élongation du groupement hydroxyle O-H. Aussi le mode de déformation de la liaison O-H apparaît à 882 cm^{-1} [1]. Ces bandes diminuent en augmentant la température de calcination jusqu'à leur disparition, pour l'échantillon calciné à 400°C. La présence de ces bandes larges et intenses suggère que malgré le chauffage et le séchage des échantillons, l'humidité n'a pas pu être complètement éliminée. Par conséquent, le recuit (calcination) est requis non

seulement pour éliminer les carbonates mais aussi pour évaporer l'eau adsorbée au sein des NPs de ZnO ^[2] (Le Zn forme une liaison dative covalente avec la molécule de H₂O).

On constate la présence des vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupements alcane entre 2800 et 3000 cm⁻¹. Ainsi les vibrations symétriques et asymétriques des groupements COO (carbonate) dans la plage 1556 et 1387cm⁻¹. Ceci est plus prononcé pour les échantillons calcinés à basse température. et qui diminue en intensité jusqu'à leur disparition complète pour l'échantillon calciné à 400°C ^[3].

Les pics entre 400 et 500 cm⁻¹ représentent le mode d'élongation et vibration de la liaison Zn-O, ce qui confirme la formation de ZnO ^[1].

Le spectre FTIR des échantillons calcinés révèle que la teneur en H₂O et carbonate est complètement éliminée de l'échantillon calciné à 400°C. Il est évident à partir des données FTIR que le mode vibrationnelle Zn-O peut être observé plus clairement pour les particules calcinées à haute température, contrairement aux particules calcinées à basse température.

III.1.1.2. ZnO traité au PEG

Pour le traitement de surface de ZnO Notre choix a été porté sur l'échantillon calciné à 400°C vu sa pureté et la taille des nanoparticules assez faible.

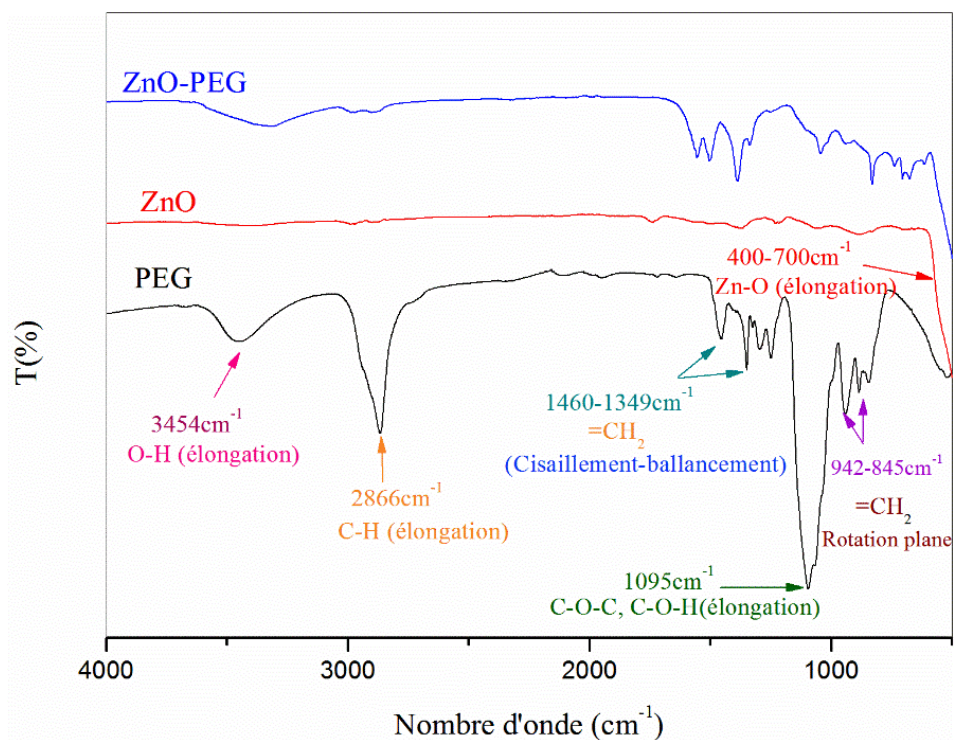


Figure III.2 : Spectres FTIR de PEG pur, ZnO non traité, ZnO calciné traité par PEG.

La **Figure III.2** illustre les spectres de ZnO pur, PEG pur et ZnO-PEG. Le spectre du PEG montre un large pic d'absorption à 3454 cm^{-1} attribué à l'élongation du groupe d'extrémité hydroxyle. L'élongation C-H du groupe méthylène apparaît comme une bande assez large et intense avec un maximum à 2866 cm^{-1} . Deux bandes apparaissant à 1460 et 1349 cm^{-1} sont attribuées aux cisaillement et balancement de méthylène, respectivement. Une bande à multi pics avec un maximum de 1095 cm^{-1} qui présente le pic caractéristique du PEG et qui est attribué aux vibrations d'élongation de C-O-C et C-O-H ^[4]. Les vibrations de rotation plane du méthylène absorbent à 942 et 845 cm^{-1} ^[5, 6]. Le spectre de nanoparticules de ZnO pur présente un pic d'absorption large dans la gamme $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ attribué à la bande d'élongation inorganique Zn-O ^[7]. Toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PEG et du ZnO sont présentes dans le spectre ZnO-PEG suggérant le succès du revêtement de surface de ZnO NPs par PEG. Il convient de mentionner que le pic d'absorption du groupe hydroxyle est décalé de 3454 cm^{-1} dans le PEG pur vers 3310 cm^{-1} pour ZnO-PEG. Cela pourrait être attribué à la liaison hydrogène entre la couche organique de PEG et la surface des nanoparticules de ZnO ^[4].

III.1.2. Analyse optique par UV-Visible

La **Figure III.3** illustre les spectres d'absorption UV-Vis des NPs de ZnO et ZnO-PEG, Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des solutions éthanoïques colloïdales fraîches.

Les spectres montrent une bande entre 200 et 350 nm , avec deux maximums à 240 nm et 310 nm , attribués aux transitions d'excitons dans les NPs de ZnO. Comme indiqué dans les travaux précédents. Cinq bandes d'absorption autour de 210 , 230 , 270 , 320 et 360 nm sont généralement détectées. Ces transitions électroniques traduisent l'émergence de tailles magiques « préférentiellement stables » dans la chimie des semi-conducteurs II-VI. On peut citer une bande spectrale progressive entre 300 et 360 nm , qui correspond à des tailles de particules entre 2 et 6 nm .

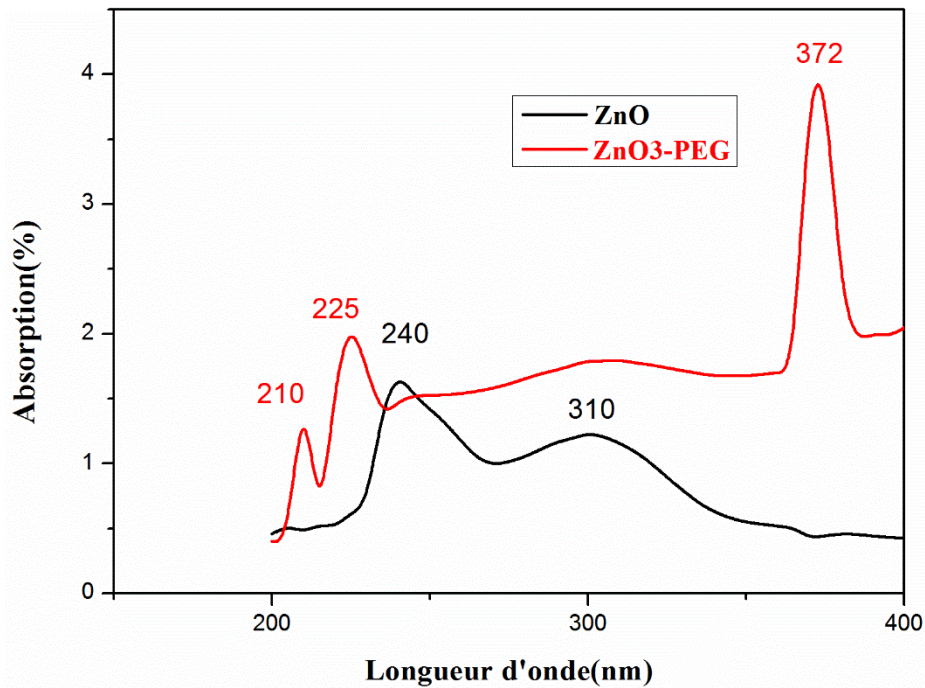


Figure III.3 : Spectres UV-Visible des NPs ZnO et ZnO-PEG.

Ce spectre peut également déterminer différents paramètres d'échantillon tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction optique, l'énergie de gap et l'énergie de Urbach. L'énergie de gap E_g est généralement dérivée au bord de l'absorption en analysant le spectre de ZnO. La méthode de Tauc et méthode la différentielle sont souvent utilisées. Pour déterminer l'énergie de gap nous utiliserons la méthode Tauc.

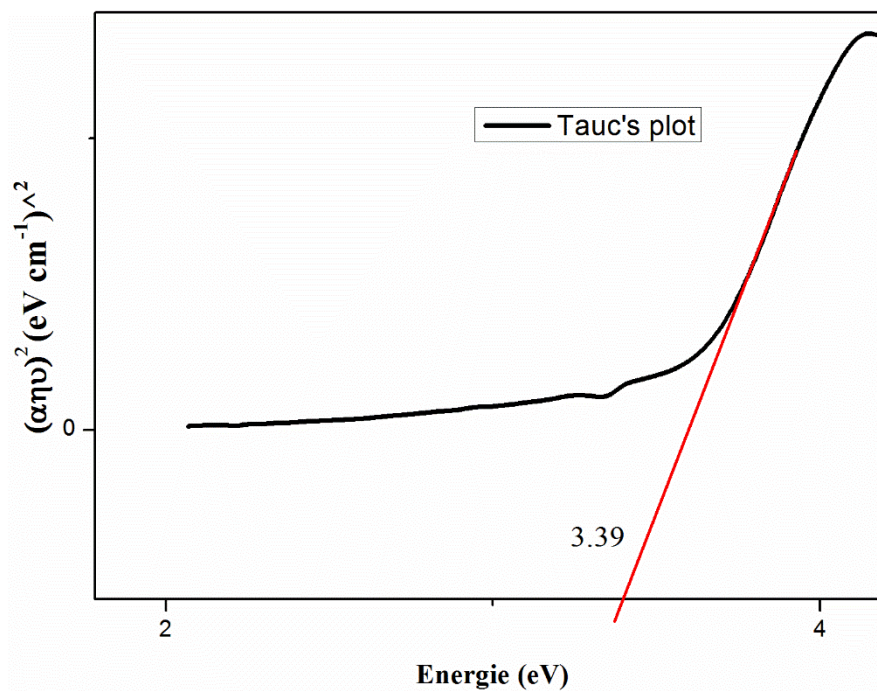


Figure III.4: la courbe du tauc (Energie de gap)

Pour obtenir la valeur de E_g , nous utilisons la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III.1}$$

Où : α_0 est une constante, E_g est l'énergie de gap et α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = 2.303 A/(2d) \quad \text{III.2}$$

Où : (d) est l'épaisseur de l'échantillon (de notre cas d de la cuve est : 1 cm) et (A) est l'absorbance, tandis que ($h\nu$) est l'énergie du photon d'où :

$$h\nu \text{ (eV)} = 1240 / (\lambda) \lambda: \text{longueur d'onde incidente (nm)} \quad \text{III.3}$$

On trace un graphe de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à ($h\nu$) ou bien l'énergie, on peut obtenir une ligne droite. Cette ligne coupe l'axe $h\nu$ à $(\alpha h\nu)^2 = 0$. La valeur de E_g a été estimée à partir de cette interception égale à **3.39**, (**Figure III.4**). Ce décalage vers le bleu est attribué au l'élargissement de la bande interdite dû à la petite taille des nanoparticules, ce qui suggère que l'efficacité photocatalytique de ZnO devient plus prononcée.

III.1.3. Caractérisation par photoluminescence

La **figure III.5** montre le pic d'émission observé entre 400 et 620 nm (émission bleue) dû aux défauts de surface des NP de ZnO.

Les propriétés optiques du ZnO ont été largement étudiées dans les matériaux massifs et les nanostructures. Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes sur l'origine exacte de la luminescence dans le visible. De nombreuses études ont été réalisées pour expliquer la photoluminescence des NPs de ZnO en utilisant plusieurs méthodes de synthèse. Dans la plupart des cas, la photoluminescence (PL) des NPs de ZnO a deux composantes. L'un est l'émission d'excitons, où les électrons se recombinent avec des trous dans la bande de valence ou des pièges près de la bande de valence. Ce processus produit de la lumière ultraviolette. Un autre composant est l'émission de lumière visible généralement attribuée aux lacunes d'oxygène [8]. On suppose que la modification de la surface par le PEG pendant la croissance peut réduire considérablement l'agrégation des NPs de ZnO. Par conséquent, la zone d'émission de lumière efficace augmente. On pense que le pic d'émission distinct dans la bande bleue à 470 nm correspond à la recombinaison directe des électrons dans la bande de conduction et des trous émergeant éventuellement de la transition en raison de la présence d'oxygène trans dans des conditions de défaut (anoxique).

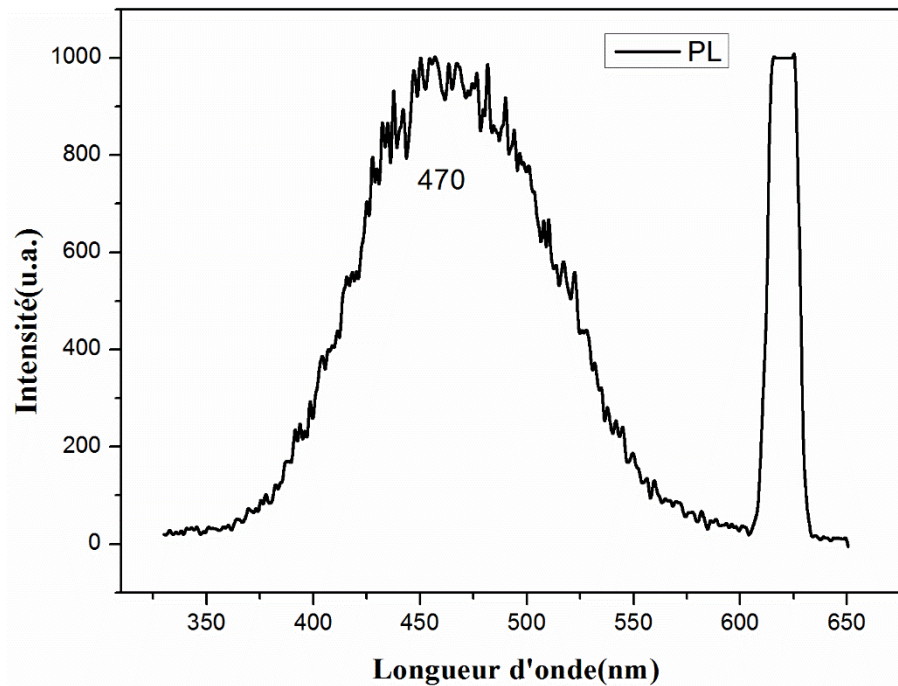


Figure III.5 : Propriétés de luminescence des nanoparticules ZnO

III.1.4. Évaluation de l'activité photocatalytique des NPs ZnO

L'activité photocatalytique des NPs de ZnO a été évaluée par dégradation comme modèle de pollution sous rayonnement (Irradiation) solaire et lampe UV avec une longueur d'onde égale à 254 nm.

III.1.4.1. Évaluation de l'activité photocatalytique des NPs de ZnO par la lumière solaire :

La figure III.6 montre la variation temporelle des spectres d'absorbances UV-Vis du colorant Trypan bleu sous irradiation solaire pendant 120 min.

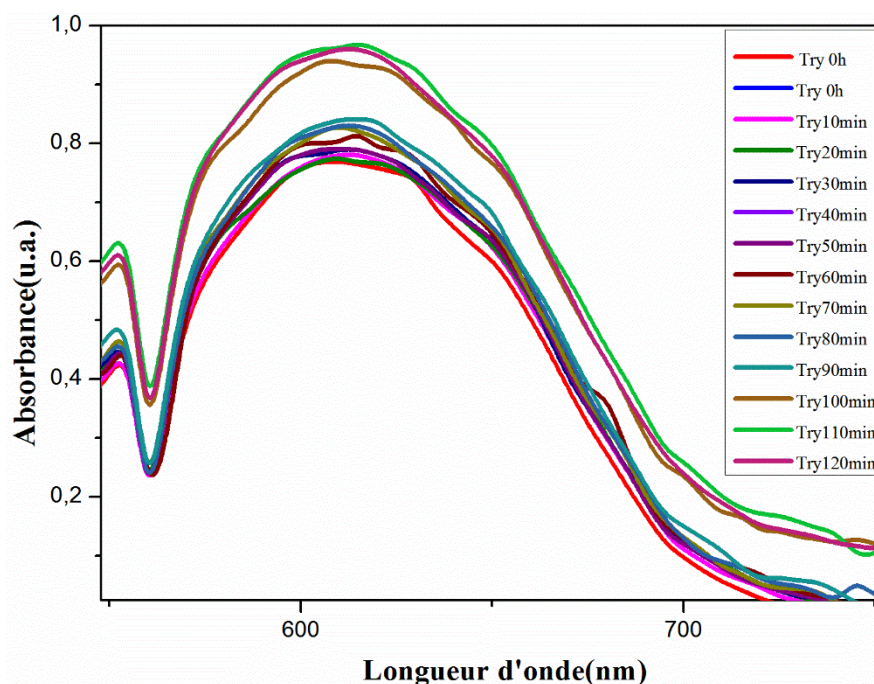


Figure III.6: La dégradation du colorant Trypan bleu par UV solaire.

Dans un premier temps, la dégradation sous rayonnement solaire et sans catalyseur a été étudiée pour vérifier l'existence du phénomène de photolyse directe. D'après la **Figure III.6**, on peut voir que l'absorbance (A) du colorant Trypan augmente significativement (20 %) pendant 120 min, ce qui peut être dû à la dissolution incomplète du colorant dans la solution aqueuse, ce qui signifie que l'étape Avant le test, le filtrage est très important. Par conséquent, aucune dégradation ne se produit sous irradiation solaire et il n'y a pas de phénomène de photolyse directe. Deuxièmement, nous avons étudié la photodégradation du catalyseur synthétisé ZnO. Comme le montre la **Figure III.7**, l'intensité des pics d'absorption du colorant à 600 nm diminue progressivement avec le temps, indiquant une dégradation considérable du colorant Trypan Blue.

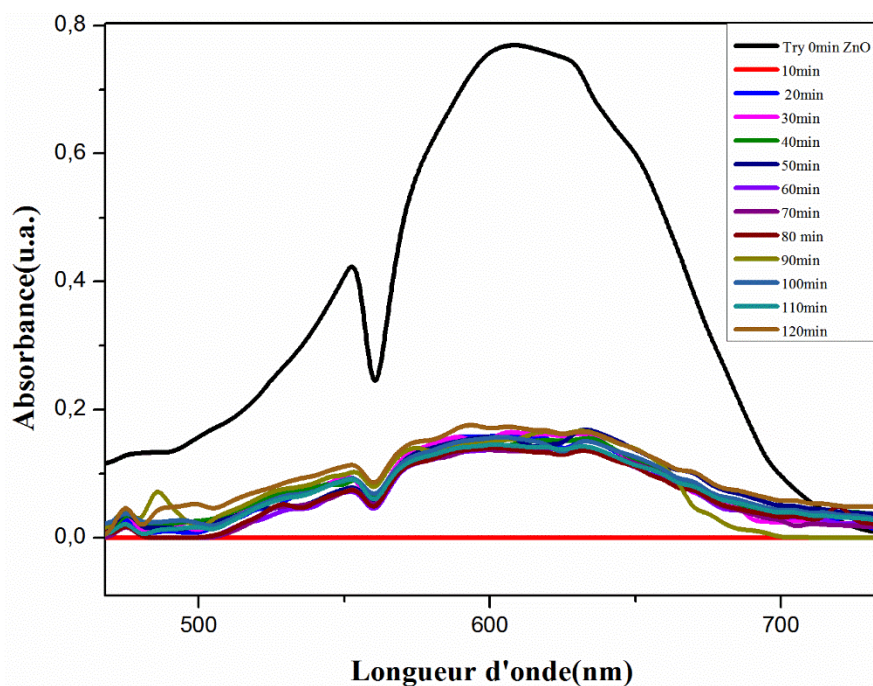


Figure III.7: La photodégradation du colorant trypan bleu par les NPs de ZnO par irradiation solaire.

D'après la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), la diminution de l'absorption optique du colorant signifie la diminution de sa concentration. Après 120 min, le pic d'absorption du colorant à 600 nm pour le photocatalyseur ZnO a diminué de 81%, confirmant la décoloration de l'eau par ces catalyseurs après (à 10min décoloration complète).

III.1.4.2. Évaluation de l'activité photocatalytique des NPs de ZnO par la lampe UV :

D'autres part, on a étudié la dégradation sous irradiation UV (lampe UV 254nm) et sans effet du catalyseur pour vérifier la présence du phénomène de la photolyse directe. D'après la **figure III.8**, l'absorbance optique (A) du colorant Trypan a été significativement augmentée de (8%) pendant 120 min lors l'irradiation UV, Par conséquent, le phénomène de la photolyse directe n'existe pas en raison de l'absence de dégradation.

Alors on a étudié la photodégradation par le catalyseur synthétisé qui est le ZnO. Comme le montre la **figure III.8**, l'intensité des pics d'absorptions du colorant à 600 nm a diminué considérablement avec le temps, indiquant une immense dégradation du colorant Tryplan bleu en présence du ZnO.

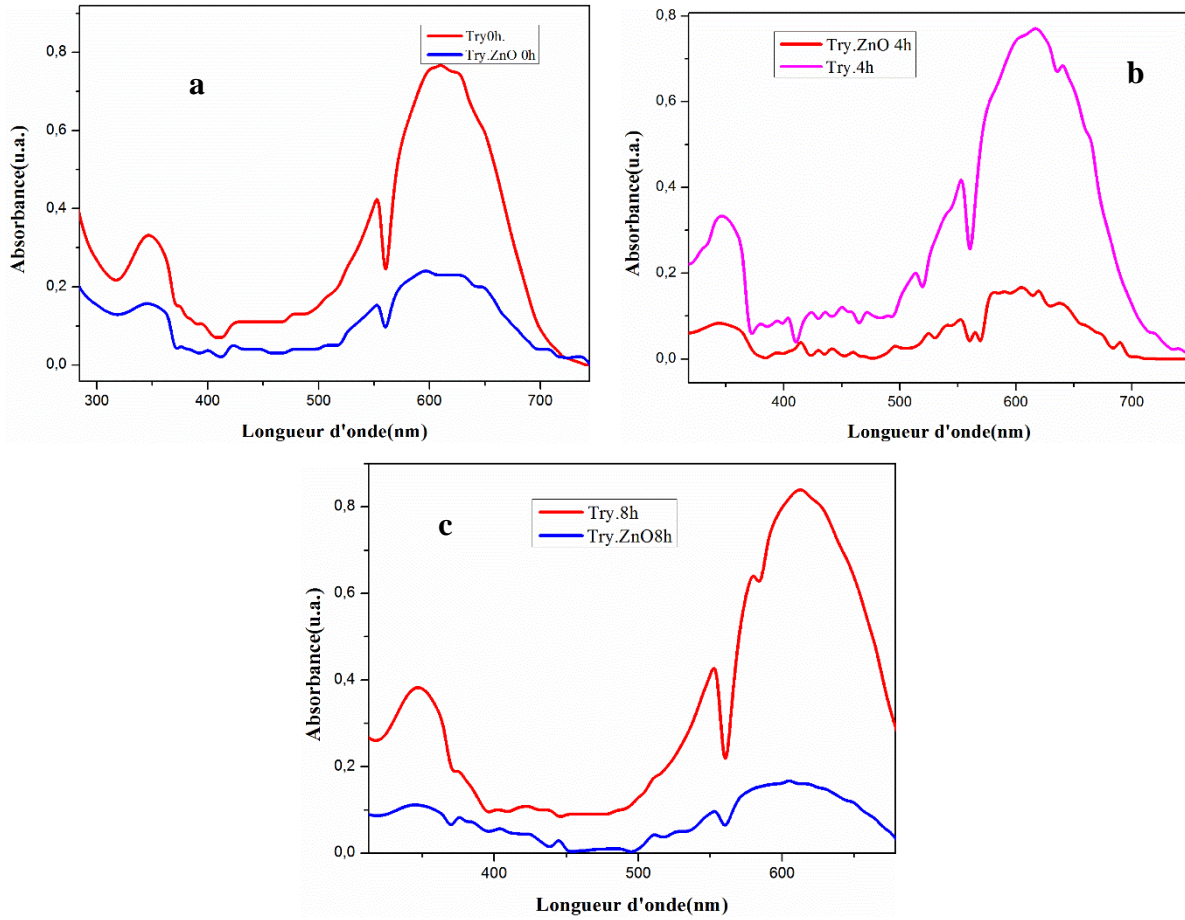


Figure III.8: La photodégradation du colorant sous une lampe UV : a : 0h, b : 4h, c : 8h.

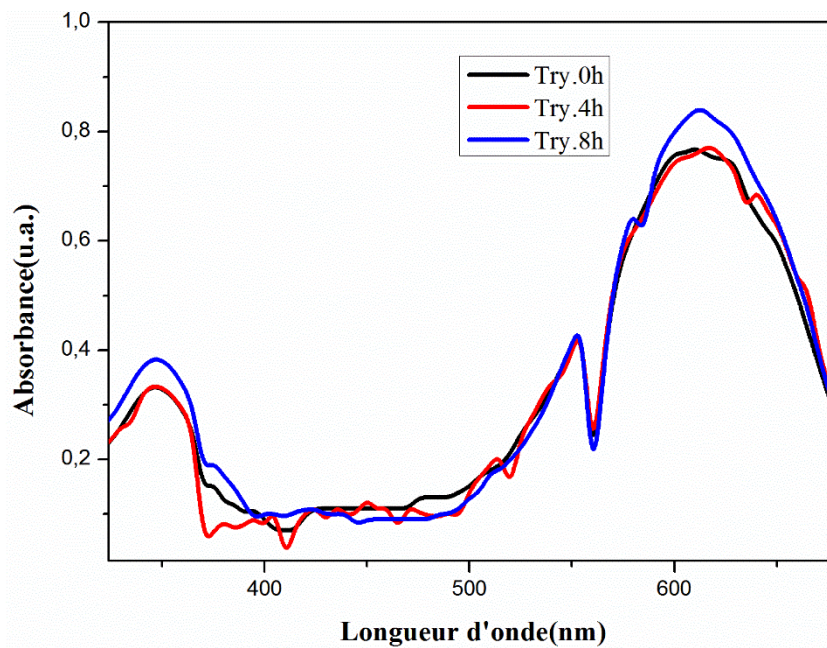


Figure III.9: La dégradation du colorant trypan bleu sous une lampe UV.

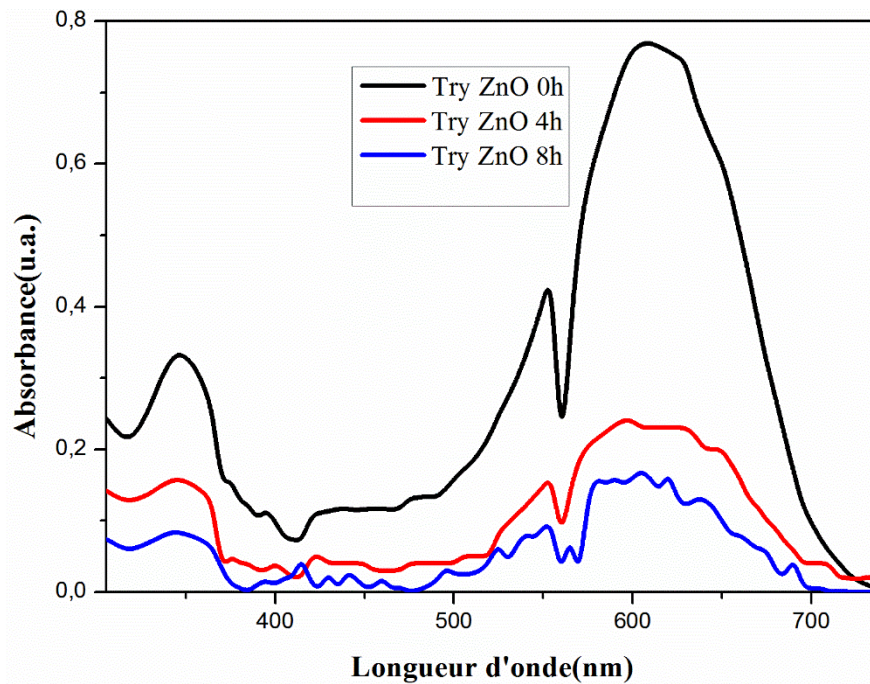


Figure III.10: La photodégradation du colorant trypan bleu en présence du photocatalyseur ZnO sous une lampe UV.

III.1.5. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été menée afin d'examiner l'effet des différentes températures de calcination (100, 200, 300, et 400 °C) sur les NPs de ZnO et l'effet de traitement de ce dernier par PEG sur ses paramètres cristallographiques.

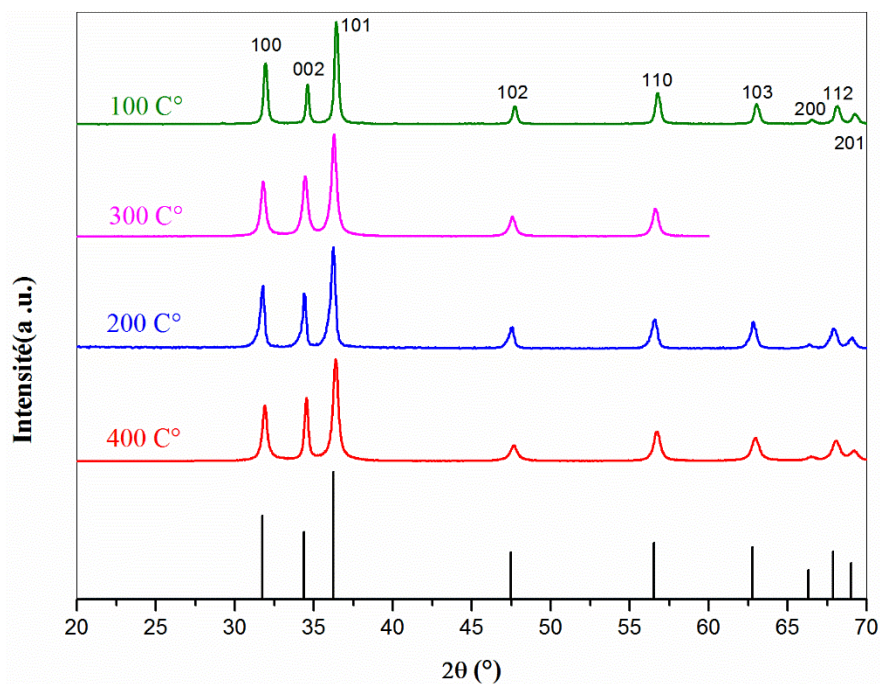


Figure III.11 : Diffractogrammes RX de nanoparticules de ZnO calciné à 100, 200, 300 et 400 C° et JCPDS01-076-0704.

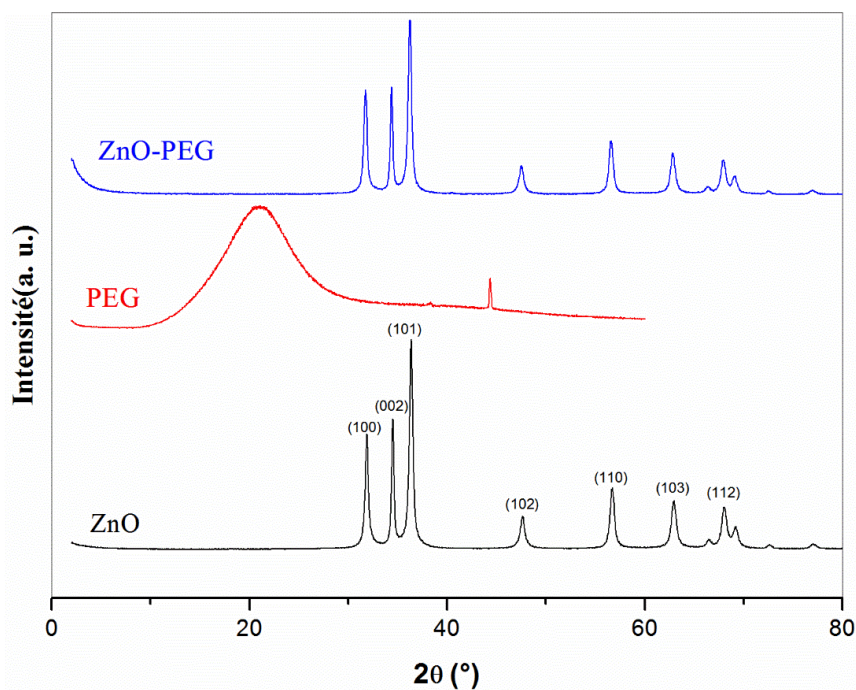


Figure III.12 : Diffractogrammes RX de NPs de ZnO non traitées calciné à 400 °C, NPs de ZnO calciné à 400 °C et traité par PEG et PEG pur.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des NPs de ZnO préparées et calcinées à 100, 200, 300, et 400 C°, enregistrées en géométrie $\theta - 2\theta$ dans l'intervalle de $[20-80^\circ]$, sont illustrés à la **Figure III.11** un certain nombre de fortes réflexions de Bragg pour les NPs de

ZnO calcinées à 100, 200, 300, et 400 °C et NPs de ZnO-PEG sont observés et regroupés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1: Tableau récapitulatif des réflexions de Bragg observés depuis les diffractogrammes RX de NPs de ZnO calciné à 100, 200, 300 et 400 °C et ZnO_c à 400-PEG.

2Theta (2θ)					
ZnO _c à 100°C	ZnO _c à 200°C	ZnO _c à 300°C	ZnO _c à 400°C	ZnO _c -PEG à 400°C	JCPDS01- 076-0704.
31,94	31,72	31,79	31,89	31,89	31,72
34,59	34,38	34,45	34,52	34,52	34,41
36,42	36,20	36,27	36,37	36,37	36,26
47,72	47,49	47,56	47,64	47,64	47,53
56,78	56,55	56,63	56,72	56,72	56,50
63,05	62,82		62,96	62,96	62,76
66,57	66,25		66,65	66,65	66,26
68,14	67,91		68,06	68,06	67,84
69,27	69,03		69,17	69,17	69,02
				72,63	
				77,07	

Ces réflexions correspondent aux positions de pic signalées pour la phase wurtzite hexagonale de ZnO, ayant le groupe d'espace P6₃mc (JCPDS01-076-0704) [2].

Afin d'identifier la phase cristalline et déterminer les plans de réseau et autres paramètres associés aux NPs préparées, nous avons effectués une analyse DRX systématique.

III.1.5.1. Indexation des pics

Avant tout, il est crucial d'identifier la phase cristalline de ZnO préparé. Comme indiqué ci-dessus, l'analyse préliminaire de L'analyse DRX est indicative de la phase hexagonale de ZnO. Cependant, il est important d'indexer les pics DRX par une approche analytique.

Il existe différentes méthodologies d'indexation, c'est-à-dire l'estimation des plans du réseau, pour une structure cristalline hexagonale [9].

En supposant que la phase hexagonale habituellement indiquée pour les NPs de ZnO préparé, nous avons suivi le processus mathématique standard d'indexation, comme suggéré dans la littérature. Cette méthode mathématique est une approche traditionnelle mais dominante de l'indexation des systèmes cristallins hexagonaux. En adoptant cette méthodologie, le processus d'indexation pour le diagramme de diffraction de poudre de nanoparticules de ZnO

est effectué et des indices de Miller (h k l) sont attribués. Les détails de cette procédure et le résultat de l'indexation sont décrits devant.

Dans le processus mathématique standard d'indexation pour toute structure hexagonale (hcp) [9]. Nous considérons d'abord les équations d'espacement des plans pour une structure cristalline hexagonale (Eq. 1)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left\{ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right\} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq.1})$$

La loi de Bragg ; $\lambda = 2d \sin \theta$, peut être réarrangé comme suit :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (\text{Eq.2})$$

Combinant les équations (Eq.1) et (Eq.2) $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

$$\Rightarrow \sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) \left[\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a} \right)^2} \right] (\text{Eq.3})$$

Étant donné que le paramètre de réseau a et le rapport des paramètres de réseau c/a sont constants pour un diagramme de diffraction donné $\left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right)$ est constant pour un motif structural hexagonal. Le motif peut maintenant être indexé considérant les termes $\left(\frac{4}{3} \right) (h^2 + hk + k^2)$ et $\left(\frac{l^2}{\left(\frac{c}{a} \right)^2} \right)$ dire "premier terme" et "deuxième terme" dans l'équation (Eq.3). Comme cela est évident dans l'équation (Eq.3), le premier terme ne dépend que des indices h et k. Les valeurs du premier terme ont été calculés pour différentes combinaisons de h et k.

De même, le deuxième terme a été déterminé en substituant la valeur connue du rapport c/a pour ZnO c'est-à-dire $C/a = 1.6070$.

Maintenant, nous ajoutons uniquement les valeurs du terme 1 et du terme 2 qui sont autorisé par la règle de sélection du facteur de structure pour les systèmes cristallins, tel que décrit dans la littérature [9]. Les sommations du terme 1 et du terme 2 pour les plans admissibles (hkl) sont disposés par ordre croissant et présentées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2: Plans réticulaires (hkl).

h	k	l	Terme 1+Terme 2
1	0	0	1,33
0	0	2	1,55
1	0	1	1,72
1	0	2	2,89
1	1	0	4
1	0	3	4,83
2	0	0	5,33
1	1	2	5,55
2	0	1	5,72

Puisque les indices de Miller des pics observés dans le Diffractogramme DRX (**Figure III.11**) serait selon la séquence indiquée dans le **Tableau III.2**, les pics DRX caractéristiques observés aux angles 2θ dans **Figure III.11** et qui sont regroupées dans le **Tableau III.1** sont indexés comme (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), et (201) respectivement. L'analyse de l'indexation des pics nous a permis de déterminer les indices de Miller de la phase hexagonale de ZnO préparé.

III.1.5.2. Les paramètres du réseau

Après avoir vérifié la phase hexagonale des nanoparticules de ZnO préparées, nous estimons maintenant ses paramètres de réseau. Pour un système hexagonal comme ZnO, les constantes de réseau $a=b\neq c$ et les axes cristallographiques $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Dans notre cas, la constante de réseau a est calculée uniquement pour les pics DRX pour lesquels $l=0$ (c'est-à-dire les pics $hk0$) et la constante de réseau c est calculée uniquement pour les pics DRX pour lesquels $h=k=0$ (c'est-à-dire les pics $00l$). En appliquant ces conditions à l'équation Eq. (3), on obtient les équations suivantes, respectivement pour le calcul de a et c .

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (\text{Eq.4})$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} l \quad (\text{Eq.5})$$

Maintenant sur la base des Equations. (4) et (5), on peut calculer les valeurs de a et c respectivement uniquement pour les indices hkl qui obéissent aux conditions précitées.

Les valeurs moyennes des constantes de réseau calculées sont a et c avec le rapport c/a et présentées dans le **Tableau III.8**.

De plus, d'autres paramètres du réseau wurtzite tels que l'angle interplanaire (l'angle ϕ entre les plans $(h_1k_1l_1)$ de l'espacement d_1 et le plan $(h_2k_2l_2)$ d'écartement d_2) et les volumes des

cellules unitaires peuvent également être calculés à l'aide des équations de géométrie de réseau Eq (6) et (7) comme indiqué ci-dessous.

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}} \quad (\text{Eq.6})$$

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866 a^2c \quad (\text{Eq.7})$$

En utilisant l'équation (7), Les valeurs du volume de la cellule unitaire pour les nanocristaux de ZnO à 100, 200, 300, 400 °C et ZnO à 400°C-PEG sont regroupés aussi dans le **Tableau III.8**. Par conséquent, les paramètres de réseau (a, c et V) estimés pour les nanoparticules préparées sont en bon accord avec les données cristallographiques publiées pour le ZnO [2].

Tableau III. 3 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnO à 100°C.

2θ	$\text{Sin}^2\theta$	hkl	(h^2+hk+k^2)	l^2	a(Å)	c(Å)
31,94	0,07	100	1		3,23	
34,59	0,08	002		4		5,18
36,42	0,09	101				
47,72	0,16	102				
56,78	0,22	110	3		3,23	
63,05	0,27	103				
66,57	0,30	200	4		3,41	
68,14	0,31	112				
69,27	0,32	201				

Tableau III.4 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnO à 200°C.

2θ	$\text{Sin}^2\theta$	hkl	(h^2+hk+k^2)	l^2	a(Å)	c(Å)
31,72	0,07	100	1		3,25	
34,38	0,08	002		4		5,21
36,20	0,09	101				
47,49	0,16	102				
56,55	0,22	110	3		3,25	
62,82	0,27	103				

66,25	0,29	200	4		3,25	
67,91	0,31	112				
69,03	0,32	201				

Tableau III.5 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 300°C.

2θ	$\text{Sin}^2\theta$	hkl	(h^2+hk+k^2)	I^2	a(Å)	c(Å)
31,79	0,07	100	1		3,24	
34,45	0,08	002		4		5,20
36,27	0,09	101				
47,56	0,16	102				
56,63	0,22	110	3		3,24	

Tableau III.6 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnOc à 400°C.

2θ	$\text{Sin}^2\theta$	hkl	(h^2+hk+k^2)	I^2	a(Å)	c(Å)
31,89	0,07	100	1		3,23	
34,52	0,88	002		4		5,19
36,37	0,09	101				
47,64	0,16	102				
56,72	0,22	110	3		3,24	
62,96	0,27	103				
66,65	0,30	200	4		3,23	
68,06	0,31	112				
69,17	0,32	201				

Tableau III.7 : Valeurs calculées des constantes du réseau. NPs de ZnO à 400°C -traité par PEG.

2θ	$\text{Sin}^2\theta$	hkl	(h^2+hk+k^2)	l^2	a(Å)	c(Å)
31,89	0,07	100	1		3,23	
34,52	0,88	002		4		5,19
36,37	0,09	101				
47,64	0,16	102				
56,72	0,22	110		3	3,24	
62,96	0,27	103				
66,65	0,30	220		4	3,23	
68,06	0,31	112				
69,17	0,32	201				
72,63	0,35	004		16		5,20
77,07	0,38	202				

Tableau III. 8 : Les valeurs moyennes des constantes de réseau calculées a et c avec le rapport c/a pour les NPs de ZnO à 100,200, 300, 400°C et ZnO à 400°C-PEG

NPs de ZnO	a moyenne	c moyenne	c/a moyenne	V (Å ³)
À 100°C	3,29	5,18	1,57	48.76
À 200°C	3,25	5,21	1,60	47.78
À 300°C	3,24	5,20	1,60	47.51
À 400°C	3,23	5,19	1,60	47.22
ZnO à 400°C-PEG	3,23	5,19	1,60	47.22

Les valeurs des constantes de réseau a et c et le rapport c/a des NPs de ZnO à 100, 200, 300, 400°C et ZnO à 400°C-PEG ne changent pas, ce qui explique que la variation de température de calcination et le traitement de surface des NPs de ZnO n'affectent pas les paramètres du réseau.

III.1.5.3. Taille, contrainte et traction

III.1.5.3.a La méthode de Debye–Scherrer

Après avoir assigné les principaux paramètres de réseau, nous estimons maintenant la taille moyenne des NPs ZnO nanoparticules par la formule Debye – Scherrer, comme indiqué ci-dessous.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (\text{Eq.8})$$

Où K est une constante dépendante de la forme des particules, τ est la particule diamètre de taille (Å), λ est la longueur d'onde du rayonnement CuK_α et β est la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM), θ_B est l'angle de diffraction de Bragg (en degrés).

Les tailles de particules calculées à l'aide des données XRD de la taille des particules de nanoparticules de ZnO sont résumées au **Tableau III.9**

Tableau III.9: la taille des nanoparticules d'oxyde de zinc calciné à 100, 200, 300, 400 C° et ZnOc à 400°C-PEG.

	100		200		300		400		ZnO-PEG	
	2 θ (°)	D(nm)	2 θ (°)	D(nm)	2 θ (°)	D(nm)	2 θ (°)	D(nm)	2 θ (°)	D(nm)
	31,94	30	31,72	26	31,79	22	32	21	31,89	21
	34,59	37	34,38	26	34,45	20	34	30	34,52	29
	3,42	30	36,20	26	36,27	21	36	20	36,37	20
	47,72	29	47,49	23	47,56	20	47	16	47,64	16
	56,78	26	56,55	22	56,63	21	56	19	56,72	19
	63,05	26	62,82	23			63	16	62,96	16
	66,57	26	66,25				66	10	66,65	9
	68,14	23	67,91	21			68	17	68,06	17
	69,27	22	69,03	23			69	15	69,17	15
									72,63	30
									77,07	24
D _m (nm)	28		23		21		18		19	

On a constaté que la température de calcination influe largement la taille des nanoparticules ou bien la taille des cristallites. L'augmentation de la température de calcination a entraîné une diminution de la taille des cristaux, qui se montre par un pic assez large et une cristallinité élevée par rapport aux nanoparticules calcinées à basse température, indiquant la stabilité des phases des nanoparticules ZnO ^[10]. Il y avait un changement négligeable dans la taille des

crystallites après le traitement de surface de NPs de ZnO, ce qui confirme que la taille des cristallites n'est pas influencée par le traitement de surface par PEG.

II.1.5.3.b La méthode de Williamson-Hall

L'analyse du profil DRX est un outil simple mais puissant pour quantifier la taille des cristallites et la déformation du réseau. Le raffinement de Rietveld de la fonction pseudo-Voigt et l'analyse de Warren-Averbach font partie des différentes méthodes disponibles pour déterminer la taille des cristallites et la déformation du réseau ^[10, 11].

L'analyse de Williamson-Hall (W-H) est une méthode simplifiée de largeur intégrale, où l'élargissement induit par la taille et induit par la déformation sont pris en compte tout en déconvolution de la largeur du pic en fonction de 2θ ^[13].

Dans la présente étude, l'analyse W-H est utilisée pour estimer non seulement la taille des cristallites, mais surtout la déformation du réseau, le cas échéant, dans les nanoparticules de ZnO préparées. Pour le tracé de Williamson-Hall, l'élargissement de la ligne DRX est essentiellement isotrope. Cela signifie que les domaines de diffraction sont isotropes et que la contribution de la microdéformation à l'élargissement total de la ligne est constante. Une contribution constante de la microdéformation dans l'élargissement total de la ligne est considérée tout au long du profil DRX.

La déformation cristalline (ϵ) et l'élargissement induit par la déformation (β_s) résultant des imperfections et de la distorsion du cristal sont généralement liés comme $\epsilon \approx \beta_s / \tan \theta$.

Une caractéristique distincte de la relation de Scherrer est que la taille des cristallites dépend de la valeur de l'angle de diffraction θ . Cependant, la méthode W-H ne suit pas une dépendance de $1/\cos \theta$ comme dans l'équation de Scherrer, mais varie plutôt avec $\tan \theta$.

Cette différence fondamentale d'approche dans l'analyse W-H a pour conséquence la partition de l'élargissement de la réflexion (β_{hkl}) en deux causes microstructurelles, à savoir l'élargissement de la taille des cristallites (β_D) et l'élargissement de la microdéformation (β_s).

Par conséquent, les élargissements dus à la taille et à la déformation sont des composantes additives de la largeur intégrale totale d'un pic de Bragg, et sont donnés comme suit ^[14] :

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad (\text{Eq.9})$$

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + (4\epsilon \tan \theta) \quad (\text{E.10})$$

$$\Rightarrow \beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D}\right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad (\text{Eq.11})$$

Il est important de mentionner ici que les équations ci-dessus (9-10) sont valables pour le modèle de déformation uniforme (UDM), où la déformation est supposée être uniforme dans toutes les directions cristallographiques et par conséquent, en considérant la nature isotrope du cristal, où les propriétés du matériau sont indépendantes de la direction de mesure.

A l'aide du logiciel x'pert highscore, les termes de $\beta \cos \theta$ sont tracés par rapport à $4\sin\theta$, pour les pics de diffraction proéminents des nanoparticules de ZnO et ZnO-PEG. Le tracé W-H ainsi obtenu est illustré dans la **Figure III.13**.

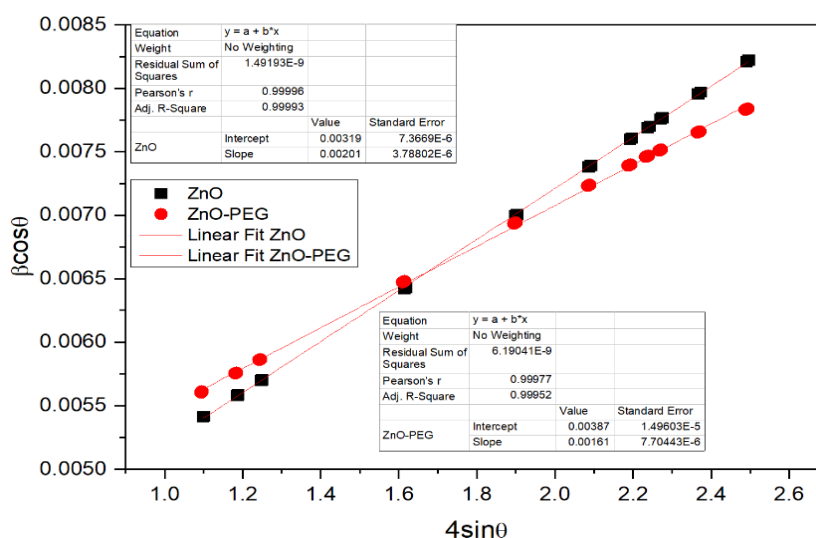


Figure III.13 : L'analyse W-H des NPs de ZnO, ZnO-PEG en supposant le modèle UDM.

Tableau III.10 : Valeurs calculées à partir du tracé W-H : modèle (UDM).

En conséquence, la déformation et la taille des cristaux peuvent être déterminées

ZnO				ZnO-PEG			
2θ	β	4 sin θ	B cos θ	2θ	β	4 sin θ	B cos θ
31,86	0,3225	1,09818	0,00541	31,7351	0,3337	1,09366	0,0056
34,49	0,3347	1,18609	0,00558	34,3714	0,3451	1,18188	0,00575
36,34	0,3435	1,24754	0,0057	36,2163	0,3532	1,24325	0,00586
47,61	0,4021	1,6145	0,00642	47,4937	0,4052	1,61079	0,00647
56,67	0,4555	1,89868	0,007	56,563	0,4511	1,89522	0,00693
62,89	0,4958	2,08698	0,00738	62,8011	0,4853	2,08407	0,00723
66,44	0,5203	2,19162	0,0076	66,3442	0,5058	2,18862	0,00739
68	0,5314	2,23686	0,00769	67,9059	0,5151	2,23405	0,00746
69,15	0,5398	2,26996	0,00776	69,0523	0,5221	2,26713	0,00751
72,57	0,5656	2,36737	0,00796	72,4948	0,5436	2,36509	0,00765
77	0,601	2,49021	0,00821	76,9189	0,5728	2,48784	0,00783

respectivement par la pente et l'ordonnée à l'origine de la ligne droite ajustée ^[15]. Ainsi la taille et la déformation des cristallites calculés à partir du tracé W-H sont respectivement 43.5 nm et 0.00201 pour ZnO et 35.8 nm et 0.00161 pour ZnO-PEG.

A partir de l'analyse DRX nous avons non seulement constaté la formation de la phase hexagonale pur des nanocristaux de ZnO, mais surtout nous avons estimé plusieurs paramètres associés aux propriétés cristallines et structurales des nanoparticules préparées.

III.1.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

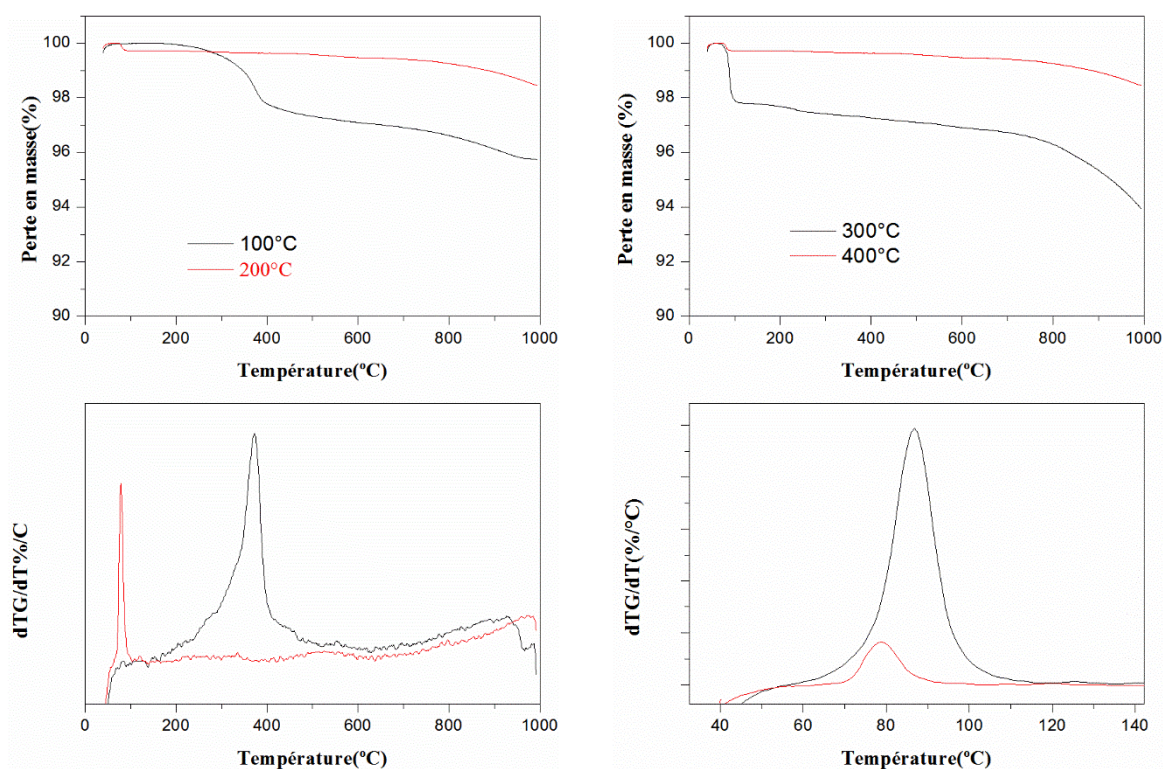


Figure III.14 : Thermogrammes TG et dTG de NPs de ZnO calcinées à 100-200-300 et 400 °C.

Le thermogramme des échantillons de NPs de ZnO calcinées à la température de 400 °C présente une stabilité jusqu'à la température de 1000 °C avec une faible perte en masse de 1.2% à la température de 80 °C qui est due au départ des molécules d'eau qui se trouvent à la surface des NPs. Pour l'échantillon calciné à 100 °C, on remarque une perte en masse de 2.3% en premier à la température de 372 °C et une deuxième de 1.55% à la température de 981 °C.

Pour l'échantillon de ZnO calciné à la température de 200°C présente une perte en masse de 2.2% à la température de 87°C, et 3.8% à 995°C, alors que pour celui calciné à 300°C la perte est de l'ordre de 1.56% à 78°C.

On peut conclure que les échantillons calcinés à 300 et 400°C sont les plus stables thermiquement.

III.1.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

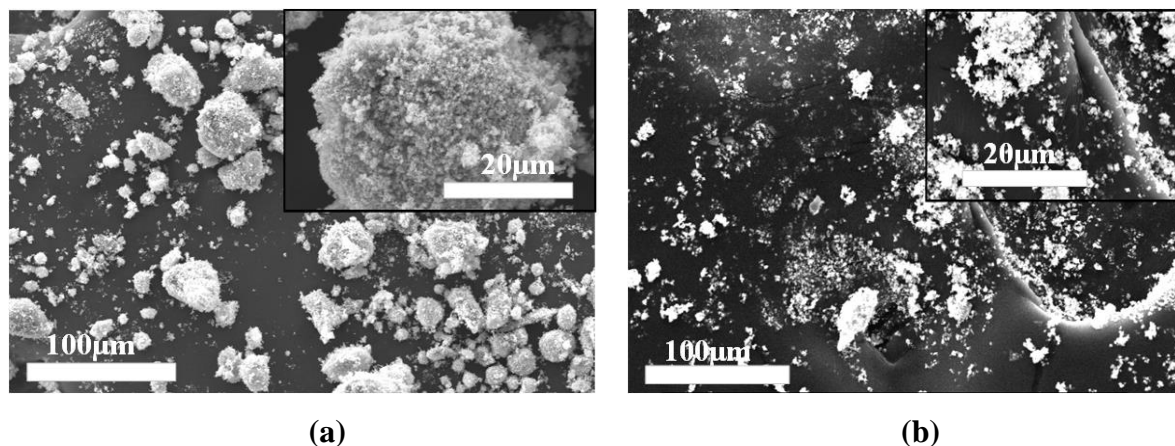


Figure III.15 : Les images MEB de (a) NPs de ZnO à 400°C (b) NPs de ZnO-PEG avec l'agrandissement 20µm et 100µm.

Les nanoparticules de ZnO non traité forment des agrégations en comparant avec les nanoparticules de ZnO traité par PEG on constate une amélioration de la dispersion des nanoparticules. C'est une indication que le PEG s'insère entre les nanoparticules ZnO le traitement de surface de ce dernier a été effectué avec succès.

III.1.8. Test visuel de la dispersibilité en solution

La **Figure III.16** montre la dispersibilité visuelle des NPs de ZnO et ZnO-PEG dans l'eau distillée après une agitation manuelle légère, les photos ont été prises chaque six heures, les NPs de ZnO se précipitent facilement et rapidement (à partir des premières quatre heures) tandis que les NPs de ZnO-PEG restent en suspension une longue durée à cause des forces électrostatiques entre le ZnO et le PEG qui sont chargés de la même nature alors les nanoparticules prennent beaucoup de temps pour se précipiter.

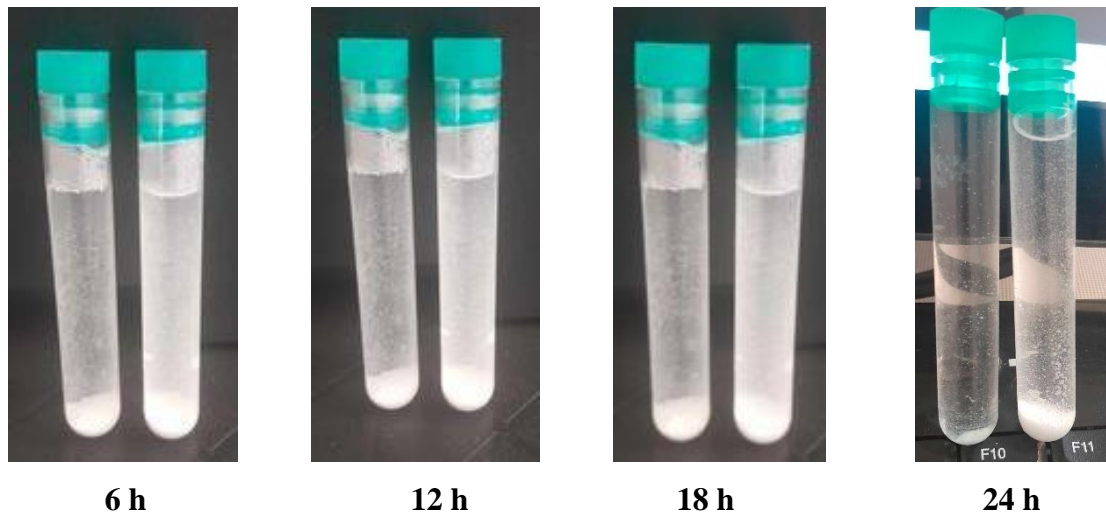


Figure III.16 : Test visuel de la dispersibilité en solution pendant 24 h.

III.2. Caractérisation des NCs et nanoblends

III.2.1. Les NCs à base de PCL/ZnO

Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et électriques ont été caractérisées. L'influence de différents taux de la nanocharge de ZnO sur la matrice PCL, a été étudiée afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et de choisir le pourcentage optimal de la nanocharge.

III.2.1.1. Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

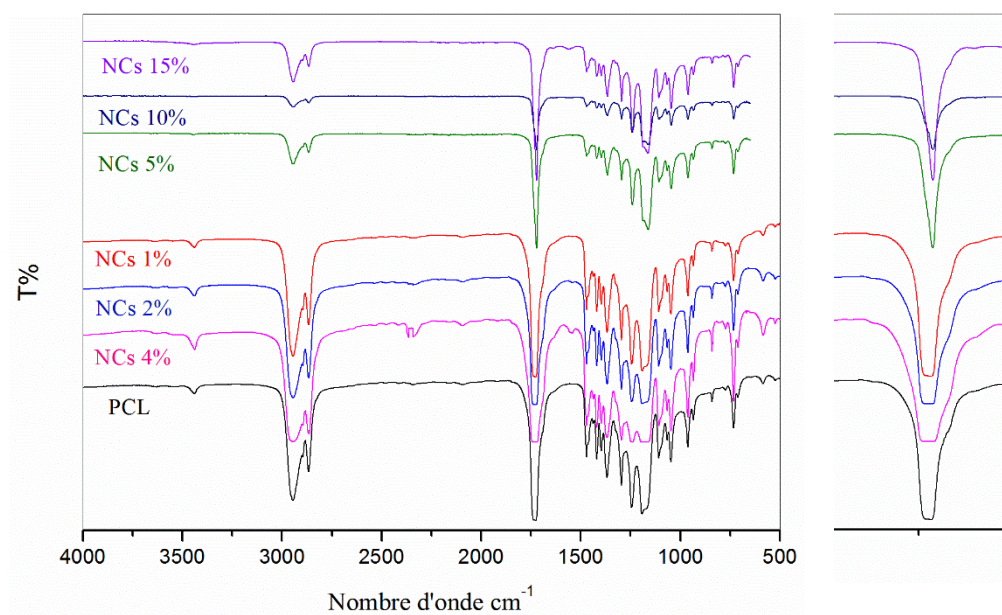


Figure III.17: Spectres FTIR de : (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 1%, (c) PCL/ZnO 2%, (d) PCL/ZnO 4%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) PCL/ZnO 10%, (g) PCL/ZnO 15%.

Les spectres FTIR des NCs PCL/ZnO avec différentes concentrations exhibent un pic intense de la liaison C=O du PCL à 1748cm^{-1} . Cette dernière est décalée vers les longueurs d'onde inférieures avec l'augmentation du pourcentage du ZnO. Une indication de la présence de forte interaction physique entre les molécules d'eau qui se trouvent à la surface de ZnO.

Pas de changement significatif dans la position des pics, pour les NCs avec faible pourcentage (1,2,4%) alors que, pour les pourcentages élevés (5,10,15%) la liaison carbonyle devient plus étroite, traduisant la présence d'interactions spécifiques se produisant entre la matrice PCL et les NPs de ZnO.

III.2.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB

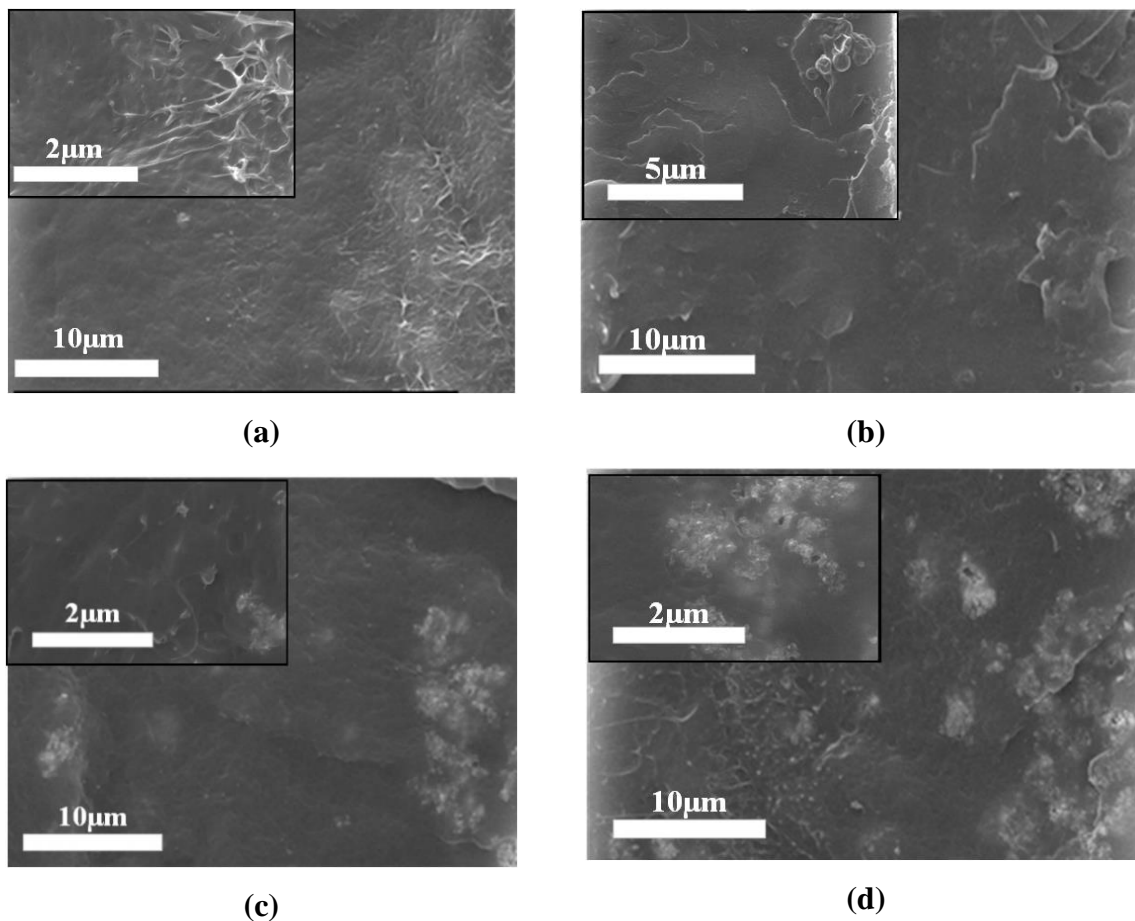


Figure III.18: images MEB de (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 5%, (c) PCL/ZnO 10%, (d) PCL /ZnO 15% avec agrandissement de 2 et $10\mu\text{m}$ pour (a), (c) et (d) et avec agrandissement de 5 et $10\mu\text{m}$ pour (b).

La première observation c'est que la surface de la matrice PCL n'est pas entièrement couverte par les NPs de ZnO, due à une mauvaise distribution et dispersion de ces derniers dans la matrice PC. Ces agglomérations et agrégations des NPs de ZnO se manifestent avec l'augmentation du pourcentage en charge.

III.2.1.3. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

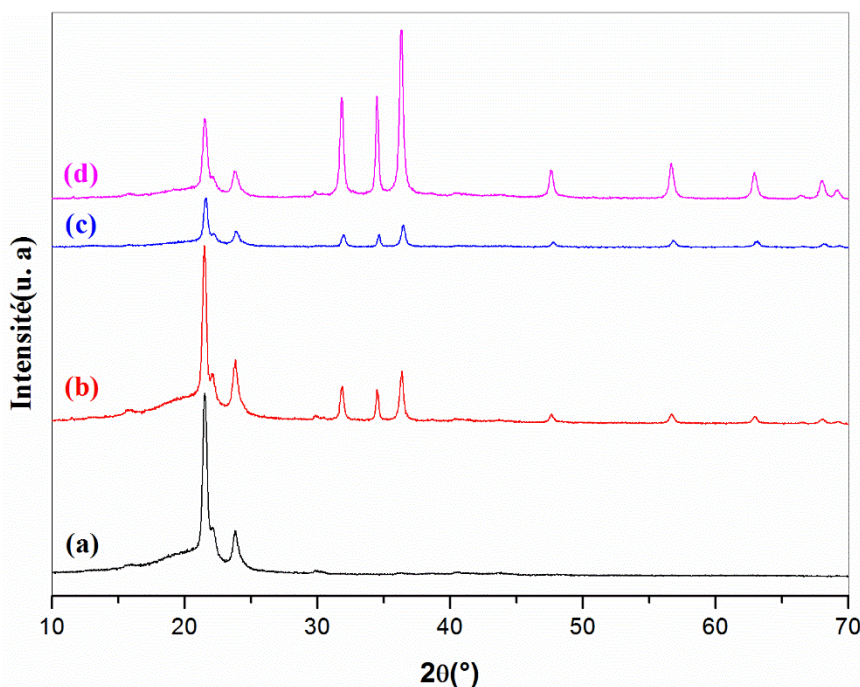


Figure III.19: Difractogrammes RX de (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 5%, (c) PCL/ZnO 10%, (d) PCL/ZnO 15%.

Les diffractogrammes DRX des NCs PCL/ZnO avec les pourcentages 5,10 et15% présentent deux pics situés à 21.33° et 23.79° traduisant la structure semi-cristalline du PCL ^[16]. L'apparition des nouveaux pics située entre 32 et 70° caractéristiques des NPs de ZnO cela traduit l'incorporation des NPs de ZnO dans la matrice PCL. Les résultats du taux de cristallinité du PCL et ses NCs sont présentés dans le **Tableau III.11** On remarque que le taux de cristallinité du PCL et du PCL/ZnO 5% sont identiques 40% et une diminution du taux de cristallinité pour l'échantillon PCL/ZnO 10 et 15% 35 et 29% successivement. Cependant, il convient de noter que l'intensité de ces pics a tendance à diminuer avec l'augmentation de l'incorporation de ZnO dans les matrice PCL. Cette situation est principalement due à l'existence d'interactions de type liaison hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées et les groupements hydroxyles chimisorbés à la surface du ZnO et de la

matrice PCL, limitant ainsi la mobilité des chaînes et restreignant leur réarrangement ; ceci conduit à une diminution de la cristallinité du PCL.

Tableau III.11 : Taux de cristallinité du PCL et ses NCs.

Films	PCL pur	PCL/ZnO5%	PCL/ZnO10%	PCL/ZnO15%
Degrés de cristallinité	40%	40%	35%	29%

III.2.1.4. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC

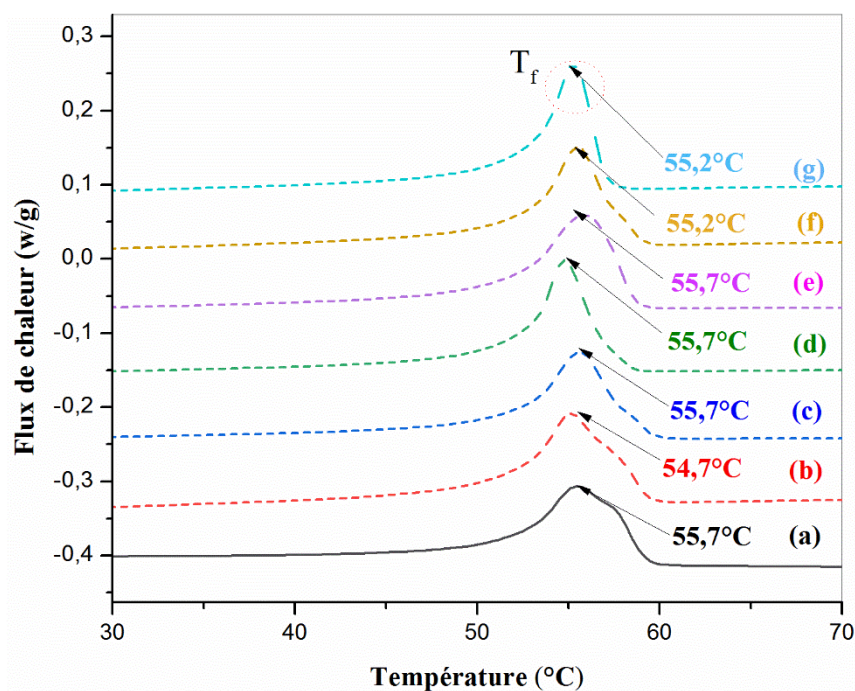


Figure III.20 : Thermogrammes DSC du (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO1%, (c) PCL/ZnO2%, (d) PCL/ZnO 4%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) PCL/ZnO 10%, PCL/ZnO 15%.

Grâce à l'analyse DSC, il est possible de déterminer la température de cristallisation (T_c), la température de fusion (T_f), l'enthalpie de fusion ΔH_f ainsi que le degré de cristallinité non isotherme (χ_c) du PCL et de ses NCs étudiés. Ces principaux paramètres DSC sont directement déduits des thermogrammes DSC du PCL et ses films NCs, la **Figure III.19** illustre les thermogrammes de DSC du PCL pur et de ceux de ses NCs enregistrés lors du deuxième cycle de chauffage -50°C à 100°C et de refroidissement 100°C à 50°C . Les caractéristiques thermiques des films NCs PCL/ZnO sont tabulées dans le **Tableau III.12**.

On observe qu'il n'y a pas de changement significatif dans les températures de fusion du PCL pur et ses NCs, nous remarquons que la température de fusion ne semble pas affectée par l'ajout des NPs de ZnO et reste pratiquement inchangée ^[17].

Pour le taux de cristallinité il n'y a pas d'évolution logique à cause de la mauvaise dispersions et distributions des NPs au long de la matrice PCL.

Tableau III.12 : caractéristiques thermiques du PCL pur et ses NCs

Films	T_f (°C)	χ_c (%)
PCL pur	55,4	26
PCL/ZnO1%	55.1	29
PCL/ZnO2%	55,7	21
PCL/ZnO4%	54,7	26
PCL/ZnO5%	55,7	29
PCL/ZnO10%	55,4	27
PCL/ZnO15%	55,0	33

III.2.1.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

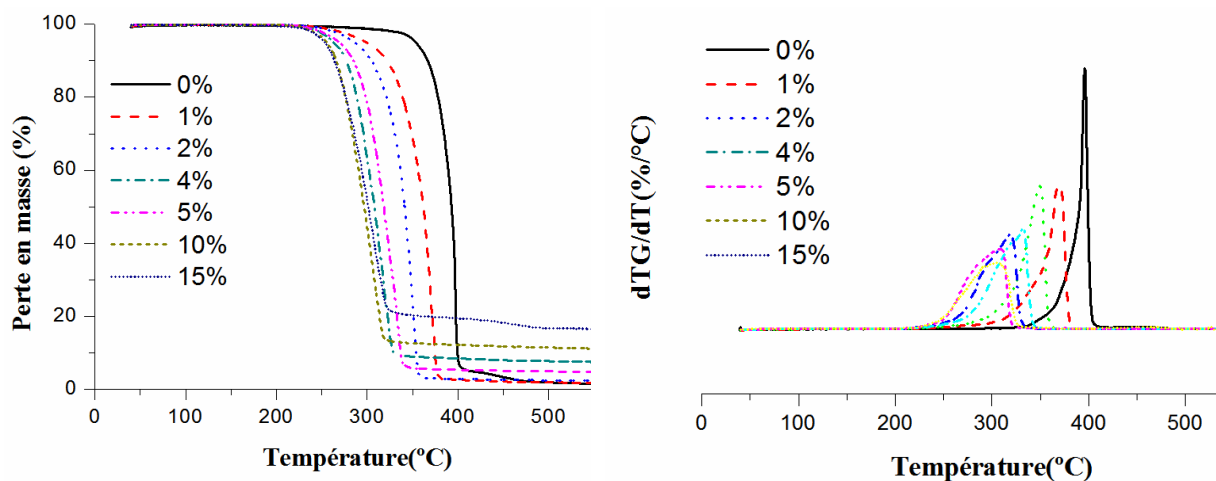


Figure III.21: Thermogrammes Tg et dTG (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO1%, (c) PCL/ZnO 2%, (d) PCL/ZnO 4%, (e) PCL/ZnO 5%, (f) PCL/ZnO 10%, (g) PCL/ZnO 15%.

L'ATG a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des NCs PCL/ZnO. La **Figure III.20** présente les thermogrammes TGA et des thermogrammes différentiels des films. Le polymère vierge présente une seule perte de poids à 396°C, avec une vitesse maximale. La dégradation thermique du PCL se produit sous une atmosphère inerte par scission de chaîne aléatoire et scission de groupe terminal spécifique, la courbe ATG du PCL vierge présente une dégradation en une seule étape, un phénomène de perte de poids unique, correspondant à la pyrolyse du polymère ^[18]. Le début de la dégradation se produit à 356°C, la température de dégradation finale (Tf) est de 392°C et le pic de décomposition maximal est à 396°C (Tmax). La dégradation thermique du PCL dans une atmosphère inerte (azote) est réalisée par une réaction de pyrolyse des esters qui détruit les chaînes polyester et libère du CO₂, HO et forme des groupements acides carboxyliques. La pyrolyse conduit à une distribution aléatoire des chaînes clivées le long de la chaîne. Lorsque deux réactions de pyrolyse se produisent avec des fonctions ester adjacentes, l'un des produits de réaction est l'acide 5-hexénoïque ^[19].

Dans les NCs PCL/ZnO, la présence des NPs de ZnO réduit la température de dégradation du matériau. La température de décomposition du PCL est supérieure à celle de son NCs, le résidu du PCL est de 1,21% ce qui indique une dégradation complète de matériaux, par contre le résidu dans les nanocomposites augmente avec l'augmentation du pourcentage de ZnO. On peut conclure que le ZnO rend le PCL plus résistant à la chaleur. Cependant, étant donné que le point de fusion du PCL est trop bas à environ 60°C, il est peu probable qu'une dégradation thermique se produise au cours d'un usinage thermique à basse température.

Tableau III.13 : Les température de dégradation à 5,10 et 50% de la perte en masse du PCL et PCL/ZnO films nanocomposites.

Nanocomposites	Température de dégradation, °C				Résidu à 600°C
	5%	10%	50%	Max	
PCL	356	367	392	396	1,21
PCL/ZnO 1%	303	323	361	369	1,51
PCL/ZnO 2%	289	306	341	349	2,43
PCL/ZnO 4%	264	277	307	318	7,22
PCL/ZnO 5%	271	285	318	333	4,48
PCL/ZnO 10%	256	265	296	308	10,88
PCL/ZnO 15%	253	264	301	304	16,32

III.2.1.6. Propriétés mécaniques

Des essais de traction ont été réalisés pour étudier l'impact des NPs de ZnO incorporées sur les propriétés mécaniques des NCs à base de PCL. Les courbes de contrainte-déformation typiques du PCL pur et de ses NCs sont présentées dans la **Figure III.21** et les données obtenues sont résumées dans le **Tableau III.14**.

Les courbes présentent un seuil d'écoulement correspond aux matériaux ductiles. Le PCL pur a montré une limite d'élasticité typique à une contrainte de 33 % et une déformation de 15%, suivie d'une brusque diminution et une contrainte stable avec une déformation jusqu'à 972 puis une rupture.

Comme le montre la **Figure III.21**, les NPs ont affecté les propriétés mécaniques des films NCs. Un pourcentage plus faible en poids de NPs a conduit à un fort effet de renforcement, augmentant le module de young, et une diminution de la résistance à la traction, Force de traction à la rupture et Déformation à la rupture. Cela peut être dû au fait que les NPs ont une énergie de surface élevée et qu'elles sont faciles à agréger, ce qui entraîne une mauvaise et faible dispersion dans la matrice PCL ^[19, 20].

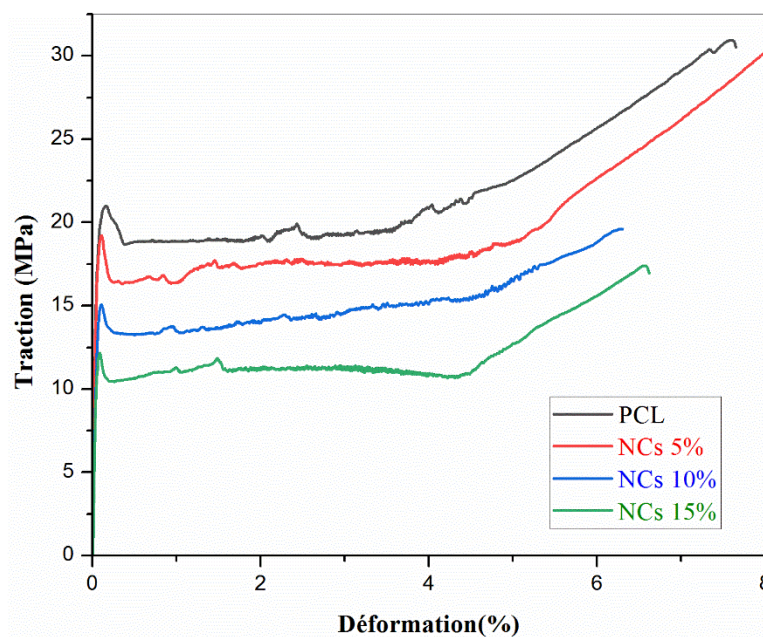


Figure III.22 Diagramme de contrainte-déformation (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO 5%, (d) PCL/ZnO 10%, (e) PCL/ZnO 15%.

Tableau III.14: Propriétés mécaniques du PCL pur et ses NCs.

Échantillons	Module de Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation charge maximale (%)	Force de traction à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PCL pur	300	33	972	15	976
PCL/ZnO 5 %	446	30	867	14	872
PCL/ZnO 10 %	305	20	682	12	693
PCL/ZnO 15 %	426	18	513	11	538

III.2.1.7. Propriétés électriques

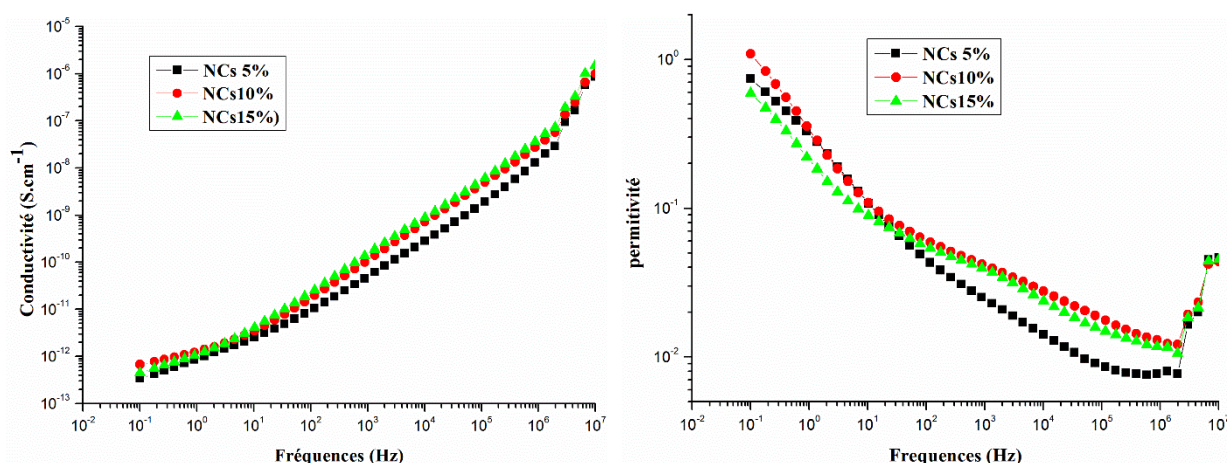


Figure III.23: La conductivité et permittivité électrique des NCs (a) PCL/ZnO 5%, (b) PCL/ZnO 10%, PCL/ZnO 15%.

Selon Seow Jecg Chin et al ^[21], le polycaprolactone présente une conductivité inférieure à 10^{-15} ($S.cm^{-1}$) en tant que polymère vierge ^[22] donc il est isolant électrique, la conductivité des NCs passe de 10^{-15} jusqu'à $7.33 \cdot 10^{-7}$ ($S.cm^{-1}$) pour les NCs à 5%, $9.54 \cdot 10^{-7}$ ($S.cm^{-1}$) pour les NCs à 10% et $1.49 \cdot 10^{-6}$ ($S.cm^{-1}$) pour les NCs à 15% , la conductivité électrique augmente avec l'augmentation du taux des NPs de ZnO qui provoque un allongement des chaînes polymériques sous l'effet d'un champ de force externe intense. Alors l'incorporation des NPs de ZnO à une matrice polymère isolante permet de la rendre conductrice d'électricité. On peut observer que la permittivité (ϵ) augmente jusqu'à une valeur maximale à 10 % en poids (1.10

$\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$), puis qu'il diminue avec la diminution de la teneur en ZnO, ($0.73 \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ à 5% en poids), et diminue ($0.57 \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ à 15% en poids).

La conductivité électrique des NCs et la permittivité dépendent de la teneur en ZnO. L'augmentation de ϵ avec l'augmentation de la concentration en ZnO est due à l'augmentation de la densité de porteurs de charge ^[23] à la suite de la dispersion des NPs de ZnO dans la matrice polymère.

III.2.2. Les nanoblends ou NCs ternaires

Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et électriques des nanoblends PCL/PLA 50/50% ont été caractérisées. Le mélange à différents taux de NPs de ZnO a été étudiée afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et de choisir le pourcentage optimal de la nanocharge.

III.2.2.1 Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

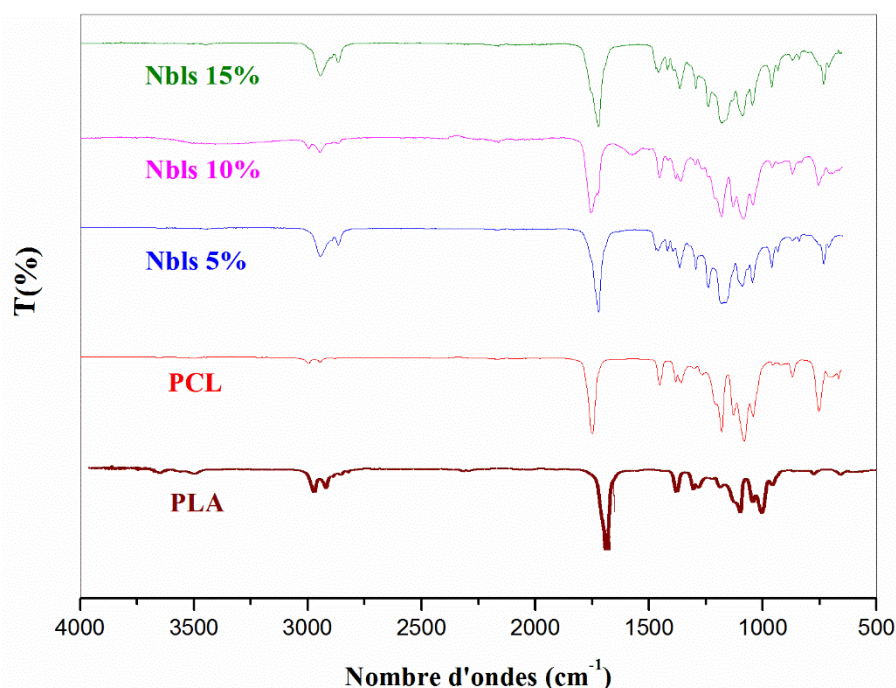


Figure III.24: spectre FTIR : (a) PCL pur, (b) PCL/PLA/ZnO (50/50/5), (c) PCL/PLA/ZnO (50/50/10), (d) PCL/PLA/ZnO (50/50/15).

L'analyse FTIR est mise à profit pour mettre en évidence la présence de la nanocharge (ZnO) dans les nanocomposites ternaires PLA/PCL/ZnO et d'étudier l'effet de cette nanocharge sur la miscibilité des deux polymères PLA et PCL.

Dans le spectre FTIR, du PLA, le pic situé à 1759 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O (la fonction ester), et à 1278 , et 1059 cm^{-1} relatifs aux vibrations d'élongation des liaisons C-O.

Les spectres FTIR des nanoblends PCL/PLA/ZnO à différents pourcentages montrent un décalage de la position du pic lié au groupement carbonyle du PCL, vers des longueurs d'onde inférieure avec l'augmentation du pourcentage du ZnO. Alors que pour la liaison C=O du PLA qui se montre à la longueur d'onde 1759 cm^{-1} , se décale vers une longueur d'onde inférieure pour les nanoblends de 5%, et elle disparaît complètement pour les nanoblends en 10 et 15%. Les spectres dévoilent aussi une apparition des bandes larges et intenses entre 2800 et 3000 cm^{-1} . Une indication de la présence des liaisons de type liaison hydrogène.

III.2.2.2 L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

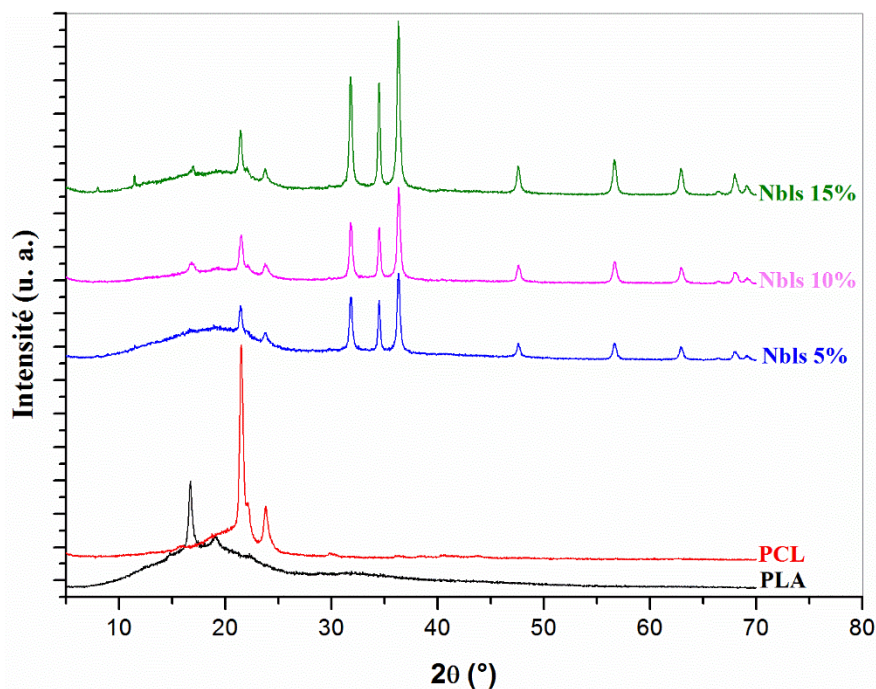


Figure III.25 : Difractogramme (RX) : (a) PLA pur, (b) PCL pur, (c) PCL/PLA/ZnO (50/50/5%), (d) PCL/PLA/ZnO (50/50/10%), (e) PCL/PLA/ZnO (50/50/15%).

La **Figure III.24** montre les diffractogrammes RX de PLA pur, PCL pur et les nanoblends PCL/PLA/ZnO 50/50/5%, 50/50/10% et 50/50/15%.

L'interaction entre les rayons X et les matériaux, qui donne des plans de diffraction caractéristiques pour chaque matériau, est illustrée à la **Figure III.24**. Les données

cristallographiques démontrent la nature orthorhombique du PLA avec des plans de diffraction 2θ à 14,45, 16,99, 19,14, 22,78, et 29,35° attribués aux plans (001), (101), (012), (013) et (004), respectivement, Il a également été possible d'observer les pics de diffraction du PCL orthorhombique à 21,43 et 23,98° correspondant aux les plans (110) et (200).

D'après ce qui précède, le comportement des polymères (PCL et PLA) à l'intérieur des nanoblends préserve leur nature cristallographique car ils présentent le même déplacement de l'angle de diffraction 2θ [24]. En revanche, des changements dans la cristallinité des nanoblends (5,10 et 15%) a été observé. Tout d'abord, l'ajout de ZnO-NPs favorise la dégradation en diminuant les processus de nucléation, en générant une plus grande mobilité des chaînes de polymères et en provoquant de nouvelles diffractions. Deuxièmement, l'introduction de NPs de ZnO a entraîné une diminution de la résolution et l'intensité des pics de diffraction en raison d'une modification de la cristallinité. Cette observation suggère que les NPs de ZnO réduit les interactions de liaison hydrogène intramoléculaires générant des espaces intermoléculaires le long des chaînes de polymères [25].

III.2.3. Propriétés mécaniques

III.2.2.3.a Essais de traction

La **Figure III.25** montre Les courbes de contrainte-déformation du PCL pur, PLA pur et les nanoblends PCL/PLA (5,10,15%). Le module de young, la résistance à la traction, la déformation, force de traction à la rupture et la déformation à la rupture sont regroupés dans le **Tableau III.15** La résistance à la traction des matériaux composites dépend généralement de la capacité de transfert des contraintes entre les charges et les matrices, qui sont considérablement affectées par leur adhésion interfaciale. Nous avons constaté que la résistance à la traction nanoblends diminuait progressivement avec l'augmentation de la teneur en nanocharge de ZnO, causée par l'agglomération des charges pendant le mélange en solution, ce qui entraîne une mauvaise adhérence interfaciale des nanoparticules et de la matrice [26].

L'hypothèse est que de grandes quantités de NPs n'ont pas renforcé la matrice, mais ont introduit des défauts dans les Nanoblends.

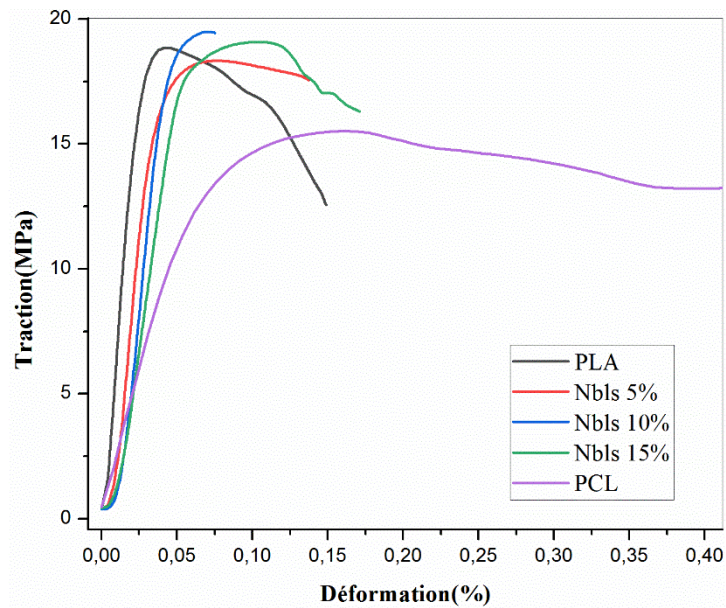


Figure III.26 : Diagramme de contrainte-déformation (a) PLA pur, (b) PLA/PCL/ZnO5%, (c) PLA/PCL/ZnO10%, (d) PLA/PCL15% (e) PCL pur.

Tableau III.15: Propriétés mécaniques du PCL pur, PLA pur et les nanoblends PCL/PLA/ZnO (5,10,15%).

Échantillons	Module de Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation charge maximale (%)	Force de traction à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PLA pur	1123	22	6	3	101
PCL pur	300	33	972	15	976
PCL/PLA/ZnO5%	819	18	7	3	22
PCL/PLA/ZnO 10 %	993	19	6	4	33
PCL/PLA/ZnO 15%	697	19	10	3	33

III.2.2.4 Propriétés électriques

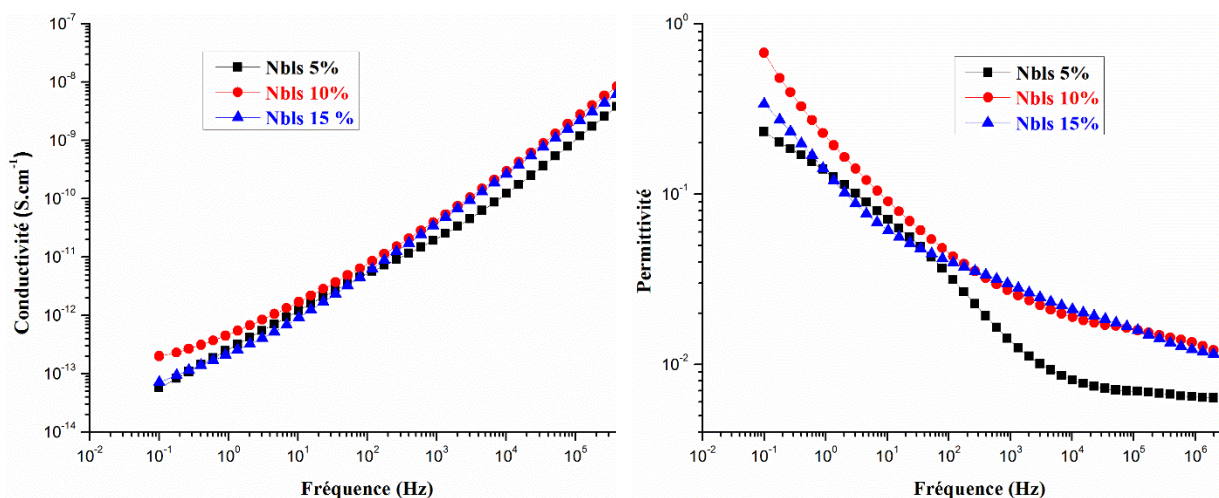


Figure III.27: La conductivité électrique de (a) nanoblends PCL/ZnO/PLA 5%, (b) PCL/ZnO/PLA 10%, (c) PCL/ZnO/PLA 15%.

Comme on a vu précédemment la conductivité électrique du PCL est inférieure à 10^{-15} (S.cm⁻¹), selon Xue B et al [27]. Le PLA est un isolant d'électricité sa conductivité électrique est aussi faible que $4.2 \cdot 10^{-12}$ (S.cm⁻¹) dans ce cas la conductivité des nanoblends augmente à $1.82 \cdot 10^{-8}$ pour le Nbls à 5%, $2.48 \cdot 10^{-8}$ pour le Nbls à 10%, $3.52 \cdot 10^{-8}$ pour le Nbls à 15% comparant avec les NCs (5,10,15%) les nanoblends (5,10,15%) possèdent une conductivité électrique faible ce qui rend les chaînes polymériques moins flexibles.

La permittivité des Nbls diminue avec la diminution de la teneur de NPs ZnO en Poids (0.66 C²J⁻¹m⁻¹ à 10% en poids), (0.33 C²J⁻¹m⁻¹ à 15% en poids, (0.22 C²J⁻¹m⁻¹ à 5% en poids) comparant avec la permittivité des nanocomposites elle devient faible dans le cas des nanoblends. Cela a pour effet direct de diminuer la densité du nombre de porteurs de charge et leur mobilité avec une contribution réduite de la permittivité [27].

III.3. Les NCs à base de PCL /ZnO modifié par PEG

Les propriétés physico-chimiques, des nanocomposites PCL/ZnO-PEG 2,4 et 6% ont été caractérisées. L'activité antibactérienne et la biodégradation ont été étudiées.

III.3.1 Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

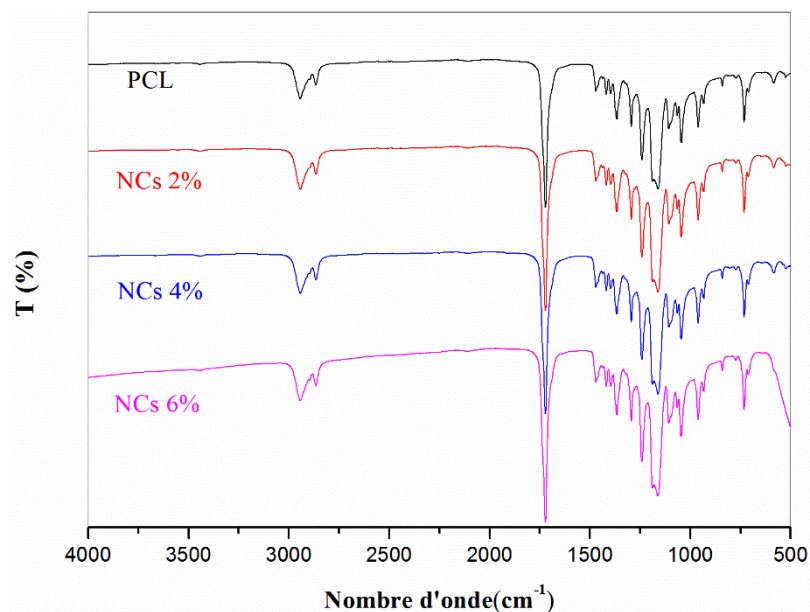


Figure III.28: Spectres FTIR (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.

Afin d'évaluer la structure chimique les spectres FTIR du PCL pur et ses NCs PCL/ZnO-PEG sont présentés dans la **Figure III.27**.

L'attribution des bandes spectrales typiques des différents groupes chimiques est basée sur les données de la littérature ^[19, 20]. Le pic attribué au mode de vibration d'étirement de Zn-O est visible dans la région $700-400\text{ cm}^{-1}$ ^[7]. Pour le spectre du PCL/ZnO-PEG 6%. L'intensité du pic liée à la liaison Zn-O est beaucoup moins importante pour les autres films où la concentration en ZnO est plus faible. Pour la matrice PCL, les bandes d'absorption caractéristiques sont observées dans les spectres comme suit : étirement asymétrique et symétrique du méthylène à 2944 et 2865 cm^{-1} , respectivement ; étirement du carbonyle à 1722 cm^{-1} ; cisaillement et déformation du méthylène à 1471 et 1397 cm^{-1} , respectivement ; torsion du méthylène sous forme de pics multiples de 1187 à 1045 cm^{-1} ; étirement du C-O à 1294 et 1241 cm^{-1} (pour O-(C=O)-C) et 961 et 934 cm^{-1} (pour C-C-O).

Cependant, aucun changement spectral n'a été constaté dans les films NCs PCL/ZnO-PEG. Contrairement à certains rapports de la littérature ^[28].

Les interactions des nanoparticules avec le PCL organique n'ont pas été mises en évidence par l'analyse FTIR dans cette étude. Augustine et al ^[29] ont observé un décalage de position du

mode d'étirement du carbonyle indiquant une liaison hydrogène entre les groupes carbonyles du PCL et les fragments hydroxyles du ZnO. Dans le cas des NCs PCL/ZnO-PEG, le PCL et le PEG comprennent tous les deux un oxygène accepteur de protons, c'est-à-dire des groupes carbonyle et éther, respectivement. Les deux entités chimiques sont en compétition pour la formation d'une liaison hydrogène avec l'hydroxyle donneur de protons, très probablement en faveur de la liaison hydroxyle-éther. En outre, la couche de PEG pourrait avoir un effet d'écran empêchant la formation de la liaison hydrogène hydroxyle-carbonyle. Par conséquent, aucun effet spectral n'a été observé dans les spectres FTIR des films NCs PCL/ZnO-PEG ^[4].

III.3.2 L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

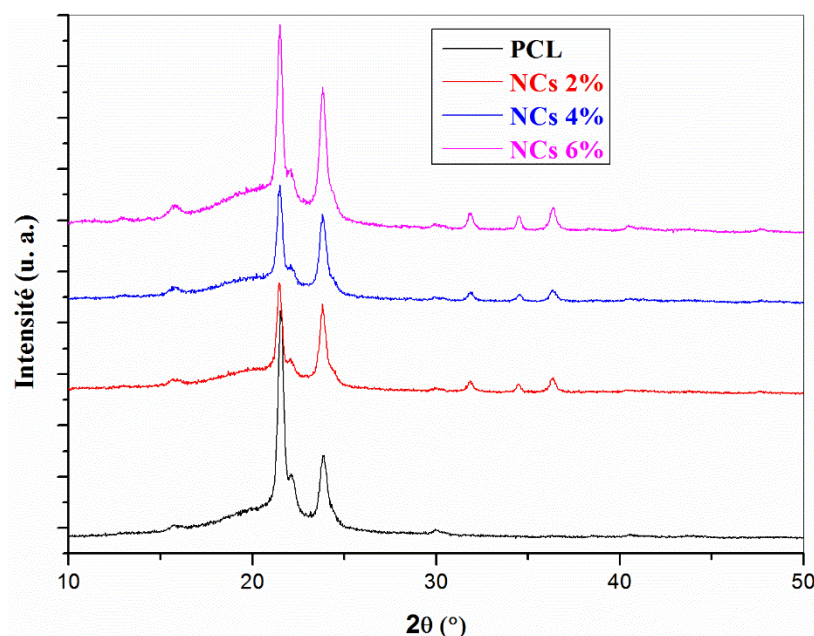


Figure III.29: Difractogrammes (RX) (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.

La Figure III.28 montre les diffractogrammes XRD du PCL et ses NCs PCL/ZnO-PEG. Dans l'intervalle de 2θ de 20° à 26° , PCL a ses (110), (111) et (200) réflexions cristallines orthorhombique ^[30], correspondant à des valeurs 2θ de $21,5$, $22,2$ et $23,8^\circ$, respectivement, La nature cristalline du PCL peut provenir d'interactions polaires entre les groupes carbonyles de la chaîne polymère ^[31].

Les pics liés à la structure cristalline de ZnO sont observés dans la plage 2θ de 30° à 37° comme mentionné dans la rubrique ci-dessus. Comme prévu, l'intensité des pics est proportionnelle à la charge en ZnO dans les films NCs.

Il a été rapporté dans la littérature que la présence des NPs de ZnO affecte la cristallinité du PCL [32]. Les trois pics suggèrent que la nature semi-cristalline du PCL est altérée par la présence de ZnO. Par conséquent, la cristallinité des films NCs a été estimée à partir des diffractogrammes DRX. La méthode de déconvolution a été utilisée pour calculer l'aire des pics cristallins et pointus ainsi que la largeur halo amorphe centré à $20,6^\circ$, comme le montre la **Figure III.28**. Le rapport de la surface des diffractions cristallines à la surface totale des diffractogrammes (dans la plage de 10° à 30°) a été prise comme le degré de cristallinité. Le **Tableau III.16** indique que la cristallinité diminue lorsque la charge de ZnO augmente dans les NCs. Ceci est le résultat de la rupture des chaînes polymériques empaquetées par les NPs de ZnO. En outre, leur présence pourrait gêner la mobilité des chaînes adopter une conformation optimale. Cela conduit à la réduction de la commande à grande échelle et donc à la réduction du degré de cristallinité. En outre, la taille des cristallites de la phase semi-cristalline dans les NCs a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer et répertoriée dans le **Tableau III.3.2**. On peut voir que la taille des cristallites augmente légèrement avec l'augmentation de la charge de NPs de ZnO. Cela pourrait être attribué à l'effet de nucléation des NPs. Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer la cristallisation du PCL tels que la nature du solvant et la vitesse de coulée car ils affectent la conformation du polymère.

Tableau III.16 : La cristallinité et la taille des cristallites du PCL dans les nanocomposites PCL/ZnO-PEG.

Nanocomposites	Cristallinité (%)	La taille des cristallites (nm)		
		D ₁₁₀	D ₁₁₁	D ₂₀₀
PCL	40	25.1	22.5	19.7
PCL/ZnO-PEG 2%	35	26.9	22.6	20.2
PCL/ZnO-PEG 4%	35	27.1	23.4	20.2
PCL/ZnO-PEG 6%	33	27.9	24.2	20.9

III.3.3. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG a été réalisée pour évaluer la stabilité thermique des nanocomposites PCL/ZnO-PEG.

L'évaluation de la stabilité thermique à haute température est essentielle notamment dans la fabrication de dispositifs comprenant du PCL comme composé principal ou comme co-

composant. La **Figure III.29** présente les thermogrammes TGA et des thermogrammes différentiels des films tels que préparés.

De plus, les températures de dégradation concernant 5, 10 et 50 % de perte de poids sont rassemblés dans le **Tableau III.17**; comme le montre la **Figure III.29**, le PCL présente un seul profil de perte de poids avec une vitesse maximale à 411 °C. La dégradation thermique du PCL se produit par une scission aléatoire de chaîne et une scission de groupe terminal spécifique, comme indiqué dans la littérature ^[33].

Le premier mécanisme implique la pyrolyse des esters avec libération de CO₂, H₂O et acide hexénoïque. Le deuxième mécanisme résulte de la dépolymérisation décompressée et de la libération de monomère de ϵ -caprolactone.

Dans les nanocomposites PCL/ZnO-PEG à l'étude, la présence de NPs ZnO-PEG diminue la température de dégradation du matériau. D'après le **Tableau III.17**, Le PCL avait une température de décomposition plus élevée que ses nanocomposites Ce comportement a été rapporté par Mallakpoor et al ^[34] et d'autres ressources de la littérature récente ^[35] Concluant que le ZnO favorise la décomposition thermique de la matrice polymère.

Cependant, sachant que le point de fusion du PCL est trop bas autour de 60°C, il serait peu probable qu'une dégradation thermique se produise lors du processus impliquant PCL/ZnO-PEG à l'état fondu inférieure à 200°C.

Tableau III.17 : Données TGA des films PCL et PCL/ZnO-PEG NCs.

Nanocomposites	Température de dégradation °C				
	5%	10%	50%	Max	Résidu à 600 C°
PCL	371	381	407	410	0.87
PCL/ZnO-PEG 2%	260	276	316	338	0.17
PCL/ZnO-PEG 4%	262	277	321	334	1.94
PCL/ZnO-PEG 6%	257	272	311	315	1.12

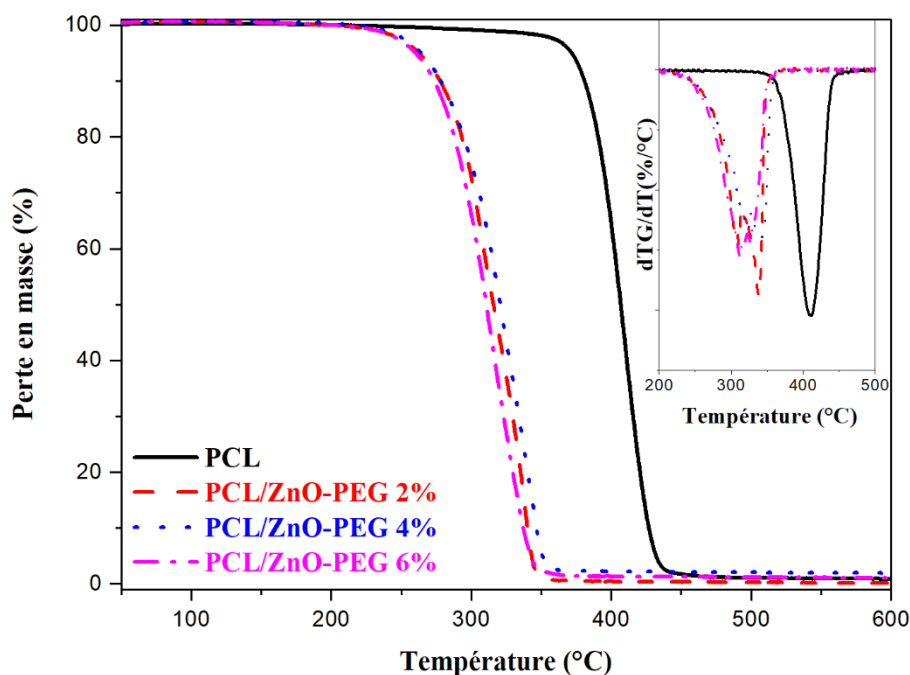


Figure III.30 : Thermogrammes Tg et dTG PCL, PCL/ZnO-PEG 2%, PCL/ZnO-PEG 4% et PCL/ZnO-PEG 6%.

III.3.4. Cinétique de dégradation thermique

Afin d'estimer qualitativement la cinétique de la décomposition des nanocomposites PCL/ZnO-PEG, les données TGA ont été exploitées à l'aide de la méthode Coats-Redfern ^[36], $\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$ d'ajustement de modèle. Le **Tableau III.18** rassemble les valeurs déterminées de E, lnA et le coefficient de corrélation linéaire des nanocomposites PCL/ZnO-PEG pour chaque modèle cinétique. Plusieurs auteurs ont rapporté des études cinétiques sur la décomposition thermique du PCL utilisant beaucoup plus des méthodes fiables. Marquez ^[37] a déterminé le triplet cinétique comme E=170-179 kJ/mol, lnA=28,98 et le modèle Avrami-Erofeev A3/2. Hadj-Hamou ^[38] a trouvé des résultats similaires avec E=172 kJ/mol, lnA=29.55 et le modèle Avrami-Erofeev A3/2. Très récemment, Merino ^[39] a déterminé l'énergie d'activation comme E=153-160 kJ/mol. D'après le **Tableau III.18** le meilleur ajustement linéaire du Coats-Redfern l'équation est trouvée en utilisant le modèle cinétique Avrami-Erofeev A3/2 $[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$ donnant E=161,5 kJ/mol et lnA=27,4. Ceci est confirmé par la littérature susmentionnée.

Le **Tableau III.18** rapporte également les paramètres cinétiques calculés pour les nanocomposites PCL/ZnO-PEG. Les valeurs des énergies d'activation du PCL/ZnO-PEG sont presque deux fois inférieures à celles du pur PCL. Sur la base des résultats, on peut conclure que l'analyse cinétique confirme l'effet catalytique des NPs ZnO-PEG sur la décomposition thermique du PCL. L'effet catalytique du ZnO a également été rapporté récemment pour des nanocomposites à base de polyester et de poly (acide lactique) ^[40].

Tableau III.18 : calcul du triplet cinétique de la dégradation thermique des films PCL et les nanocomposites PCL/ZnO-PEG (2, 4 et 6%).

Model	PCL			PCL/ZnO-PEG 2%		
	E(KJ/mol)	LnA	R ² _{adj.}	E(KJ/mol)	LnA	R ² _{adj.}
P2	88.9	13.9	0.9843	41.1	6.1	0.9846
P3	55.5	7.6	0.9821	24.2	2.2	0.9799
P4	38.8	4.4	0.9793	15.7	0.1	0.9729
A3/2	161.8	27.4	0.9994	76.8	14.1	0.9986
A2	118.3	19.6	0.9993	55.2	9.4	0.9985
A3	75.1	11.5	0.9992	33.6	4.6	0.9982
A4	53.6	7.4	0.9991	22.8	2.0	0.9977
D1	389.2	67.4	0.9870	193.3	37.6	0.9892
D2	423.7	73.1	0.9927	209.9	40.6	0.9938
D3	464.3	79.1	0.9971	229.4	43.4	0.9973
D4	437.1	74.1	0.9945	216.4	40.5	0.9953
F0	189.0	32.0	0.9862	91.8	16.9	0.9879
F1	247.8	43.0	0.9994	120.1	23.3	0.9988
F2	321.8	56.8	0.9965	155.3	31.1	0.9941
F3	409.9	73.1	0.9842	196.9	40.4	0.9805

Model	PCL/ZnO-PEG 4%			PCL/ZnO-PEG 6%		
	E(KJ/mol)	lnA	R ² _{adj.}	E(KJ/mol)	LnA	R ² _{adj.}
P2	37.3	5.1	0.09939	41.6	6.3	0.9884
P3	21.6	1.5	0.9916	24.6	2.4	0.9849
P4	13.8	-0.4	0.9880	16.0	0.2	0.9797
A3/2	70.4	12.6	0.9991	7.1	14.6	0.9999
A2	50.4	8.3	0.9991	56.2	9.8	0.9999
A3	30.4	3.8	0.9989	34.3	4.8	0.9999
A4	20.4	1.4	0.9988	23.3	2.2	0.9999
D1	178.0	34.2	0.9960	194.9	38.3	0.9918
D2	193.6	36.9	0.9987	212.1	41.5	0.9962
D3	211.7	39.4	0.9999	232.3	44.5	0.9991
D4	199.6	36.8	0.9994	218.8	41.5	0.9974
F0	84.2	15.1	0.9954	92.7	17.3	0.9909
F1	110.5	21.1	0.9991	121.9	23.9	0.9999
F2	143.2	28.4	0.9875	158.5	32.2	0.9928
F3	182.0	37.0	0.9684	201.9	41.9	0.9769

III.3.5. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC

La **Figure III.30** illustre les thermogrammes de DSC du PCL pur et de ceux de ses NCs enregistrés lors du deuxième cycle de chauffage -50°C à 100°C et de refroidissement 100°C à 50°C . Les caractéristiques thermiques des films NCs PCL/ZnO-PEG sont regroupés dans le **Tableau III.19**.

On peut constater une légère diminution (négligeable) de la température de fusion T_f l'ajout des NPs de ZnO n'affecte pas la température de fusion mais il a entraîné une diminution significatif du taux de cristallinité de 40% pour le PCL pur à 22% pour le NCs 6%.

La modification des NPs de ZnO par PEG joue un rôle très important à l'apparition de ce phénomène qui est étroitement lié à la bonne dispersion des NPs de ZnO le long de la matrice PCL, en effet la présence d'interactions spécifiques développées entre la matrice et le nanorenforts conduira à une réduction de l'ordre au sein de la matrice PCL. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X.

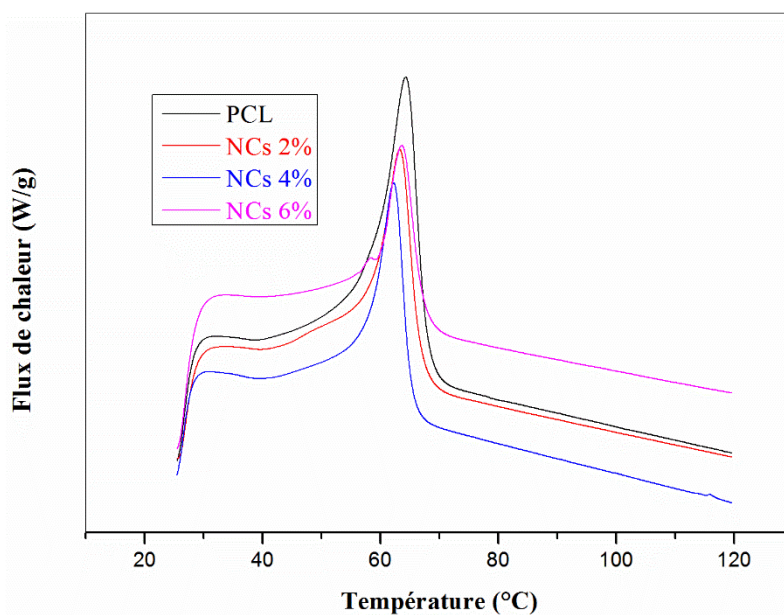


Figure III.31: Thermogrammes DSC (a) PCL pur, (b) PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.

Tableau III.19 : Les caractéristiques thermiques des films NCs PCL/ZnO-PEG.

Films	T_f (°C)	χ_c (%)
PCL pur	64.1	41
PCL/ZnO-PEG 2%	63.24	31
PCL/ZnO-PEG 4%	62.18	29
PCL/ZnO-PEG 6%	63.69	22

III.3.6 Microscopie électronique à balayage MEB

La morphologie des films préparés a été étudiée par microscopie électronique à balayage.

Tout d'abord, les photographies MEB des films PCL, PCL/ZnO 6% et PCL/ZnO-PEG 6% sont présentées dans la **Figure III.31**. (a). L'examen visuel révèle que le film contenant des NPs de ZnO sans modification de surface est un matériau blanc opaque. Cela suggère que le mélange est hétérogène. En raison de la nature chimique dissemblable des constituants, une séparation de phase s'est produite.

D'autre part, une dispersion uniforme des nanoparticules de ZnO-PEG est observée dans les **Figures III.3.1**. (c), (d) avec peu ou pas d'agrégations.

En outre, le film PCL/ZnO-PEG est transparent et d'apparence très similaire au film de PCL pur, comme le montre la **Figure III.31** (a). Il est bien connu que l'incorporation des nanoparticules induit une transformation des propriétés du polymère. Cela dépend de la dispersion des nanoparticules dans la matrice organique ^[41].

Apparemment, le traitement de surface du ZnO par le PEG a joué un rôle primordial dans le comportement des NPs vis-à-vis de la matrice polymère. Par conséquent, une bonne dispersion des NPs est obtenue dans le nanocomposite. Une explication possible de cet effet peut être attribuée à l'altération de la nature hydrophile de la surface des NPs de ZnO.

Le PEG agit comme un surfactant induisant la compatibilité entre les particules inorganiques et la phase organique. En conséquence, l'agrégation des NPs ZnO n'est plus possible, alors des nanocomposites bien dispersés ont été obtenus.

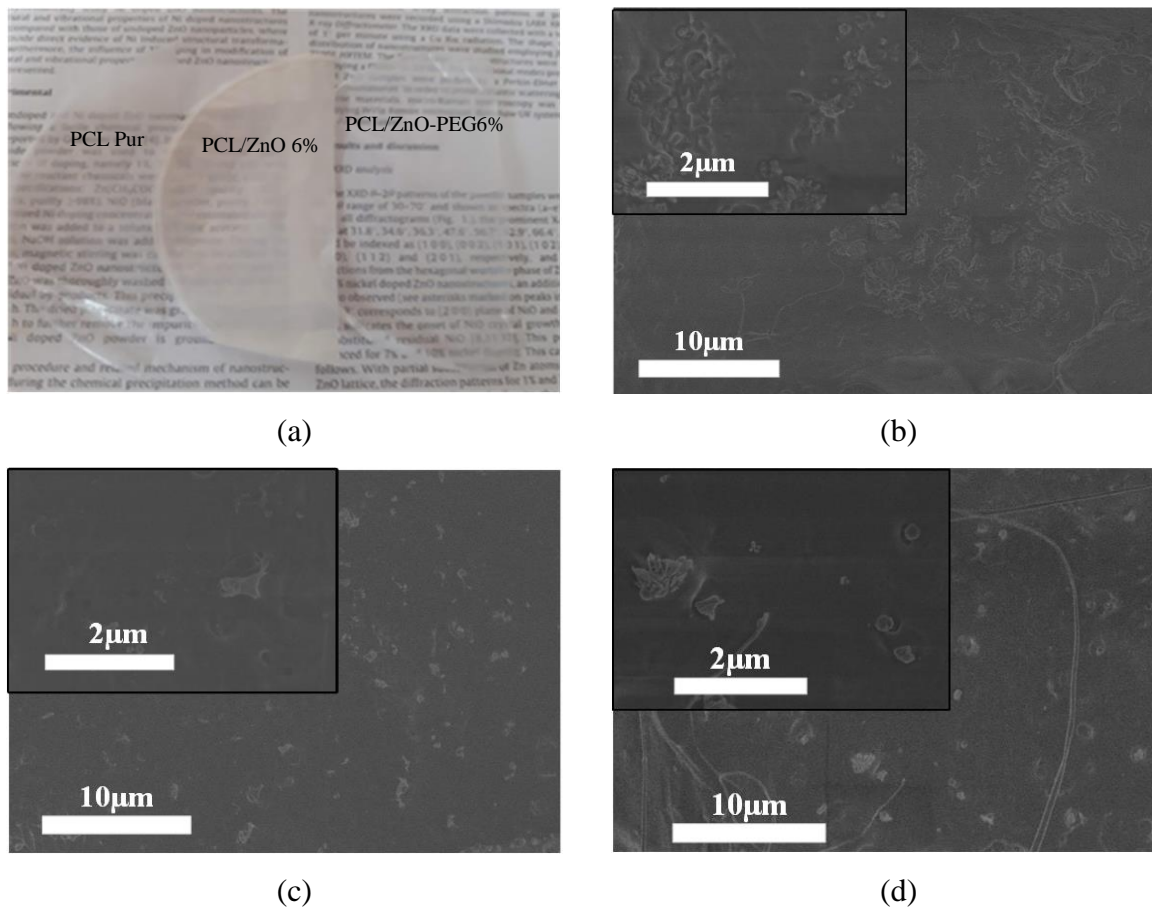


Figure III.32 : (a) examination visuelle des films PCL, PCL/ZnO6% et PCL/ZnO-PEG 6%,
 (b) images MEB du PCL/ZnO-PEG 2%, (c) PCL/ZnO-PEG 4%, (d) PCL/ZnO-PEG 6%.

III.4. L'étude de l'activité antibactérienne

III.4.1. L'activité antibactérienne des Nps de ZnO et ZnO-PEG

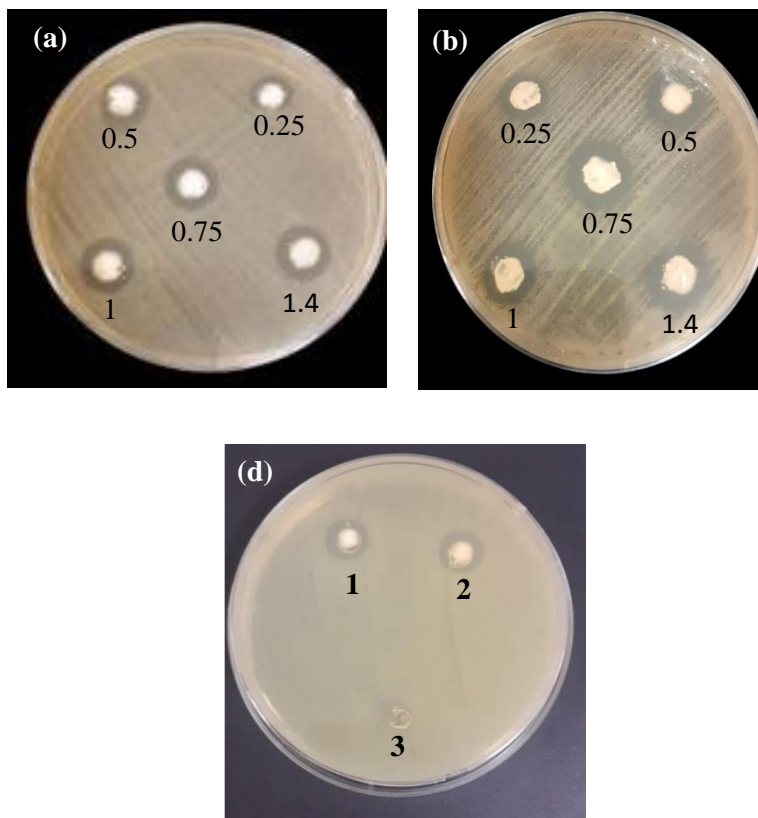


Figure III.33: Méthode de diffusion en puits (a) ZnO/S.aureus, (b) ZnO-PEG/S.aureus, (d) 1 : ZnO/E. coli 0.5M, 2 : ZnO-PEG/ E. coli 0.5M, 3 : PEG/E. coli 0.5M.

La sensibilité microbienne des nanoparticules de ZnO et de ZnO-PEG variait selon les espèces microbiennes et la concentration de NPs. Les concentrations d'essai de 0,5 M, 0,75 M, 1 M et 1,4 M ont toutes produit des zones d'inhibition, et les résultats sont indiqués dans le **Tableau III.20** et **Figure III.32**.

La zone d'inhibition reflète la sensibilité de l'espèce bactérienne à l'inhibiteur, et en fait, les souches sensibles aux agents antimicrobiens présentent des rayons d'inhibition plus importants que les souches plus résistantes.

Les résultats ont montré que les NPs de ZnO et ZnO-PEG possèdent des effets antibactériens et qu'il existe une zone d'inhibition. Les nanoparticules de ZnO et ZnO-PEG n'ont inhibé les bactéries qu'à des concentrations suffisamment élevées environ 0,5 M pour les NPs de ZnO-PEG et 0,75M pour les NPs de ZnO.

La concentration maximale d'espèces actives C_{\max} atteinte au rayon d'inhibition lors de la propagation aléatoire du chemin brownien est donnée dans le **Tableau III.20**.

Le diamètre d'inhibition en contact avec des NPs de ZnO et ZnO-PEG augmente avec l'augmentation de la concentration de 0,3 à 0,5M et sature à des concentrations supérieures atteignant 1,5 M. le PEG pur ne présente aucune activité anti bactérienne contre la souche E. coli tandis que les NPs de ZnO-PEG présentent une activité anti bactérienne contre les deux souches S. aureus et E. coli les rayons d'inhibition des NPs de ZnO-PEG et un peu plus important que ceux des NPs de ZnO, cela confirme que la modification des NPs de ZnO par PEG joue un rôle important dans l'activité anti bactérienne.

Tableau III.20: Concentration maximale des espèces actives C_{\max} atteinte aux rayons d'inhibition r au temps t lors de la propagation aléatoire dans les solutions aqueuses à température ambiante.

C_0 mol/L	ZnO			ZnO-PEG		
	r (mm)	C	T(s)	r (mm)	C_{\max}	T(s)
0,1	-	-	-	-	-	-
0,2	-	-	-	-	-	-
0,3	4,5	0,0882	1578	5	0,0798	1560
0,4	5,7	0,0223	15789	6.8	0,0145	15590
0,5	7	0,00487	23589	8	0,0036	22932
0,75	8,5	0,0212	33256	9.2	0,0139	32560
1	10	0,0240	48789	10,6	0,0165	45879
1,4	11,8	0,0254	67892	12.5	0,0173	65897

III.4.2. L'activité antibactérienne des NCs PCL/ZnO-PEG

L'étude du comportement antibactérien des nanocomposites PCL/ZnO-PEG est principalement focalisé sur quatre types de bactéries *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Pseudomonas aeruginosa* avec des techniques dont le principe se base sur l'étude de la culturabilité / développement des bactéries en présence ou en l'absence des matériaux par comptage des colonies formées sur le milieu nutritif ou par la mesure de la DO à 600 nm par spectrophotométrie.

Tableau III.21: les observations qualitatives récoltées après 24 h d'incubation à 37 °C.

	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
PCL pur	-	-	-	-
ZnO-PEG	+	+	+	+
PCL/ZnO 2%	+	+	+	+
PCL/ ZnO-PEG 2%	+	+	+	+

Les tests effectués ont montré une forte activité antibactérienne pour Les NPs de ZnO-PEG et le film NCs PCL/ZnO-PEG 2% contrairement à la matrice vierge (PCL), dans lesquels nous avons remarqué que la croissance bactérienne pratiquement similaire à celle du témoin positif.

Le Tableau III.22 illustre les mesures des absorbances a une DO= 600nm et ceci à différents moments de l'étude, 0 h, 2h et 18h.

Tableau III.22 :mesures des absorbances a une DO= 600nm à différents moments de l'étude, 0 h, 2h et 18h.

<i>Staphylococcus aureus</i>			
	T=0	T=2h	T=18h
Témoin négatif	0,08	0,084	0,081
PCL pur	0,075	0,235	0,317
ZnO-PEG	0,289	0,228	0,206
PCL/ZnO 2%	0,128	0,216	0,255
PCL/ZnO-PEG 2%	0,153	0,155	0,096
<i>Escherichia Coli</i>			
	T=0	T=2h	T=18h
Témoin négatif	0,08	0,090	0,081
PCL pur	0,097	0,131	0,240
ZnO-PEG	0,159	0,176	0,122
PCL/ZnO 2%	0,147	0,206	0,179
PCL/ZnO-PEG 2%	0,106	0,101	0,076

<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			
	T=0	T=2h	T=18h
Témoin négatif	0.063	0.095	0.084
PCL pur	0.216	0.513	0.246
ZnO-PEG	0.181	0.185	0.171
PCL/ZnO 2%	0.040	0.240	0.154
PCL/ZnO-PEG 2%	0.106	0.101	0.076
<i>Klebsiella pneumoniae</i>			
	T=0	T=2h	T=18h
Témoin négatif	0.086	0.088	0.081
PCL pur	0.183	0.169	0.112
ZnO-PEG	0.283	0.208	0.282
PCL/ZnO 2%	0.028	0.198	0.080
PCL/ZnO-PEG 2%	0.162	0.155	0.083

Les résultats ont montré que les échantillons de NPs de ZnO-PEG, NCs PCL/ZnO-PEG 2% avaient une forte activité antibactérienne contre les quatre agents pathogènes, Par contre le film PCL pur a montré une activité presque négative contre le film PCL contre toutes les souches testées.

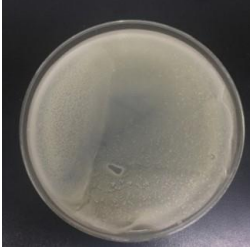
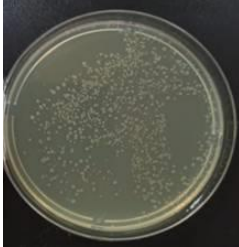
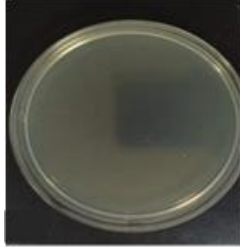
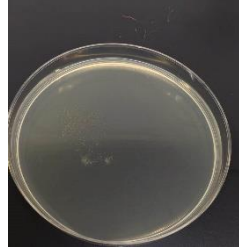
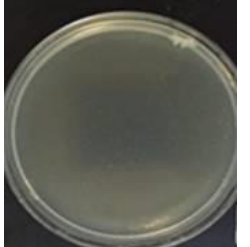

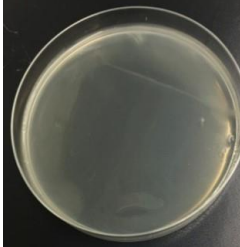
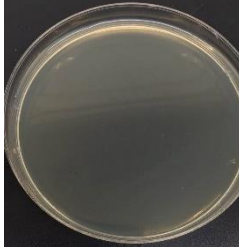
Les résultats de la méthode de dénombrement des colonies sont cohérents avec la méthode spectrophotométrique. Le nombre de colonies obtenues à partir des différents échantillons est exprimé en UFC/ml, comme indiqué dans le tableau ci-dessous.


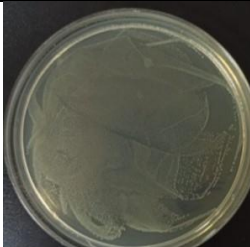


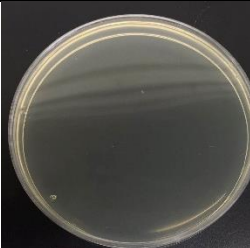


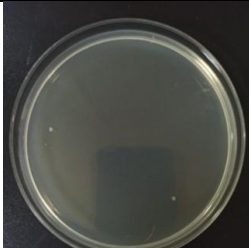
Tableau.III.23 : Le nombre de colonies obtenues avec les différents échantillons.

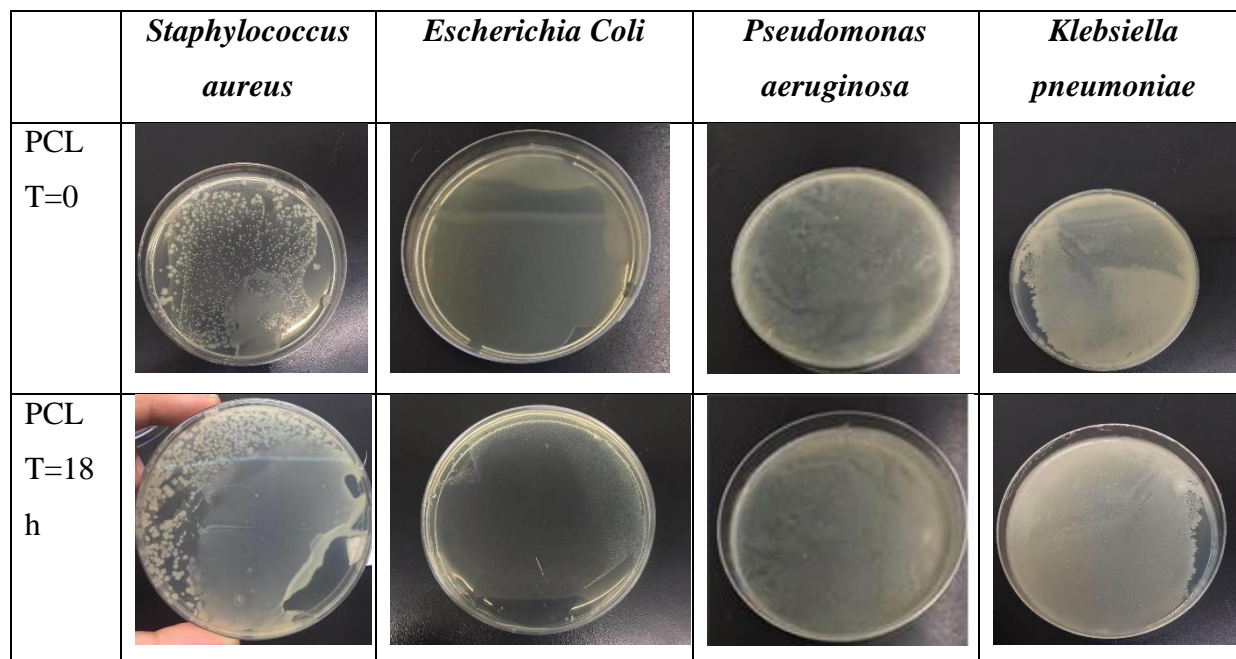
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Control (T₀)	(2,9)10 ⁹	(1,8)10 ⁹	(3,9)10 ⁸	(5,1)10 ⁸
PCL pur	(2,3)10 ⁹	(2,1)10 ⁹	(4,8)10 ⁸	(1,9)10 ⁹
ZnO-PEG	(2,1)10 ³	(1,8)10 ²	(2,9)10 ²	(1,9)10 ²
PCL/ZnO 2%	(2,8)10 ³	(1,9)10 ²	(2,3)10 ²	(1,4)10 ²
PCL/ZnO-PEG 2%	(1,9)10 ³	(2)10 ²	(2,3)10 ²	(2,1)10 ²

Le dénombrement sur boîte a été fait en comparaison avec un témoin T₀ et ceci vis-à-vis les quatre bactéries pathogènes testées et par apport à tous les échantillons. Les résultats sous forme images sont regroupés dans le **Tableau III.24** qui présente deux exemples d'une activité antimicrobienne positive et une autre négative.

Tableau III.24 : Comparaison le témoin T₀ vis-à-vis les quatre bactéries

	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
PCL/ ZnO 2% à T=0				
PCL/ ZnO 2% à T =18h				

	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
PCL/ZnO -PEG 2% à T=0				
PCL/ZnO -PEG 2% à T=18h				



L'inhibition de la croissance des bactéries (quelle que soit leur type) en présence des NPs testés est peut-être due principalement dû à la diffusion des ions Zn^{+} vers le milieu de culture. Une fois libérés, ces derniers pourraient interagir avec les surfaces membranaires des bactéries chargées négativement, entraînant ainsi une perturbation au niveau des fonctions normales de la membrane qui se traduit par une diminution significative des échanges de nutriments entre les cellules des bactéries et le milieu extérieur, conduisant à la mort radicale des bactéries.

III.5. Test de biodégradation en milieu solide

Afin d'avoir une appréciation visuelle des changements structuraux de nos échantillons, nous les avons photographiés avant et après l'enfouissement dans le sol forestier +compost.

D'après les résultats regroupés dans le **Tableau III.25** et présentés dans la **Figure III.33** on note d'une part une légère diminution des masses des échantillons, d'autre part, un changement d'aspects des films. Ces changements sont dus probablement au début de la biodégradation des échantillons. Le PCL pur se dégrade plus rapidement en comparant avec les NCs, aussi les NCs à pourcentage élevé de ZnO-PEG (6%) se dégradent plus lentement para port aux NCs à faible pourcentage (2, 4%), Ces résultat sont en bon accord avec l'activité antibactérienne, Le pourcentage le plus élevé de ZnO-PEG (dans les NCs) présente une activité anti bactérienne élevée et donc une faible biodégradation et vice versa. Ces films

nanocomposites pourront être appliqués au secteur d'emballage pour protéger les aliments à long terme.

La Figure III.33 montre les photographies prises avant et après 8 semaines d'enfouissement dans le sol forestier/compost.

Tableau III.25 : Masse du PCL et ses NCP mesurées avant et au cours de leur enfouissement dans le sol forestier + compost à température ambiante

Milieux	Semaine	PCL pur	2%	4%	6%
Sol forestier/compost	1 ^{ère}	0,0040	0.0050	0.0050	0.0050
	2 ^{ème}	0.0039	0.0047	0.0048	0.0049
	3 ^{ème}	0.0037	0.0046	0.0047	0.0048
	4 ^{ème}	0.0035	0.0044	0.0046	0.0046
	5 ^{ème}	0.0032	0.0040	0.0042	0.0043
	6 ^{ème}	0.0027	0.0038	0.0040	0.0040
	7 ^{ème}	0.0025	0.0035	0.0037	0.0038
	8 ^{ème}	0.0020	0.0032	0.0035	0.0035

Avant enfouissement
Chaque film pèse (0.005g)

4^{ème} semaine

8^{ème} semaine

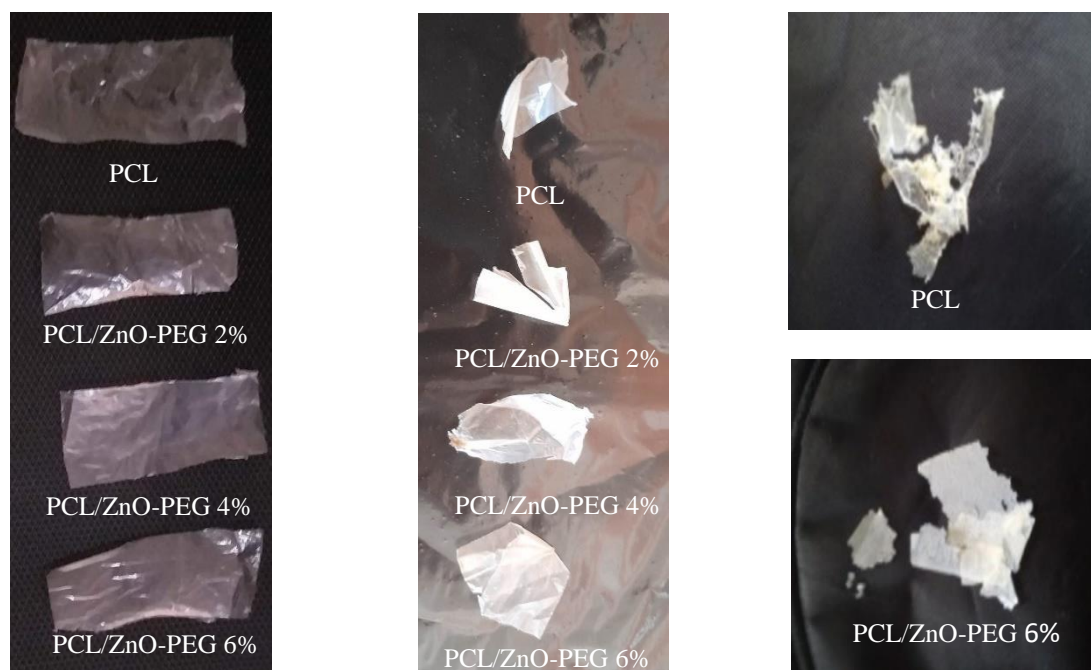


Figure III.34 : Photographies des films de PLA et ses nanocomposites prises avant et après enfouissement dans le sol forestier + compost.

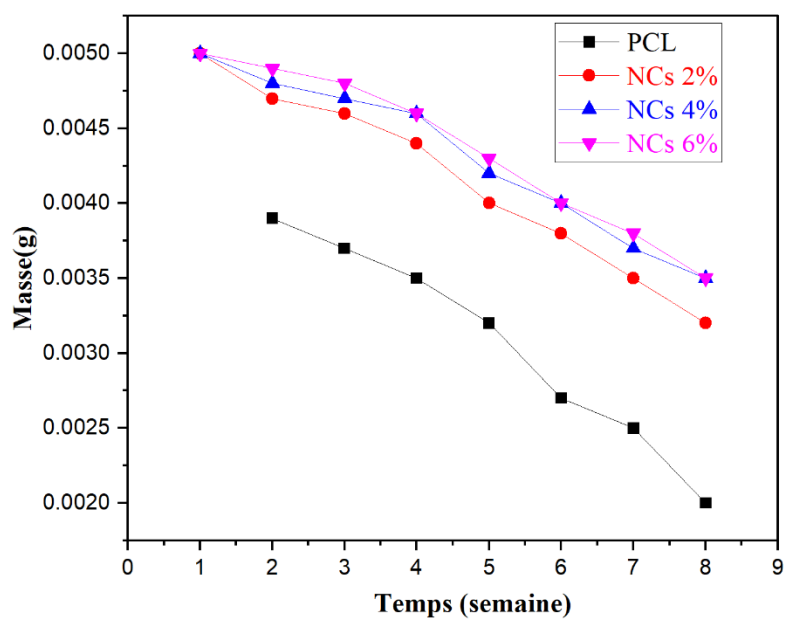


Figure III.35 : Variation de la masse en fonction du temps des films de PCL et ses nanocomposites enfouis dans le sol forestier +compost.

Références

- [1] D.D. Thongam, J. Gupta, N.K. Sahu, *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*.
- [2] N. Goswami, D.K. Sharma, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2010**, *42*, 1675.
- [3] G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2006**, *3*, 3577.
- [4] N. Sened, L. Djahnit, K. El-Miloudi, M.A. Lopez-Manchado, *Polym. Sci. - Ser. A* **2021**, *63*, 855.
- [5] N.S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić, *Thermochim. Acta* **2010**, *498*, 71.
- [6] A.R. Polu, R. Kumar, *E-Journal Chem.* **2011**, *8*, 347.
- [7] A. Sahai, N. Goswami, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2014**, *58*, 130.
- [8] Djahnit Leila, *Etude de l'effet Compatibilisant de l'oxyde de Zinc Dans Le Poly (Méthacrylate de Méthyle), Polyacétal, Poly(Vinyle Phénol) et Dans Le Blend Polyacétal/Poly(Vinyle Phénol) Novolaque*, FERHAT ABBAS - SETIF1, **2020**.
- [9] I. V. Minin, O. V. Minin, *Elements of Diffraction Quasi-Optics*, **1994**.
- [10] R. Ashraf, S. Riaz, Z.N. Kayani, S. Naseem, *Effect of Calcination on Properties of ZnO Nanoparticles*, Elsevier Ltd. **2015**.
- [11] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.* **2012**, *6*, 2.
- [12] S.R. Mohan, A. Uma Maheswari, M. Sivakumar, *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 16598.
- [13] D.L. Dorset, *Microsc. Microanal.* **1998**, *4*, 513.
- [14] J.L. Konne, B.O. Christopher, *J. Nanotechnol.* **2017**, *2017*.
- [15] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*.
- [16] F. Detrez, R. Seguela, G. Coulon, F. Detrez, R. Seguela, G.C. Etude, *Etude Par MFA* **2021**.
- [17] R.S. Reis, D. de H.S. Souza, M. de F.V. Marques, F.S. da Luz, S.N. Monteiro, *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *13*, 1324.
- [18] B. Yedekçi, A. Tezcaner, B. Yılmaz, T. Demir, Z. Evis, *J. Mech. Behav. Biomed.*

- Mater.* **2022**, 125.
- [19] C. Couhert, *Pyrolyse Flash à Haute Température de La Biomasse Ligno-Cellulosique et de Ses Composés : Production de Gaz de Synthèse*, **2007**.
- [20] M. Moniruzzaman, J. Chattopadhyay, W.E. Billups, K.I. Winey, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1178.
- [21] S.J. Chin, P. Hornsby, D. Vengust, D. Mihailović, J. Mitra, P. Dawson, T. McNally, *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 149.
- [22] S. Sayyar, E. Murray, B.C. Thompson, S. Gambhir, D.L. Officer, G.G. Wallace, *Carbon N. Y.* **2013**, 52, 296.
- [23] M. Ravi, S. Song, K. Gu, J. Tang, Z. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2015**, 195, 74.
- [24] V.O. Bulatović, V. Mandić, D. Kučić Grgić, A. Ivančić, *J. Polym. Environ.* **2021**, 29, 492.
- [25] C.D. Grande-Tovar, J.I. Castro, C.H. Valencia Llano, D.L. Tenorio, M. Saavedra, P.A. Zapata, M.N. Chaur, *Pharmaceutics* **2023**, 15.
- [26] T. Jamnongkan, O. Jaroensuk, A. Khankhuan, A. Laobuthee, N. Srisawat, A. Pangon, R. Mongkholrattanasit, P. Phuengphai, A. Wattanakornsiri, C.F. Huang, *Polymers (Basel)*. **2022**, 14, 1.
- [27] B. Xue, Z. Cheng, S. Yang, X. Sun, L. Xie, Q. Zheng, *Compos. Part B Eng.* **2021**, 207, 108556.
- [28] S. Mallakpour, N. Nouruzi, *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 6400.
- [29] R. Augustine, H.N. Malik, D.K. Singhal, A. Mukherjee, D. Malakar, N. Kalarikkal, S. Thomas, *J. Polym. Res.* **2014**, 21.
- [30] Q. Lv, D. Wu, H. Xie, S. Peng, Y. Chen, C. Xu, *RSC Adv.* **2016**, 6, 37721.
- [31] S. Mallakpour, N. Nouruzi, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2018**, 57, 46.
- [32] K. Elen, M. Murariu, R. Peeters, P. Dubois, J. Mullens, A. Hardy, M.K. Van Bael, *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 1422.
- [33] M. Bartnikowski, T.R. Dargaville, S. Ivanovski, D.W. Hutmacher, *Prog. Polym. Sci.*

- 2019**, 96, 1.
- [34] S. Mallakpour, A. Abdolmaleki, S.E. Moosavi, *Green Route for the Synthesis of Alanine-Based Poly(Amide-Imide) Nanocomposites Reinforced with the Modified ZnO by Poly(Vinyl Alcohol) as a Biocompatible Coupling Agent*, **2015**.
- [35] M. Paula, I. Diego, R. Dionisio, G. Vinhas, S. Alves, *Polimeros* **2019**, 29, 1.
- [36] A. W. COATS & J. P. REDFERN, *Nature* **1964**, 201, 68.
- [37] I. Keridou, L.J. Del Valle, L. Funk, P. Turon, L. Franco, J. Puiggali, *Molecules* **2019**, 24.
- [38] A.S. Hadj-Hamou, F. Metref, F. Yahiaoui, *Polym. Bull.* **2017**, 74, 3833.
- [39] D.M. a. V.. Alvarez, *Thermochim. Acta 4* **2020**, 689.
- [40] and L.T. X.-J. Wang, Z.H., M.-Y. Wei, T. Lu, D. dan Nong, J.-X. Zhao, X.-Y. Gao, *Thermochim. Acta 4* **2019**, 14, 672.
- [41] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1232.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux de recherche entrepris, dans le cadre de cette thèse de doctorat, ont porté sur la synthèse des NPs de ZnO par la méthode de précipitation chimique et sa modification de surface par PEG en utilisant l'agitation ultrasonique. La taille des cristallites était entre [18-28 nm] selon la température de calcination entre [100-400 °C].

La température de calcination influe largement sur la taille des nanoparticules, l'augmentation de la température de calcination a entraîné une diminution de la taille des cristaux, indiquant la stabilité des phases des nanoparticules ZnO.

Les nanocomposites binaire à base de PCL/ZnO et ternaires PCL/PLA/ZnO et nanocomposite binaire PCL/ZnO-PEG à différents taux de NPs de ZnO et ZnO-PEG ont été préparés via la méthode du mélange en solution en utilisant le Dichlorométhane DCM comme solvant.

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser Les NPs de ZnO ZnO-PEG et les nanocomposites ternaires et binaire.

L'interaction PCL-ZnO de type liaisons hydrogène n'ont pas été mis en évidence par FTIR en raison d'éventuelles effet écran de la couche de PEG et équilibre concurrent entre les groupes éther et carbonyle.

L'analyse DRX montre que la cristallinité des films polymérique diminue avec la diminution du taux de ZnO cette hypothèse est confirmé aussi par l'analyse DSC.

Les NPs de ZnO rend la matrice PCL isolante conductrice d'électricité.

Les images MEB révèlent une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère dues à la modification surface de ZnO par PEG.

L'incorporation des NPs ZnO-PEG dans la matrice PCL modifie la stabilité thermique du polymère.

L'étude cinétique indique l'effet catalytique des NPs de ZnO sur la décomposition thermique du PCL. Le calcul des énergies d'activation des nanocomposites sont inférieur aux celles du polymère pur.

Les essais de traction montrent que de grandes quantités de NPs de ZnO n'ont pas renforcé la matrice, mais ont introduit des défauts dans les nanocomposites et les nanoblends.

L'activité antibactérienne des NPs de ZnO, ZnO-PEG a été évaluée en observant leur activité basée sur la méthode des puits contre deux bactérie (Staphylococcus aureus, Escherichia Coli). Les NPs de ZnO et NPs de ZnO-PEG avaient une bonne activité antibactérienne.

Les NCs PCL/ZnO et PCL/ZnO-PEG possède une bonne activité antibactérienne contre quatre souches : Escherichia Coli, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa,

Klebsiella pneumoniae. Donc Les nanocomposites pourraient être applicables en tant que matériau avec une activité antimicrobienne dans les films alimentaires ou le biomédical.

Comme perspectives, les nanocomposites PCL/ZnO-PEG peuvent être utilisés dans des applications de thérapie photodynamique, où les nanoparticules de ZnO servent de photosensibilisateurs.

. Lorsqu'elles sont exposées à la lumière, ces nanoparticules peuvent produire des espèces réactives d'oxygène pour détruire sélectivement des cellules cancéreuses ou des agents pathogènes.

Les nanocomposites PCL/ZnO-PEG peuvent être utilisés pour fabriquer des films minces et des revêtements, notamment des revêtements antibuée, des revêtements solaires et des revêtements autonettoyants, grâce aux propriétés optiques et antibactériennes de ZnO.

En incorporant des nanocomposites PCL/ZnO-PEG dans des substrats flexibles, on peut créer des composants électroniques flexibles. Cela ouvre la voie à des applications telles que les écrans électroniques flexibles, les capteurs portables et les dispositifs électroniques souples.

Les nanocomposites PCL/ZnO-PEG peuvent être utilisés dans l'impression 3D pour créer des structures complexes avec des propriétés antimicrobiennes et mécaniques améliorées. Cela a des implications potentielles dans la fabrication personnalisée et la médecine régénérative.

Les nanocomposites PCL/ZnO-PEG peuvent être intégrés dans des textiles intelligents pour créer des vêtements et des textiles fonctionnels. Les propriétés antimicrobiennes de ZnO peuvent être utilisées pour produire des vêtements antibactériens, et les propriétés électriques de ZnO peuvent être exploitées pour des textiles électroniques.

En somme, les nanocomposites PCL/ZnO-PEG continuent d'évoluer et de s'étendre vers de nouvelles applications et de nouvelles avancées techniques. Les chercheurs explorent constamment de nouvelles utilisations et méthodes de fabrication pour ces matériaux, ce qui ouvre la voie à des innovations potentiellement révolutionnaires dans divers secteurs.

Annexes

ANNEXES

I. Fiche ASTM de NPs de ZnO

ZnO-JCPDS 01-076-0704

1. Name and formula

Reference code: 01-076-0704

ICSD name: Zinc Oxide

Empirical formula: OZn

Chemical formula: ZnO

2. Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63mc

Space group number: 186

a (Å): 3.2530

b (Å): 3.2530

c (Å): 5.2130

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 5.66

Volume of cell (10⁶ pm³): 47.77

Z: 2.00

RIR: 5.42

3. Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetallic

Annexes

Corrosion

Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

4. Comments

ICSD collection code: 034477

5. References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure: Schulz, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 32, 783, (1979)

6. Peak list

No	h	k	l	d [Å]	2θ (deg)	I (%)
1	1	0	0	2.81718	31.737	57.0
2	0	0	2	2.60650	34.379	41.5
3	1	0	1	2.47842	36.215	100.0
4	1	0	2	1.91322	47.484	21.2
5	1	1	0	1.62650	56.536	30.8
6	1	0	3	1.47896	62.777	26.5
7	2	0	0	1.40859	66.304	4.1
8	1	1	2	1.37988	67.868	22.0
9	2	0	1	1.35982	69.009	10.9
10	0	0	4	1.30325	72.465	1.6
11	2	0	2	1.23921	76.867	3.4
12	1	0	4	1.18282	81.270	1.6
13	2	0	3	1.09423	89.492	6.7

Annexes

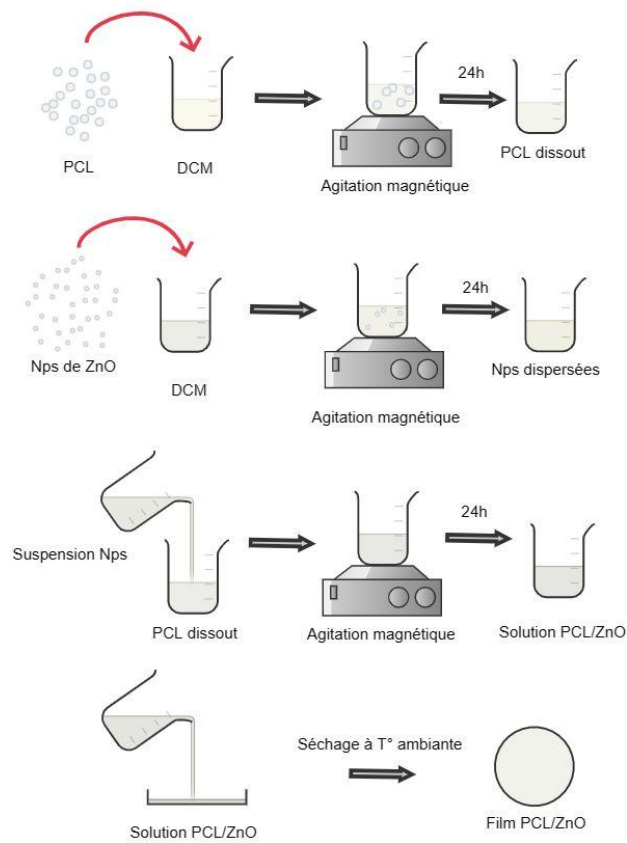
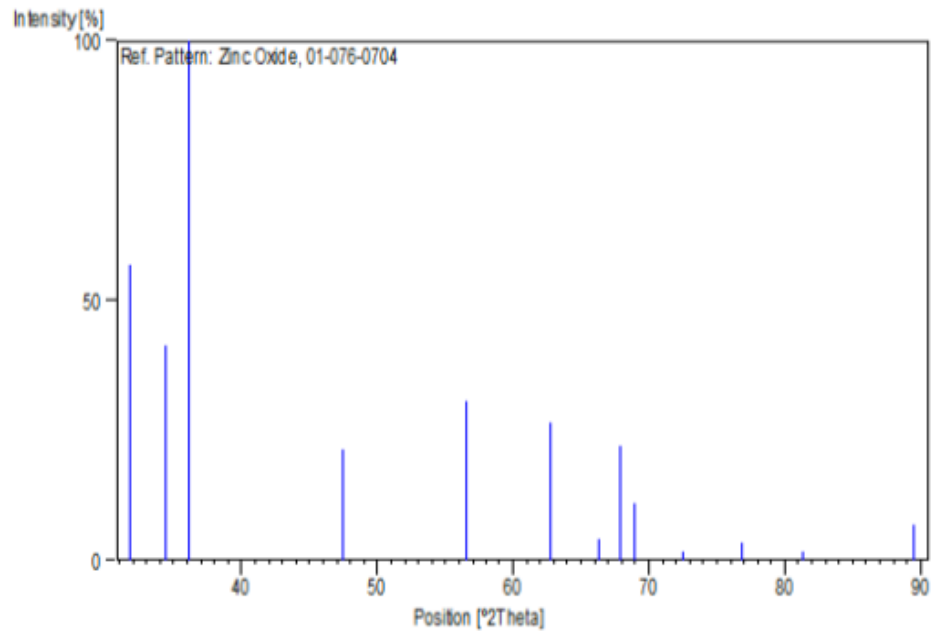


Figure I.1: Elaboration des films nanocomposites binaires PCL/ZnO

Annexes

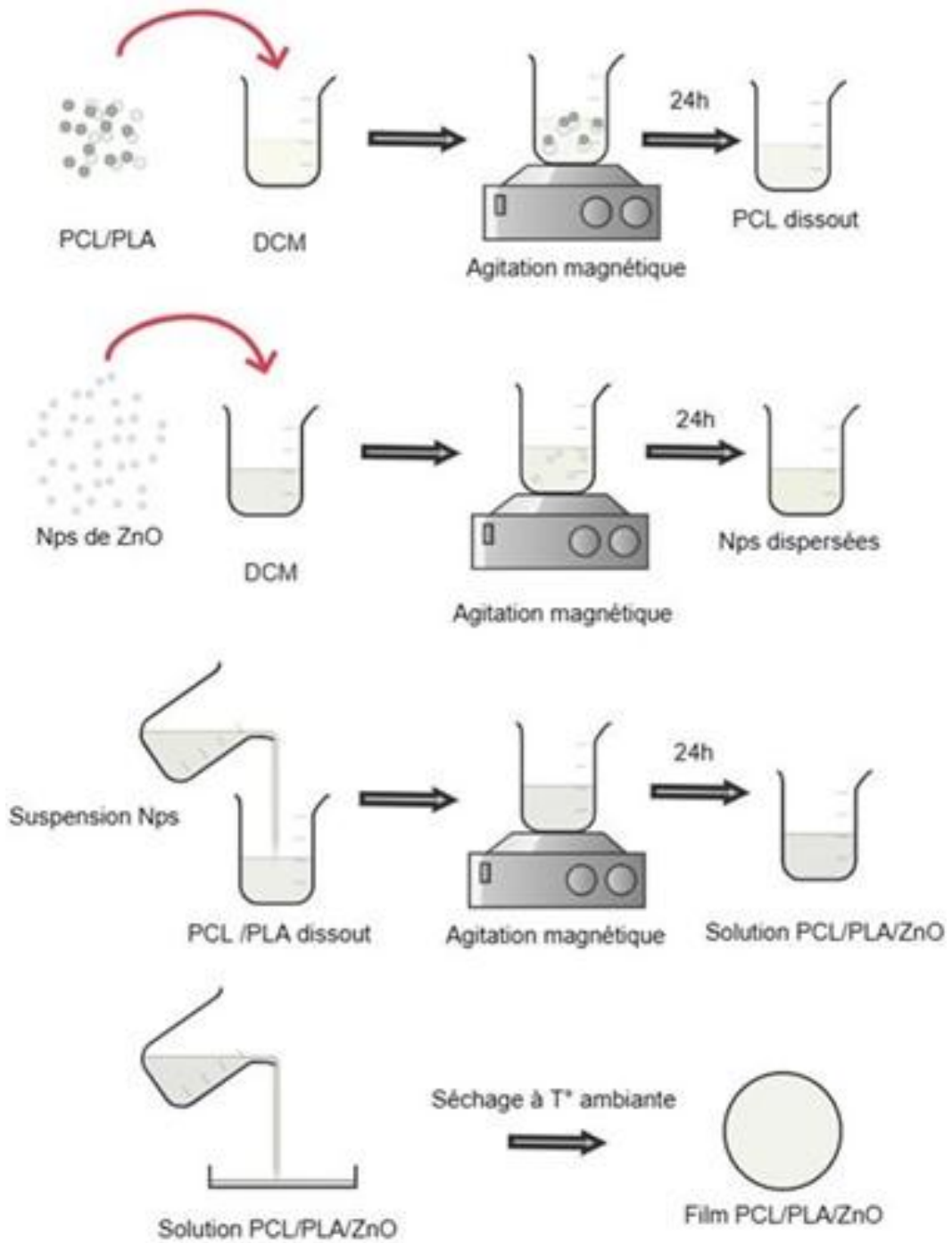


Figure I.2 : Elaboration des films nanocomposites ternaires PCL/PLA/ZnO

II. Les normes ISO

“ISO 14 851 : Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé”.

“ISO 14 852 (Test de Sturm) : Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré”.

“ISO 14 853 : Plastiques - Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par détermination de la production de biogaz”.

La norme ISO 20743 :

La norme ISO 20743, couramment employée dans le monde industriel, est destinée à évaluer la capacité antimicrobienne de textiles ayant reçu un traitement visant à lutter contre les microorganismes. Cette norme est appropriée à l'étude de toutes formes de textiles (tissus, rembourrages, fils, non-tissés, etc...). Elles permettent d'effectuer une évaluation qualitative ou quantitative de l'effet antibactérien suivant le protocole, la nature des matériaux testés et les souches choisies.

Norme	ISO 20743 : 2007
Type de test	Quantitatif
Méthodes applicables	Absorption* (quantitatif) Transfert** (quantitatif)
Souches bactériennes	<i>Klebsiella pneumoniae</i> <i>Staphylococcus aureus</i>
Conditions d'incubation	18 à 24 heures à $37 \pm 2^\circ\text{C}$
Méthodes de mesurage	Dénombrement Luminescence

III. Milieu Luria-Bertani

Ce qui suit est une méthode commune pour la préparation de 1 litre de LB :

Préparer les ingrédients suivants :

- 10 g de peptone
- 5 g d'extrait de levures
- 10 g de Na Cl

Annexes

Le protocole expérimental consiste à verser le tout dans ~800 ml d'eau distillée ou déminéralisée ensuite ajouter de manière précise avec une éprouvette graduée de l'eau distillée pour atteindre un total de 1 litre enfin autoclaver à 121 °C pendant 15 min.

Après refroidissement, agiter le flacon pour s'assurer du mélange et le milieu LB est prêt à l'emploi.